

161



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TESIS

IMPLEMENTACION DEL METODO DE MONTE CARLO PARA EL MODELAMIENTO DE LA DISTRIBUCION DE PESOS MOLECULARES EN PROCESOS DE POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE: INGENIERO QUIMICO PRESENTA: JHONATAN PALLARES DIAZ

ASESOR DEL TEMA: DR. EDUARDO VIVALDO LIMA



MEXICO, D.F.,



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA

2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Jurado asignado

Presidente

**Prof. Carlos Guzmán de las Casas.**

Vocal

**Prof. Rafael Herrera Nájera.**

Secretario

**Prof. Eduardo Vivaldo Lima**

1er Suplente

**Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado**

2do Suplente

**Prof. Minerva Estela Téllez Ortiz**

Desarrollado en

*Edificio de Ingeniería Química, 1er Piso, L-213. Conjunto E. Facultad de Química,  
Ciudad Universitaria.*

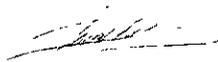
Asesor



---

**Dr. Eduardo Vivaldo Lima**

Sustentante



---

**Jhonatan Pallares Diaz.**

A mi madre, por ser una mujer maravillosa, por haberme dado la oportunidad de vivir, por su comprensión y sobre todo por la dicha enorme de ser tu hijo

A mi padre, por su apoyo, cariño y por haberme dado la tarea de ser alguien importante en la vida

A Pilar por su amor, y por ser la principal razón que me impulsa a seguir adelante

A mi hermana y su familia por haber creído en mi esfuerzo y por motivarme para seguir adelante.

A mi abuelita por su ternura y cariño otorgados

A mis tíos y primos que han creído e impulsado mi desarrollo profesional

A todos mis valiosos amigos por brindarme su amistad y apoyo en los buenos y malos momentos

A mis profesores por sus valiosas enseñanzas

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, por la beca recibida como parte del proyecto de instalación I-30027 A, cuyo responsable fue el Dr. Eduardo Vivaldo Lima

Y en especial al Dr. Eduardo Vivaldo Lima por la asesoría y apoyo brindados

# Índice

Páginas

## Capítulo 1. Introducción.

1 1 Preambulo	1
1 2 Objetivos	3

## Capítulo 2. Marco teórico.

2 Generalidades	5
2 1 Fuerzas de atracción intermoleculares en macromoléculas	5
2 2 Peso molecular.	6
2 3 Grado de polimerización de macromoléculas.	7
2 4 Distribución de pesos moleculares	10
2 5 Mecanismos de polimerización y cinética	12
2 5 1 Polimerización por pasos	13
2 5 1.1 Polimerización lineal	13
2.5 1 2 Polimerización no lineal	19
2.5 1 3 Efectos del entrecruzamiento.	21
2 5 2 Polimerización de crecimiento en cadena	22
2 5 2 1 Polimerización por radicales libres.	23
2 5.2.2 Cinética de la polimerización lineal.	26
2 6 Métodos matemáticos	35
2 6 1 Modelos matemáticos	35
2 6.2 Números aleatorios	36
2 6 3 Método de Monte Carlo	39

## Capítulo 3. Casos de aplicación.

3 1 Polimerización lineal con probabilidades fijas.	40
3 1 1 Planteamiento	40
3 1 2 Algoritmo	40

3 1 3	Análisis de resultados	43
3 2	Polimerización lineal por radicales libres con probabilidades variables	47
3 2 1	Adaptación del algoritmo de probabilidades fijas	47
3.2.1.1	Planteamiento	47
3 2.1 2	Diagrama de flujo	54
3 2.1 3	Análisis de resultados	55
3 2 2	Análisis del efecto de la longitud máxima de cadena	63
3 2.3	Incorporación de probabilidad de no reacción	66
3 2 4	Considerando rapidez de iniciación	72
3 2 5	Considerando una relación del peso molecular en la rapidez de no reacción	76
3 2 6	Simulación por Monte Carlo de la cinética y distribución de tamaños de cadena en una polimerización por radicales libres usando el algoritmo Lu, Zang y Yang	82
3 2 6 1	Principios para la simulación estocástica exacta de sistemas químicos reaccionantes.	82
3 2.6 2	Descripción del proceso de simulación	85
3 2 6.3	Diagrama de programación.	89
3.2 6 4	Programa en FORTRAN	90
3 2 6.5	Resultados	94
3 2.6 6	Análisis de resultados	97
<b>Capítulo 4. Conclusiones generales y recomendaciones.</b>		<b>113</b>
<b>Bibliografía.</b>		<b>118</b>

## Nomenclatura.

- $[A]$  = Concentración de los grupos A
- $[A]_0$  = Concentración inicial de los grupos A
- $\bar{DP}_n$  = Grado de polimerización
- $dnc$  = Distribución de pesos moleculares en número por Monte Carlo
- $dncw$  = Distribución de pesos moleculares en peso por Monte Carlo
- $E_n$  = Estados de sistemas reales.
- $I$  = Iniciador
- $K$  = Constante cinética de reacción
- $K_{fm}$  = Constante cinética de reacción de transferencia.
- $K_i$  = Constante cinética de reacción de iniciación
- $K_p$  = Constante cinética de reacción de propagación
- $K_{td}$  = Constante cinética de reacción de terminación por desproporción
- $K_{tc}$  = Constante cinética de reacción de terminación por combinación
- $k_{im}$  = Constante cinética de reacción microscópica.
- $M$  = Molécula monomérica.
- $M_i$  = Peso molecular de la especie i
- $M_n^*$  = Polímero vivo.
- $\bar{M}_n$  = Promedio en número del peso molecular.
- $\bar{M}_v$  = Promedio viscosimétrico del peso molecular.
- $\bar{M}_w$  = Promedio en peso del peso molecular
- $\bar{M}_z$  = Promedio Z del peso molecular
- $N_A$  = Moles de A
- $N_{A_0}$  = Moles iniciales de A
- $N_i$  = Moles de las moléculas con peso molecular  $M_i$
- $N(0)$  = Número de unidades monoméricas presentadas inicialmente.
- $N(r)$  = Distribución en número de cadenas
- $N(t)$  = Número de unidades monoméricas presentadas al tiempo t.
- $n(k)$  = Distribución analítica de pesos moleculares en número.

$P$	Conversion
$P_n$	Polmero muerto
$P_v$	Probabilidad de reacción $v$
$PNR$	Probabilidad de no-reacción
$[P]$	= Concentración total del polímero y monomero
$[P_m]$	= Concentración de las moléculas de polímero con longitud de cadena $m$
$P(t)$	= Número de unidades poliméricas presentadas al tiempo $t$
$\overline{PDI}$	= Índice de polidispersidad
$\overline{P_n}$	= Promedio de longitud de cadena en número.
$\overline{P_w}$	= Promedio de longitud de cadena en peso
$P_r^*$	= Molécula polimérica activa
$p_n$	= Probabilidades de transición
$p_P$	= Probabilidades de propagación
$p_T$	= Probabilidades de terminación
$r$	= Unidades monoméricas.
$R_n^*$	= Especies reactivas
$R_i$	= Rapidez de iniciación
$R_p$	= Rapidez de propagación.
$R_t$	= Rapidez de terminación.
$R_\mu$	= Reacciones químicas
$R_v$	= Rapidez de reacción $v$
$T$	= Tiempo.
$V$	= Volumen
$X$	= Número aleatorio
$w_i$	= fracción en peso de las moléculas de la especie $i$
$W(r)$	= Distribución en peso de tamaño de cadenas.
$W_t$	= peso total del polímero
$w(k)$	= Distribución analítica de pesos moleculares en peso
$X$	= Monómero
$X_i$	= Moléculas de diversas especies químicas

$N_i$	numero de moléculas de la especie i
$N_m$	número de moléculas de la especie m
$\bar{N}$	Grado de polimerización
$\mu$	Tipos de reacción
$\tau$	Intervalos de reacción

# Capítulo 1. Introducción

## 1.1 Preámbulo.

La producción mundial de productos poliméricos se estima que es aproximadamente  $100 \times 10^6$  ton./año y sigue en aumento, a pesar de las críticas hechas por las agencias ambientalistas. El manejo de desechos en la producción polimérica, se ha convertido en un asunto urgente para las industrias de transformación, dando como resultado varias áreas de investigación y desarrollo enfocadas al reuso, reciclaje y degradación del material polimérico. Por esta causa los principios de ingeniería en reacciones de polimerización jugarán sin duda un papel importante en la solución de algunos de estos problemas<sup>1</sup>.

En un principio, la producción polimérica se especializaba en materiales producidos por lotes, a pequeña escala. Estos procesos, aunque respaldados por los principios de las reacciones químicas, incorpora pocos elementos de la química polimérica, de la cinética química y de las técnicas de caracterización de polímeros. Esto ha cambiado dramáticamente en las últimas 3 décadas, como lo evidencia el crecimiento del campo de las reacciones poliméricas. Algunos parámetros de proceso como la distribución de tiempos de residencia, el micro mezclado, etc, cuya influencia en la productividad, reactividad y selectividad de reacciones con moléculas pequeñas, han sido estudiados por mucho tiempo, parecen tener un efecto mas marcado en los reactores de polimerización. Dichos parámetros son importantes en el control de las propiedades de los materiales.

El desarrollo de polímeros especializados o los llamados plásticos de ingeniería, ha crecido rápidamente. Estos materiales son utilizados en la industria de las telecomunicaciones, electrodomésticos, construcción e incluso más recientemente en la ciencia médica. La figura 1 muestra algunas aplicaciones.

Desde 1980, el modelamiento de los reactores de polimerización se ha hecho mas sistemático. Este interés se ha enfocado hacia la predicción de propiedades poliméricas como la composición química, las distribuciones de pesos moleculares, longitudes de

cadena, densidad de entrecruzamiento, distribución de tamaños de partícula, morfología de partículas, etc. Para desarrollar modelos con poder predictivo se debe de tomar en cuenta la química y la física de todos los procesos microscópicos que ocurren en los procesos de polimerización. Se requieren las propiedades físicas y termodinámicas de las especies involucradas en las distintas fases de la reacción, para poder calcular cuantitativamente las concentraciones de los reactivos durante la polimerización. También se necesitan valores confiables de las constantes cinéticas (factores de frecuencia y energías de activación).<sup>1</sup>

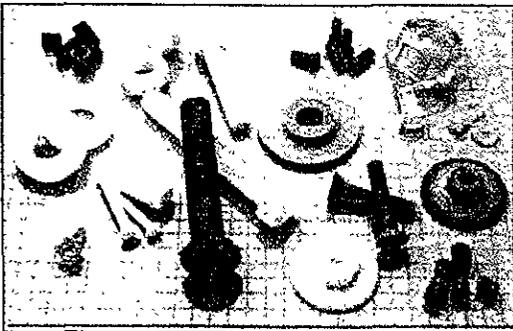
**Figura 1.** *Plásticos de ingeniería a)plástico flexible, b)plástico rígido y c) diversos tipos de plásticos.*



a)



b)



c)

En suma, un adecuado conocimiento y estudio de las propiedades de los polímeros y de la polimerización en sí misma, ayudarán a mejorar y avanzar en la formulación de nuevas tecnologías y en la definición de mejores condiciones de proceso.

## 1.2 Objetivos.

Los objetivos planteados al principio de este trabajo de investigación fueron los siguientes:

1. Realizar un simulador para una polimerización sencilla, usando el método de Monte Carlo. El caso más sencillo es una polimerización lineal por radicales libres con probabilidades fijas. *El alcance era simplemente reproducir adecuadamente la distribución de pesos moleculares (reportado en la literatura) por soluciones analíticas y de Monte Carlo), verificando así la veracidad de los resultados obtenidos con una simulación basada en el método de Monte Carlo.*
2. Realizar un simulador para una polimerización convencional por radicales libres. *Al igual que en el caso anterior también se pretende realizar la simulación de una polimerización por radicales libres, pero a diferencia del primer caso, las probabilidades serán calculadas resolviendo las ecuaciones diferenciales de rapidez, características de la polimerización.*
3. Establecer las bases para un estudio posterior de la simulación de la copolimerización no lineal con entrecruzamiento por radicales libres, haciendo uso del método de Monte Carlo.

### **Resumen:**

Siguiendo la manera en que fueron postulados los objetivos de este trabajo de tesis, este se dividió principalmente en tres partes

La primera parte comprendió la realización de un simulador para el caso más simple de polimerización. Esto tenía el fin de verificar la adecuada implementación del método de Monte Carlo, recopilar la información bibliográfica existente sobre el tema y determinar los pasos a realizar en las siguientes dos secciones del trabajo

La siguiente sección comprende principalmente la realización de un simulador, con la diferencia de que en esta ocasión se resolverían ecuaciones diferenciales cinéticas simultáneamente a la resolución del método estadístico de Monte Carlo. Para lograr reproducir los valores obtenidos analíticamente por medio de nuestro simulador, se realizaron diversas modificaciones, inclusive se propuso un algoritmo diferente al utilizado inicialmente.

Finalmente, a manera de conclusiones se establecieron los criterios adecuados para un trabajo futuro, basándose en los resultados obtenidos en éste, con la finalidad de reproducir el comportamiento de las reacciones que presentan entrecruzamiento

## Capítulo 2. Marco Teórico

### 2. Generalidades.

#### 2.1. Fuerzas de atracción intermoleculares en macromoléculas<sup>1</sup>.

Las propiedades inusuales de las macromoléculas son sin duda debidas a sus fuerzas de enlace, que son únicas para cada sistema polimérico, pero se deben además a las fuerzas, intermoleculares e intramoleculares. El comportamiento de un polímero en agregación resulta principalmente de su gran tamaño y de su estructura de cadena flexible. Estos dos factores resultan en un gran fuerza de atracción entre las moléculas individuales, además de un alto grado de interacción física.

La magnitud de estas interacciones moleculares depende por lo menos de tres factores fundamentales que son los siguientes:

---

1 Naturaleza de las fuerzas intermoleculares de unión secundarias

2 Arquitectura molecular

Peso Molecular

Factores Estéricos

Entrecruzamiento

3 Empacamiento molecular

Conformación

Morfología y orden

---

Para efectos de este sencillo análisis nos enfocaremos a discutir específicamente el  
Peso Molecular:

## 2.2 Peso Molecular<sup>1</sup>.

Es la propiedad más importante de cualquier sistema polimérico. Los polímeros muestran propiedades únicas debido a sus altos pesos moleculares. Considerando las parafinas normales, dado que su densidad para todos los miembros de la serie son idénticas, un componente de un mayor peso molecular tendrá una mayor área en comparación con la superficie que ocupa que uno de menor peso molecular. Si se asume que la intensidad de la fuerza residual por unidad de longitud para la serie es la misma, entonces las macromoléculas tendrán una fuerza total mas grande que las moléculas que las rodean.

La intensidad de la fuerzas de atracción que se ejerce sobre otras moléculas, es mas grande para una molécula de mayor tamaño. Si ambos tipos de moléculas, (grandes y chicas) están en medio liquido, ambas tendrán una tendencia a volatilizarse debido a su energía translacional. Pero para dejar el liquido y entrar al vapor, deben imponerse fuerzas de atracción intermoleculares asociadas con ellas. La tendencia de escape de las macromoléculas es menor, la presión de vapor también es menor, y a presión constante el punto normal de ebullición es mas alto. Por ejemplo, el pentano normal, hierve a 36°C cuando el octano  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$  hierve a 288°C. Por otro lado, el heptacontano,  $\text{C}_{70}\text{H}_{142}$ , con un peso molecular de 982, se descompone antes de llegar al punto de ebullición. Las energías de unión involucradas en las valencias primarias que mantienen juntos a los átomos de las moléculas son del orden de 50 a 200 kcal/gramo mol, y las fuerzas secundarias son mucho más débiles, variando de 0.5/ 10 kcal. Pero cuando las moléculas son lo suficientemente grandes y tienen suficiente superficie, las fuerzas secundarias de interacción entre ellas, pueden llegar a un punto en el que sean mayores a las fuerzas primarias, manteniendo dos átomos de las moléculas juntos. Cuando éste sea el caso, las uniones de las valencias primarias se romperán antes de que las moléculas puedan ser separadas en contra de la fuerza de unión y se presente descomposición térmica.

En general, como cualquier serie homóloga ascendente, las propiedades que pueden ser lógicamente atribuidas a las fuerzas moleculares de atracción deberían incrementarse.

Ahora, las moléculas de cualquier especie, en particular de un polímero grande a varios grados de polimerización, son miembros de series homólogas como lo son las parafinas.

Las propiedades poliméricas que variarán con el grado de polimerización son las temperaturas de transición vítrea y de fusión, las viscosidades de ambas fases y las fuerzas de impacto y tensión

### 2.3 Grado de polimerización de macromoléculas<sup>1</sup>.

El tamaño de una sola molécula puede ser expresado en términos de su peso molecular o su grado de polimerización. El *grado de polimerización* de la molécula de un polímero es determinado por el número de unidades estructurales requeridas para formarla. En sistemas bifuncionales, el número de unidades repetidas es igual al grado de polimerización. Así en sistemas bi-bifuncionales, es dos veces el número de unidades repetidas. El peso molecular es simplemente determinado por el peso molecular de la unidad repetida y el número de esas unidades en la cadena polimérica.

Durante el proceso de síntesis, las moléculas poliméricas son sujetas a varias series de eventos aleatorios, como es el hecho de que no todas crecen al mismo tamaño. Sin embargo, siempre hay una distribución de tamaños. Bajo ciertas condiciones, la distribución puede ser muy estrecha, y bajo otras puede ser muy amplia. Los biopolímeros son generalmente del mismo tamaño. En un sistema donde hay una distribución de tamaños, es necesario expresar el peso característico molecular o el grado de polimerización como un valor promedio. El grado de polimerización promedio se define y mide como el número total de unidades monoméricas que se convirtieron en polímero dividido entre el número total de moléculas poliméricas. Este es un número promedio y el grado promedio de polimerización es representado por  $DP_n$  ó  $X_n$ . Matemáticamente es expresado por

$$X_n = \frac{N(0) - N(t)}{P(t)} \quad (1)$$

Donde  $N(0)$  = número de unidades monoméricas presentadas inicialmente.

$N(t)$  = número de unidades monoméricas presentadas al tiempo  $t$ .

$P(t)$  = número de moléculas poliméricas presentadas al tiempo  $t$

Generalmente se definen cuatro promedios de peso molecular

$$\text{Promedio en numero} = \overline{Mn} = \frac{\sum NiMi}{\sum Ni} = \frac{1}{\sum \frac{wi}{Mi}} \quad (2)$$

$$\text{Promedio en peso} = \overline{Mw} = \frac{\sum WiMi}{\sum Wi} = \frac{\sum NiMi^2}{\sum NiMi} = \sum wiMi \quad (3)$$

$$\text{Promedio Z} = \overline{Mz} = \frac{\sum WiMi^2}{\sum WiMi} = \frac{\sum NiMi^3}{\sum NiMi^2} = \sum wiMi^2 \quad (4)$$

$$\text{Promedio viscosimétrico} = Mv = \left( \frac{\sum NiMi^{1+a}}{\sum NiMi} \right)^{1/a} = \left( \sum wiMi^a \right)^{1/a} \quad (5)$$

Donde  $a$  = constante entre 0.5 y  $\leq 1.0$

$M_i$  = peso molecular de la especie  $i$

$N_i$  = moles de las moléculas con peso molecular  $M_i$

$w_i$  = fracción en peso de las moléculas de la especie  $i$

La fracción en peso se calcula de la siguiente manera:

$$w_i = \frac{NiMi}{W_i} = \frac{Wi}{W_i} \quad (6)$$

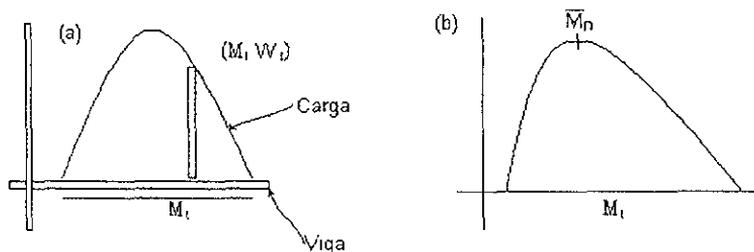
Donde  $W_i$  = peso total del polímero

El promedio obtenido depende del aparato analítico utilizado en su determinación. Los promedios en número, peso y z pueden ser determinados directamente de experimentos. El promedio viscosimétrico se determina a partir de una técnica empírica utilizando estándares de calibración en la medición de viscosidades en soluciones diluidas.

La manera en que estos promedios pueden relacionarse con las propiedades de los polímeros se discutirá más adelante. El promedio en número corresponde a nuestro concepto usual de promedio. El significado de  $\bar{M}_w$  es más abstracto, pero algún acercamiento a su naturaleza se puede dar comparándolo con alguna situación física análoga.

Si consideramos un viga voladiza que es cargada como se ilustra en la figura 2-a, en una placa de acero, la forma de la placa y la distribución del peso de la viga simula la distribución de pesos moleculares. Si designamos una distancia del punto fulcro y hacemos un balance de momentos dividiendo el plato en muchas rebanadas verticales, cada rebanada  $W_i$ , y siendo  $M_i$  la distancia desde el punto cero, obtenemos como resultado el momento  $\sum W_i M_i / \sum W$  que es exactamente igual a  $\bar{M}_w$ .

Figura 2. Analogía de la distribución del peso molecular



La figura 2-b muestra una curva de distribución de pesos moleculares, donde se grafica  $W_i$  contra  $M_i$ . Se puede demostrar para varios compuestos y para un gran número de sistemas que el pico de distribución de la curva casi corresponde con  $\bar{M}_n$ . De las ecuaciones 2 a la 5 afirmamos que se dan las siguientes condiciones  $\bar{M}_n \cdot \bar{M}_v \cdot \bar{M}_w \cdot \bar{M}_z$

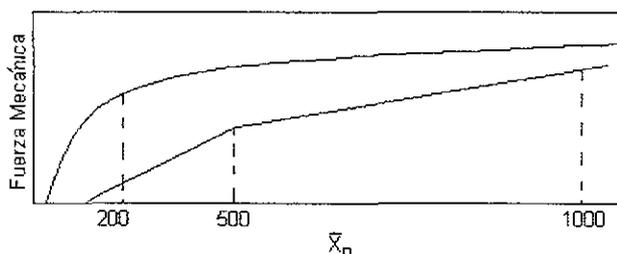
Las relaciones de  $\overline{M}_z / \overline{M}_n$  y  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  se utilizan a menudo para indicar la amplitud de la distribución. Para muchos sistemas lineales  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  es aproximadamente igual a 2. Para sistemas de tamaños homogéneos  $\overline{M}_n = \overline{M}_v = \overline{M}_w = \overline{M}_z$ . En sistemas no lineales (entrecruzados) grandes el rango  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$  puede llegar a ser de 20 a 50 e incluso mayor.

## 2.4 Distribuciones de pesos moleculares<sup>1</sup>.

Como se indicó anteriormente, la mayoría de los sistemas poliméricos se caracteriza por una distribución de pesos moleculares. Esta distribución tiene un efecto importante en el comportamiento mecánico del polímero. Por ejemplo, es bien conocido que con la mayoría de elastómeros una distribución angosta significa propiedades mecánicas superiores pero relativamente pobres en las propiedades de proceso.

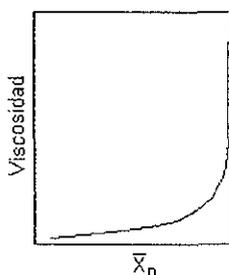
Una pregunta lógica sería ¿Qué tan grande debe ser el peso molecular, para que el polímero sea una molécula gigante?. Si uno gráfica el grado de polimerización de un polímero contra una propiedad, dependiendo de sus fuerzas intermoleculares de atracción, casi siempre se observa una situación donde la propiedad cambia rápidamente con el incremento del grado de polimerización, hasta que se alcanza un punto crítico. En este punto el cambio relativo de la propiedad decrece substancialmente. Este punto crítico es tomado como el inicio del comportamiento de macromoléculas. Para muchas propiedades importantes, el cambio ocurre como se muestra en la figura 3. El punto crítico difiere de acuerdo con las fuerzas de unión intermoleculares que prevalecen en el polímero. Para polímeros con fuerzas intermoleculares fuertes, es mas bajo y el grado de polimerización es del orden de 200. Para polihidrocarburos, donde la unión es más débil, los grados de polimerización son del orden de 500. Para la mayoría de los polímeros el umbral del comportamiento de polímeros grandes fluctúa entre estos dos valores.

Figura 3 Valorización de la fuerza mecánica con el grado de polimerización



Otra manifestación interesante del efecto del tamaño molecular se puede observar en las viscosidades de solución o de polímero fundido. En este caso, el rango de aumento en la propiedad por dependencia de tamaño, que es la viscosidad, es bajo, de hecho, abajo del punto crítico. Pero como se muestra en la siguiente figura la viscosidad aumenta rápidamente pasando el punto crítico. Este comportamiento es debido a que abajo del punto crítico, las moléculas del polímero son libres de fluir como una entidad simple, pero a grandes tamaños las moléculas comienzan a juntarse, haciendo que el tamaño de las unidades del fluido hidrodinámico crezca significativamente.

Figura 4 Variación de la viscosidad con el grado de polimerización



Es también interesante considerar cuál puede constituir un límite superior del peso molecular. Eventualmente, hasta con los polímeros lineales, el peso molecular se puede hacer tan alto que los polímeros no se pueden disolver mecánicamente, o hacerlos fluir en estado fundido. Esta intractabilidad aparece en pesos moleculares por encima de  $10^7$ .

Así el rango de peso molecular utilizable para la mayoría de los polímeros lineales es del orden de  $10^4$  a  $10^7$

## 2.5 Mecanismos de polimerización y cinética<sup>2</sup>.

La polimerización puede ser clasificada en *polimerización por pasos* o *polimerización en cadena*. Hay que hacer notar que esta es una clasificación de mecanismos, y no de estructura de la unidad repetitiva, dado que muchos polímeros pueden ser sintetizados ya sea por polimerización por pasos, o por polimerización en cadena

Generalmente, sin embargo, las propiedades físicas pueden diferir significativamente dependiendo del mecanismo de polimerización, y esto se debe muchas veces a las diferencias entre masas molares. Por ejemplo, los polímeros sintetizados por polimerización en cadena tienen un peso molecular mucho más alto

Estos dos tipos de reacción difieren básicamente en términos del tiempo de los eventos de reacción. El tamaño de las moléculas del polímero aumenta en un tiempo relativamente corto en comparación con el tiempo que se necesita para el crecimiento de una polimerización por pasos. En la polimerización por pasos, las reacciones que unen a los monómeros, oligómeros y polímeros involucran el mismo mecanismo de reacción, y cualquiera de las dos especies poliméricas (monómero, oligómero o polímero) pueden ser unidas. El crecimiento de las cadenas poliméricas avanza gradualmente de monómero a dímero, de dímero a trímero, de trímero a tetrámero, etc., hasta que un polímero largo se forma con una mayor conversión de monómero. Las cadenas poliméricas continúan creciendo por ambos extremos de la cadena a lo largo de la polimerización, por tanto, tanto el tiempo de vida de las cadenas como el tiempo de polimerización son usualmente del orden de horas.

Por otra parte, en la polimerización por crecimiento en cadena, las moléculas poliméricas generalmente crecen a todo su tamaño en un tiempo mucho menor que el requerido para una alta conversión de monómero a polímero.

El tiempo del crecimiento de un polímero puede ser menor que unos cuantos segundos en una polimerización por radicales libres, que es un ejemplo típico de la polimerización en cadena, mientras que el tiempo necesario para obtener una alta conversión de monómero a polímero puede ser de horas. El crecimiento en cadena requiere de un centro activo, el cual puede ser un radical libre, un catión o un anión. Una vez que se cuenta con un centro activo, las cadenas poliméricas crecen rápidamente y cuando la cadena creciente es desactivada por una reacción de terminación, la cadena del polímero se muere y ya no toma parte como un reactante. En la polimerización por radicales libres, sin embargo, los llamados polímeros muertos no siempre mueren totalmente y puede reaccionar con los radicales libres. Los centros activos pueden reiniciar el crecimiento de muchas cadenas poliméricas.

## 2.5.1 Polimerización por pasos

### 2.5.1.1 Polimerización lineal<sup>2</sup>.

La figura 5 muestra algunas cadenas representativas de polímeros lineales producidos comercialmente por polimerización por pasos. En esta polimerización hay generalmente un tipo de reacciones químicas con uniones entre moléculas de todos los tamaños. Algunas reacciones usuales son las esterificaciones, amidaciones, formación de uretanos y sustitución aromática. La reacción de crecimiento por pasos puede ser representada por la reacción general:

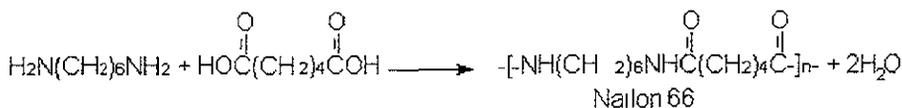


$m$  y  $n$  = longitudes de cadena

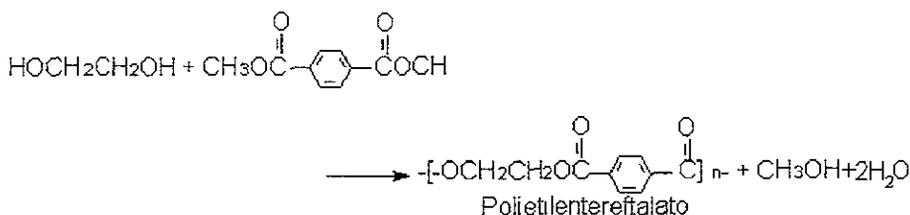
mer = cadena polimérica

Figura 5 Polímeros lineales producidos via polimerización por crecimiento en etapas

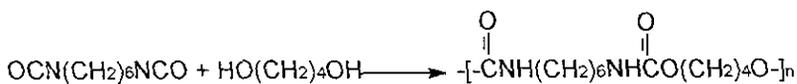
Poliámidas



Poliésteres

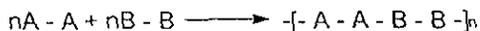


Poliuretanos



El estudio cinético de estas reacciones sería extremadamente difícil si la constante de acoplamiento de reacción dependiera directamente del tamaño de ambas especies. Afortunadamente, varios estudios cinéticos muestran que esta constante es efectivamente independiente del largo de la cadena excepto quizás para los oligómeros. Esto regularmente se refiere a el concepto de reactividad igual para los mismos grupos funcionales.

Consideremos el siguiente ejemplo de polimerización por crecimiento en etapas



En el caso de poliesterificación de un diol y de un diácido, **A** puede ser un grupo oxhidrilo y **B** puede ser un grupo carboxilo, aunque el bajo peso molecular de los condensados no se muestra.

Se necesita casi una equivalencia exacta de los grupos funcionales para obtener polímeros de alta masa molecular. Sin embargo, si se utilizan condiciones no estequiométricas; se logra controlar el alto peso molecular. En el caso de estequiometría exacta los dos grupos funcionales son iguales,  $[A] = [B]$ , y la rapidez de reacción o la rapidez de desaparición de grupos funcionales está dado por.

$$-\frac{1}{V} \frac{d(V[A])}{dt} = K[A]^2 \quad (7)$$

excepto para la polimerización auto-catalizada, en la cual la rapidez de reacción es de tercer orden con respecto al monómero. Ignorando el cambio del volumen durante la polimerización, la integración de la ecuación (7) resulta en:

$$\bar{P}_N = \frac{1}{1-p} = 1 + K[A]_0 t \quad (8)$$

donde  $[A]_0$  es la concentración inicial de los grupos A (al tiempo  $t = 0$ ), y  $p$  es la conversión de los grupos funcionales, que se define como .

$$p = \frac{(N_{A_0} - N_A)}{N_{A_0}} \quad (9)$$

donde  $N_{A_0}$  y  $N_A$  son las moles totales de A al tiempo  $t = 0$  y al tiempo  $t = t$ , respectivamente. La ecuación (8) ha sido validada con estudios cinéticos. Con esta ecuación de rapidez se representa tanto a los monómeros, como a los oligómeros y polímeros.

$P_n$  es simplemente el número total de todas las moléculas monoméricas iniciales divididas entre el número total de moléculas al tiempo  $t$ .

$$P_n = \frac{N_{A_0}}{N_A} = \frac{1}{1-p} \quad (10)$$

La ecuación (10) muestra que se requieren altas conversiones para poder obtener cadenas largas. Por ejemplo, un  $\overline{Pn} = 100$  requiere una conversión del 99%. Esta ecuación es válida solo en caso de reacción estequiométrica.

Si se presenta un ligero exceso de uno de los monómeros bifuncionales, todas las cadenas terminarán eventualmente en el grupo presente en exceso. Cuando  $N_{A_0} < N_{B_0}$ , la relación estequiométrica  $\alpha$  está dada por  $\alpha = N_{A_0} / N_{B_0}$ . El número de unidades monoméricas iniciales está dado por  $(N_{A_0} + N_{B_0}) / 2 = N_{A_0} (1 + 1/\alpha) / 2$ .

Ahora consideremos la situación de la conversión  $p$  ( $p$  es usualmente definida con respecto al reactivo limitante, por lo que en este caso  $p$  se define para el grupo A). Dado que cada extremo de la cadena es un grupo funcional sin reaccionar, el número total de grupos es  $[N_{A_0}(1-p) + N_{B_0}(1-\alpha p)]$ . Cada molécula posee dos grupos terminales, por lo que el número total de moléculas del polímero más monómero es  $[N_{A_0}(1-p) + N_{B_0}(1-\alpha p)] / 2$ . Por lo tanto la ecuación (10) se modifica para quedar como

$$P_n = \frac{N_{A_0}(1+1/\alpha)^2}{\{N_{A_0}(1-p) + N_{B_0}(1-\alpha p)\}} = \frac{1+\alpha}{1+\alpha-2\alpha p} \quad (11)$$

Si la conversión  $p$  se aproxima a la unidad,  $P_n$  se aproxima a  $(1+\alpha)/(1-\alpha)$ . De esta manera si  $\alpha = 0.99$ , la máxima longitud de cadena promedio es solamente 199. Este ejemplo ilustra la importancia de precisar el control de la relación estequiométrica para obtener la longitud de la cadena deseada.

En general, para producir polímero de alto peso molecular por polimerización por pasos, el sistema debe satisfacer los siguientes requerimientos:

- 1) Control exacto de la relación estequiométrica de los grupos funcionales
- 2) Ausencia de reacciones laterales
- 3) Disponibilidad de monómero puro
- 4) Un alto grado de polimerización (alta conversión)
- 5) Una tendencia pequeña hacia las reacciones cíclicas

Dado que el polímero de alto peso molecular no se produce hasta que se da la conversión del monómero en casi en su totalidad, la viscosidad es relativamente baja a través de casi todo el rango de conversión.

Dado lo anterior, no es muy difícil lograr un buen control térmico y mezclado adecuado, contrario a lo que sucede con la polimerización en cadena. Estas son unas de las razones por las cuales la polimerización en masa es más usada comercialmente para la producción de poliésteres y poliamidas.

La distribución de la masa molecular puede ser obtenida usando métodos estadísticos para una relación estequiométrica de unidades. La conversión  $p$  se puede interpretar como la probabilidad de que un grupo funcional elegido aleatoriamente reaccione. Consideremos la probabilidad de que una molécula seleccionada al azar reaccione y conste de  $r$  unidades monoméricas (esta cantidad es igual a la distribución de longitud de cadena). Esta molécula polimérica posee  $r - 1$  grupos funcionales que reaccionaron, y un grupo funcional sin reaccionar. Por lo tanto la distribución en número de cadenas  $N(r)$  está dado por

$$N(r) = p^{(r-1)}(1-p) \quad (12)$$

La distribución en peso de tamaños de cadena,  $W(r)$ , está dada por:

$$W(r) = \frac{rN(r)}{\sum_{r=1}^{\infty} rN(r)} = rp^{(r-1)}(1-p)^2 \quad (13)$$

Las distribuciones en peso y en número se muestran esquemáticamente en las Figuras 6 y 7, respectivamente. El promedio de longitud de cadena en peso está dado por:

$$P_w = \sum_{r=1}^{\infty} rW(r) = (1+p)/(1-p) \quad (14)$$

Dado que la longitud de cadena promedio en número está dada por la ecuación 10, el índice de polidispersidad,  $PDI = P_w/P_n$ , está dado por  $(1+p)$ , y por lo tanto  $PDI$  se aproxima a 2 cuando se tiende a una conversión completa.

Figura 6 Distribución de longitud de cadena en número de una polimerización lineal por polimerización por pasos.

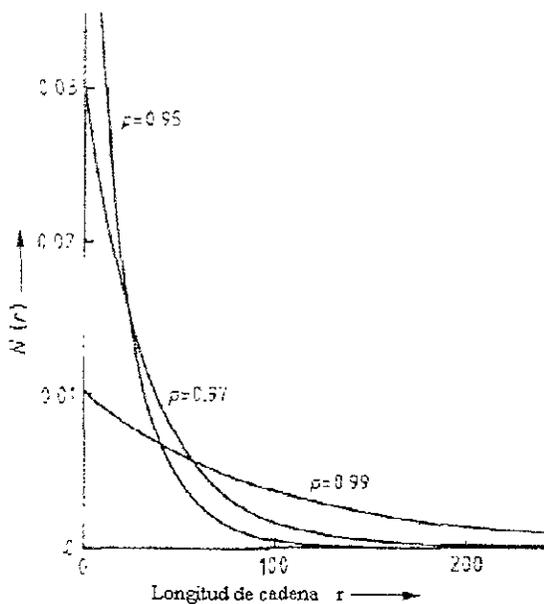
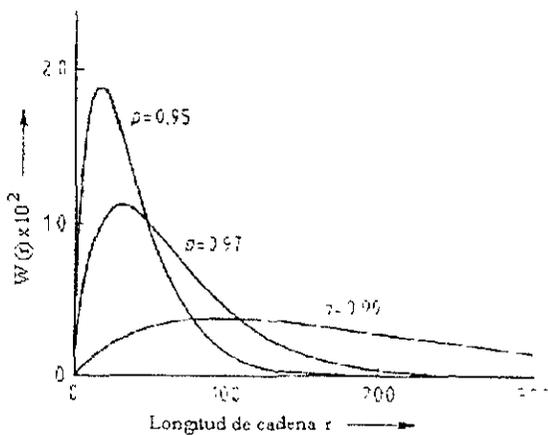


Figura 7 Distribución de longitud de cadena en peso para una polimerización lineal de crecimiento en etapas.



Se han desarrollado varios tratamientos estadísticos en adición al anterior para calcular la distribución de pesos moleculares para la polimerización lineal por pasos. Aunque estos métodos estadísticos parecen trabajar bien, las aproximaciones cinéticas basadas en el uso de balances de materia pueden tener una mayor generalidad. Para un monómero del tipo A-B en un reactor por lotes, las ecuaciones 12 y 13 se pueden deducir de las siguientes ecuaciones diferenciales

$$\frac{d[P_1]}{dt} = -2K[P_1][P] \quad (15)$$

$$\frac{d[P_m]}{dt} = \sum_{r=1}^{m-1} K[P_r][P_{m-r}] - 2[P_m][P] \quad (m \geq 2) \quad (16)$$

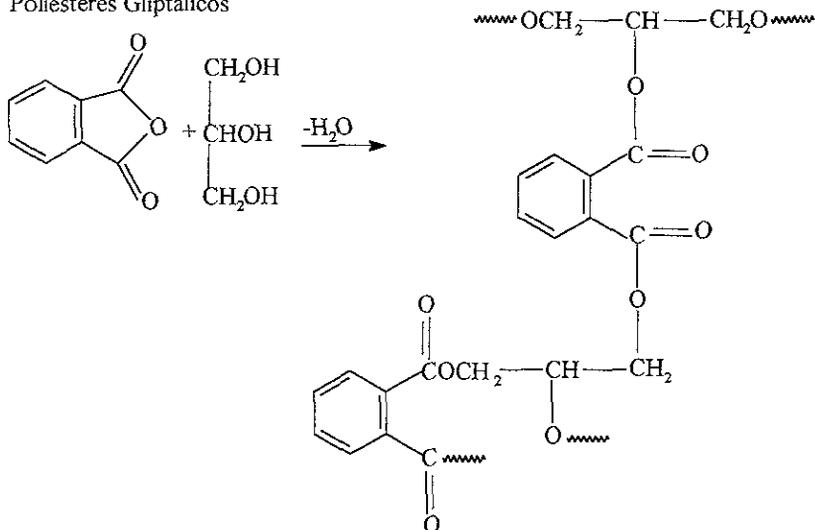
donde  $[P_m]$  es la concentración de las moléculas de polímero con longitud de cadena  $m$ , y  $[P]$  es la concentración total del polímero y monómero

### 2.5.1.2 Polimerización no lineal<sup>2</sup>

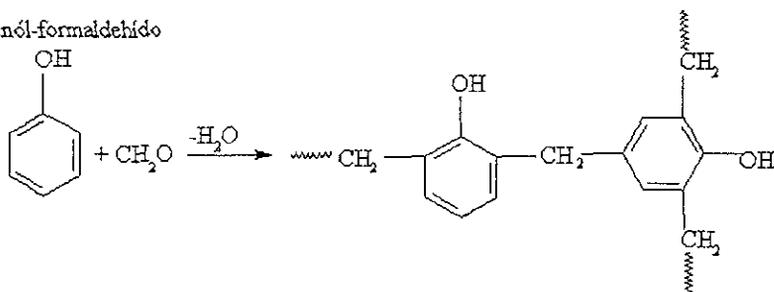
Otra importante clase de polímeros producidos por polimerización por pasos, son los polímeros no lineales, estos polímeros se obtienen a partir de monómeros con mas de dos grupos funcionales por molécula. Algunos de los polímeros no lineales producidos comercialmente se muestran en la figura 8.

Figura 8 Polímeros no lineales producidos via polimerización por pasos

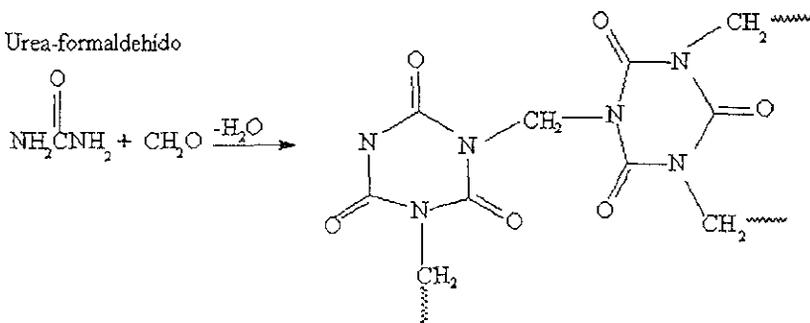
Polesteres Gliptálicos



Fenól-formaldehído



Urea-formaldehído



En el transcurso de la formación de la red polimérica, se puede llegar a formar una molécula polimérica de masa efectiva infinita. Este punto, llamado punto de gelación, se observa la formación de un gel o un polímero insoluble. Este gel es insoluble en un buen solvente aún en temperaturas elevadas y bajo condiciones donde la degradación no se lleva a cabo. Varias propiedades físicas del sistema cambian abruptamente en este punto.

### **2.5.1.3 Efectos del entrecruzamiento<sup>2</sup>.**

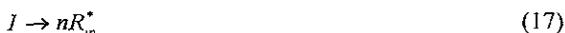
En un sistema polimérico con entrecruzamiento, las cadenas se conectan unas con otras de tal manera que las propiedades físicas variarán considerablemente de un sistema lineal a uno entrecruzado. Por ejemplo, el flujo continuo solo puede ocurrir con masas en las cuales las moléculas individuales están libres para pasar entre ellas. Los polímeros lineales o ramificados, con sus raras excepciones, pueden ser inducidos a fluir con la aplicación de calor y / o un esfuerzo, y son solubles en solventes apropiados. Debido a esto, estos polímeros pueden ser moldeados. Consecuentemente, los polímeros lineales son denominados frecuentemente como termoplásticos, aunque es importante mencionar que existen excepciones como el almidón, ya que dentro de la cadena del polímero existen algunos puentes de hidrógeno. En sistemas con entrecruzamiento, por otro lado, tanto el flujo de sus moléculas como su solubilidad se dificultan por sus fuertes uniones (La descomposición química ocurre antes que la separación del flujo se pueda lograr). Por estas razones estos compuestos no pueden ser moldeados una vez terminada la polimerización, por lo que a los polímeros con entrecruzamiento se les denomina termofijos.

Así como los sistemas poliméricos con entrecruzamiento difieren marcadamente de los polímeros no entrecruzados, entre ellos pueden existir diferencias marcadas. Estas diferencias en las propiedades físicas provienen generalmente de la naturaleza de las cadenas principales, el tipo de entrecruzamiento y el llamado grado de entrecruzamiento, medido en términos del número de entrecruzamientos por unidad de masa del material. Por ejemplo, el hule natural que se utiliza en la producción de las llantas y las resinas de fenol-formaldehído difieren significativamente en propiedades y desempeño, el primero es suave y extensible, mientras que el segundo es duro y rígido.

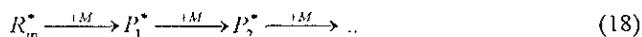
Esto se debe a que las uniones del hule natural son flexibles y la densidad de entrecruzamiento es relativamente baja, mientras que en los sistemas de fenol-formaldehído las cadenas son rígidas y los entrecruzamientos, ( que son indistinguibles en este caso de la cadena principal) son cortos y rígidos, además de que la densidad de entrecruzamiento es muy alta

### 2.5.2 Polimerización de crecimiento en cadena<sup>2</sup>.

La polimerización de crecimiento en cadena se inicia con las especies reactivas,  $R_m^*$  producida de un iniciador o catalizador I.



Dependiendo del tipo de centro activo, la polimerización por crecimiento en cadena se puede dividir en polimerización por radicales libres, aniónica y catiónica. Las especies reactivas  $R_m^*$  reaccionan con una molécula de monómero para formar un nuevo centro activo, y a este centro activo se añaden mas moléculas de monómero en forma sucesiva. Este proceso es llamado reacción de propagación



donde  $M$  representa una molécula monomérica, y  $P_r^*$  es una molécula polimérica activa con una longitud de cadena  $r$ . En general, la reacción de propagación se representa por



En la polimerización de crecimiento en cadena, solo las moléculas con un centro activo pueden propagar, de manera que las moléculas poliméricas, una vez formadas, puedan ser consideradas polímero terminado para una polimerización lineal de crecimiento en cadena. Las moléculas del polímero terminado no toman parte va como reactivos

El centro activo siempre se encuentra al final de la cadena cuando se producen las cadenas lineales. En la polimerización por crecimiento en cadena se termina, ya sea por terminación unimolecular, o bimolecular. La terminación bimolecular de los centros activos sólo ocurre en polimerización por radicales libres.

Los enlaces dobles carbono – carbono y los carbono – oxígeno en aldehídos y cetonas son los dos principales grupos funcionales que participan en la polimerización de crecimiento en cadena. La polimerización de doble enlace carbono – carbono es más importante comercialmente, ya que son los que se utilizan para la polimerización por radicales libres (una excepción importante es el propileno). El enlace de carbonilo es generalmente susceptible a polimerizar por radicales libres debido a su estructura altamente polarizada. Otra razón es que casi todos los monómeros con un grupo carbonilo (excepto el formaldehído) poseen muy bajas temperaturas de umbral (temperatura sobre la cual las cadenas de polímero decrecen en lugar de aumentar).

La mayoría de los monómeros de vinilo ( $\text{CH}_2 = \text{CHX}$ ,  $\text{CH}_2 = \text{CXY}$ , y monómeros en los cuales la flouonna es substituida por hidrógeno) pueden ser polimerizados por radicales libres. Los monómeros de vinilo pueden ser polimerizados por mecanismos iónicos dependiendo del tipo del monómero. Los monómeros con grupos donantes de electrones junto a los dobles enlaces de carbono forman iones carbonio que polimerizan mejor con iniciadores catiónicos. Inversamente, los monómeros con deficiencia en electrones forman carbaniones estables y requieren iniciadores aniónicos.

### **2.5.2.1 Polimerización por radicales libres<sup>2</sup>.**

Generalmente, la polimerización por radicales libres consiste en cuatro tipos de reacciones elementales:

- 1) Reacciones de iniciación, en la cual se generan continuamente radicales libres primarios durante la polimerización.



El coeficiente estequiométrico  $n$  es dos para los iniciadores de descomposición térmica. Un radical libre  $R_m^*$  que se deriva del iniciador se denomina radical primario o del iniciador.

- 2) Reacciones de propagación, que son responsables del crecimiento de las cadenas de polímero por adición del monómero al centro activo



- 3) Reacción de terminación bimolecular entre dos centros radicales. Esta consiste de desproporción y combinación



donde  $P_r$  es una molécula polimérica de longitud de cadena  $r$  y que no tiene un centro radical, mientras que los polímeros con centro radical o macroradical de longitud de cadena  $r$  tiene el símbolo  $R_r^*$ .

- 4) Transferencia de cadena a pequeñas moléculas que causan la terminación del crecimiento de los radicales poliméricos mientras que se generan pequeños radicales de transferencia simultáneamente. Las reacciones de transferencia de cadena no proporcionan un consumo neto de radicales y si los radicales de transferencia son tan reactivos como los radicales poliméricos (o más reactivos), estas reacciones no deberían afectar la rapidez de polimerización o rapidez de

consumo de monómero, cuando las reacciones de terminación bimolecular están controladas químicamente

Las reacciones de transferencia de cadena a moléculas pequeñas reducen el tamaño de los radicales poliméricos y, por tanto, esto aumentaría las rapidezces de terminación bimolecular cuando estas reacciones son controladas por difusión (las rapidezces de terminación bimolecular pueden ser dependientes de la longitud de cadena bajo estas condiciones)



X puede ser un monómero, un molécula del solvente o un agente de transferencia de cadena. Cuando X es una molécula polimérica, se forman moléculas largas de polímero

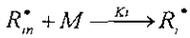
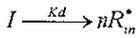
La secuencia de estas reacciones elementales, de la ecuación 24 la 30 resulta en concentraciones de radicales del orden de  $10^{-9}$ -  $10^{-5}$  mol/l para casi todas las polymerizaciones comerciales. Dado que las moléculas poliméricas con altas masas moleculares se producen desde el inicio de la polymerización, la solución reactante puede ser muy viscosa a lo largo de la polymerización. Las altas viscosidades no sólo implican dificultades en la agitación y remoción del calor, si no que también afectan las rapidezces de reacción (reacciones como las terminación bimolecular de radicales poliméricos)

La polymerización por radicales libres es el método utilizado mas común para la obtención de polímero, a partir de los monómeros de vinilo y divinilo. Algunos de los monómeros mas comunes son el etileno, estireno, el cloruro de vinilo, el acronitrilo, el acetato de vinilo el metacrilato de metilo, la acrilamida, etc

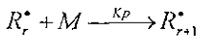
### 2.5.2.2 Cinética de la polimerización lineal<sup>2</sup>.

Las reacciones elementales involucradas en la polimerización por radicales libres son las siguientes

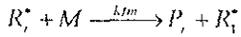
#### Iniciación.



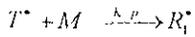
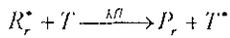
#### Propagación



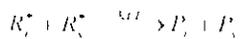
#### Transferencia de cadena al monómero



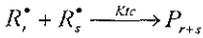
#### Transferencia de cadena a una molécula pequeña (T).



#### Terminación por desproporción



## Terminación por combinación



Para derivar las ecuaciones cinéticas de rapidez, usualmente se hacen las siguientes suposiciones

- 1) Todas las constantes cinéticas son independientes de la longitud de cadena
- 2) Las cadenas son lo suficientemente largas como para que la rapidez total de consumo de monómero sea igual a la rapidez de consumo de monómero por las reacciones de propagación, únicamente [esto suele denominarse aproximación de cadenas largas (ACL)]
- 3) Los radicales generados por las reacciones de transferencia de cadena se propagan con el monómero rápidamente y debido a esto, no afectan la rapidez de polimerización
- 4) La hipótesis de estado estacionario (HEE) es válida para las reacciones por radicales libres. Por tanto se puede asumir que ambas expresiones de rapidez, generación y consumo de radicales, son mucho más grandes en magnitud que el cambio de la concentración de radicales con respecto al tiempo

Primariamente hay que derivar una expresión para la rapidez de polimerización,  $R_p$ , aplicando las suposiciones anteriores. Las ecuaciones de balance para los radicales poliméricos con longitud de cadena  $r$  están dadas por

$$\frac{d([R_r^*])}{dt} = R_i + K_{tr}[M] \sum_{i=1}^{\infty} R_i^* + K_{t,i} [I^*] [M] - K_p [R_r^*] [M] - K_{t,r} [R_r^*] [R_r^*] \quad (27)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[R_r^*])}{dt} = K_p[R_{r-1}^*][M] - K_p[R_r^*][M] - K_{tm}[R_r^*][M] - K_{tr}[R_r^*][T] - (K_{tc} + K_{td})[R_r^*][R^*] \quad (r \geq 2) \quad (28)$$

donde  $R_i$  es la rapidez de iniciación ( $R_i = 2K_d f([I])$ ) y  $[R^*] = \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^*]$ , el cual es la concentración total de los radicales poliméricos. La concentración de los radicales de transferencia está dada por:

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[T^*])}{dt} = K_{tr}[R_r^*][T] - K'_p[T^*][M] \quad (29)$$

Aplicando la suposición del estado estacionario en la ecuación 29 obtenemos.

$$K_{tr}[R_r^*][T] = K'_p[T^*][M] \quad (30)$$

Sumando las ecuaciones 27 y 28 cuando la longitud de la cadena va de 1 a infinito y substituyendo por la ecuación 30 en la suma resulta

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[R^*])}{dt} = \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{V} \frac{d(V[R_r^*])}{dt} = R_i + K'_p[T^*][M] - K_p[R^*][M] - (K_{tc} + K_{td})[R^*]^2 = R_i - (K_{tc} + K_{td})[R^*]^2 \quad (31)$$

La aplicación de la suposición del estado estacionario para la concentración total de radicales poliméricos  $[R^*]$  da

$$R_i = K_t [R^*]^2 \quad (32)$$

donde  $K_t = K_{tc} + K_{td}$ . Por tanto la rapidez de terminación  $R_t$  es

$$R_t = K_t [R^*]^2 \quad (33)$$

Vale la pena notar que muchas veces se utiliza  $R_t = 2K_t [R^*]^2$ , aunque  $R_t = K_t [R^*]^2$  es más usado en la literatura de polimerización por radicales libres. De la ecuación 32, se obtiene la concentración total de radicales poliméricos

$$[R^*] = (R_t / K_t)^{0.5} \quad (34)$$

Basándose en la aproximación de cadena larga y en la hipótesis del estado quasi-estacionario, la rapidez de propagación,  $R_p$ , esta dada por:

$$R_p = \frac{1}{V} \frac{d(V[M])}{dt} = K_p [R^*] [M] = \left( \frac{K_p}{K_t^{0.5}} \right) R_t^{0.5} [M] \quad (35)$$

dado que  $R_t = 2K_d f[I]$ ,

$$R_p = \left( \frac{K_p}{K_t^{0.5}} \right) (2K_d f[I])^{0.5} [M] \quad (36)$$

La ecuación 36 predice una dependencia de primer orden respecto a la concentración del monómero y una dependencia de raíz cuadrada respecto a la concentración del iniciador, debido a la naturaleza bimolecular de la reacción de terminación

Consideremos ahora la distribución en peso de longitud de cadena,  $W(r)$ . Al aplicar la suposición de estado estacionario para los radicales poliméricos con longitud de cadena  $r$ , se obtiene

$$[R_i^*] = \frac{R_i + K_{fm}[M][R^*] + K_{\beta}[T][R^*]}{K_p[M] + K_{fm}[M] + K_{\beta}[T] + (K_{tc} + K_{td})[R^*]} \quad (37)$$

$$[R_r^*] = \frac{K_p[M][R_{r-1}^*]}{K_p[M] + K_{fm}[M] + K_{\beta}[T] + (K_{tc} + K_{td})[R^*]} \quad (38)$$

Introduciendo los siguientes grupos adimensionales

$$\tau = \frac{R_{td} + R_f}{R_p} = \frac{K_{td}[R^*] + K_{fm}[M] + K_{\beta}[T]}{K_p[M]} \quad (39)$$

$$\beta = \frac{R_{tc}}{R_p} = \frac{K_{tc}[R^*]}{K_p[M]} \quad (40)$$

donde  $R_p = K_p[R^*][M]$  es la rapidez de propagación,  $R_{td} = K_{td}[R^*]^2$  es la rapidez de terminación por desproporción,  $R_{tc} = K_{tc}[R^*]^2$  es la rapidez de terminación por combinación, y  $R_f = K_{fm}[R^*][M] + K_{\beta}[R^*][T]$  es la rapidez de transferencia de cadena

Dado que  $R_i = R_{td} + R_{tc}$ , las ecuaciones 37 y 38 se pueden simplificar de la siguiente manera

$$[R_i^*] = \frac{\tau + \beta}{1 + \tau + \beta} [R^*] \quad (41)$$

$$[R_r^*] = \frac{1}{1 + \tau + \beta} [R_{r-1}^*] \quad (42)$$

Por lo tanto,

$$[R^*] = [R^*](\tau + \beta)\Phi' \quad (43)$$

donde  $\Phi = \frac{1}{1 + \tau + \beta}$ .

Ahora, considerando la rapidez de producción de moléculas poliméricas con longitud de cadena  $r$ ,  $R_{FP}(r)$ , está dada por

$$R_{FP}(r) = \frac{1}{V} \frac{d(V[P_r])}{dt} = (K_{jm}[M] + K_{\pi}[T] + K_{td}[R^*])[R_r^*] + \frac{1}{2} K_{tc} \sum_{s=1}^{r-1} [R_s^*][R_{r-s}^*] \quad (44)$$

Substituyendo para  $[R_r^*]$  usando la ecuación 43 obtenemos:

$$R_{FP}(r) = K_p[R^*][M](\tau + \beta) \left\{ \tau + \frac{\beta}{2}(\tau + \beta)(r - 1) \right\} \Phi^r \quad (45)$$

Por lo tanto, el cambio instantáneo en la distribución en peso de longitud de cadena,  $W(r)$  es

$$\begin{aligned} W(r) &= \frac{rR_{FP}(r)}{\sum_{r=1}^{\infty} rR_{FP}(r)} = \frac{(\tau + \beta) \left\{ \tau + \frac{\beta}{2}(\tau + \beta)(r - 1) \right\} r \Phi^r}{1 + \tau + \beta} \\ &= (\tau + \beta) \left\{ \tau + \frac{\beta}{2}(\tau + \beta)(r - 1) \right\} r \Phi^{r+1} \end{aligned} \quad (46)$$

El cambio instantáneo de la distribución en número de longitud de cadena está dada por la siguiente ecuación

$$N(r) = \frac{W(r)}{\sum_{i=1}^r W(i)} \quad (17)$$

Si  $\beta \ll \tau$ , significa que la mayoría de las cadenas poliméricas se forman por transferencia de cadena y / o por terminación por desproporción. En este caso la ecuación 46 se reduce a.

$$W(r) = \tau^2 r \Phi^{r+1} = r \left( \frac{1}{1+\tau} \right)^{r+1} \left( \frac{\tau}{1+\tau} \right)^2 \quad (48)$$

donde  $\frac{1}{1+\tau}$  es la probabilidad de crecimiento para un radical polimérico dado, y  $\frac{\tau}{1+\tau}$  es la probabilidad de que el radical polimérico deje de crecer. Por lo tanto, la ecuación 48 es en esencia la misma que la distribución derivada para crecimiento lineal en polimerización por pasos. (Ecuación 13).

Algunas veces es mas conveniente describir la distribución de longitud de cadena como una función continua en lugar de una función discreta, y ésto se puede lograr con un pequeño error cuando  $r$  sea muy grande. Por lo tanto, puede ser útil la siguiente aproximación

$$W(r) \approx (\tau + \beta) \left\{ \tau + \frac{\beta}{2} (\tau + \beta)(r - 1) \right\} r \cdot \exp\{-(\tau + \beta)r\} \quad (49)$$

Sabemos que el valor de  $\tau + \beta$  es de aproximadamente de  $10^{-6}$  a  $10^{-2}$ , para una polimerización normal por radicales libres  $[(\tau + \beta) \ll 1]$ .

El promedio en peso  $P_w$ , para un polímero producido instantáneamente, está dado por

$$P_w = \sum_{r=1}^{\infty} r W(r) = \frac{\tau(2 + \tau + \beta) + \beta(3 + \tau + \beta)}{(\tau + \beta)^2} \approx \frac{2\tau + 3\beta}{(\tau + \beta)^2} \quad (50)$$

El valor instantáneo del promedio en número de longitud de cadena,  $P_n$ , está dado por

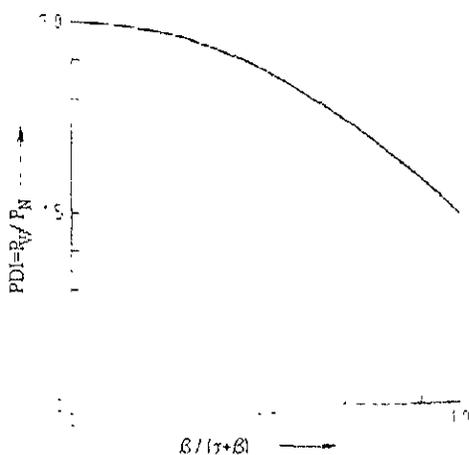
$$P_N = \frac{1}{\sum_{r=1}^{\infty} W(r)/r} = \frac{(1+\tau+\beta)}{(\tau+\frac{\beta}{2})} \approx \frac{1}{(\tau+\frac{\beta}{2})} \quad (51)$$

El índice de polidispersidad  $PDI$  para un polímero producido instantáneamente es, por lo tanto.

$$PDI = \frac{P_W}{P_N} \approx \frac{(2\tau+3\beta)\left(\tau+\frac{\beta}{2}\right)}{(\tau+\beta)^2} \quad (52)$$

Si  $\beta = 0$ , no hay terminación por combinación, el índice de polidispersidad toma el valor máximo,  $PDI = 2$ . Por otro lado, si  $\tau = 0$  la terminación de cadena se da por terminación bimolecular a través de combinación y  $PDI$  toma su valor mínimo. La figura 8 muestra el  $PDI$  como una función de la fracción de la terminación de cadena por terminación bimolecular por combinación:  $\frac{\beta}{\tau+\beta}$

Figura 9 Efecto del tipo de terminación de cadena en el índice de polidispersidad.



$W(r)$ ,  $P_w$ ,  $P_N$  y PDI obtenidas anteriormente dan las propiedades instantáneas. En la polimerización lineal por radicales libres las moléculas poliméricas (moléculas muertas obtenidas por terminación o transferencia), una vez formadas, son inertes y no reaccionarán más. En general, dado que las concentraciones del monómero, iniciador y agentes de transferencia de cadena cambian con el tiempo, la distribución de tamaño de cadena del polímero acumulado es siempre más ancha que la distribución instantánea. Particularmente cuando la terminación es controlada fuertemente por difusión y la mayoría de las cadenas poliméricas se producen por terminación bimolecular, la distribución acumulada se amplía significativamente al aumentar la conversión. El índice de polidispersidad, PDI, para polímeros comerciales es usualmente mayor a 2 y esto es resultado de una desviación en los promedios de las masas moleculares de las distribuciones instantáneas. Las distribuciones acumuladas y sus promedios se pueden calcular de la siguiente manera:

$$\bar{W}(r) = \frac{1}{x} \int_0^x W(r) dx \quad (53)$$

$$\bar{P}_w = \frac{1}{x} \int_0^x P_w dx \quad (54)$$

$$P_N = \frac{x}{\int_0^x P_N dx} \quad (55)$$

$$\overline{PDI} = \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_N} \quad (56)$$

Las barras arriba de las variables denotan propiedades acumuladas. Estas integrales pueden ser reemplazadas por sus equivalentes ecuaciones diferenciales que pueden ser resueltas numéricamente con sencillos programas de computación. La variación de los parámetros cinéticos de  $W(r)$  con respecto a la conversión debe ser conocida para calcular las propiedades acumuladas.

De una manera similar, las propiedades de las moléculas acumuladas puede ser calculado de reactores semi-continuos y continuos. En un reactor continuo (CSTR), la distribución de longitud de cadena es la distribución instantánea. En el caso de los reactores tipo lote la distribución es, por lo tanto, mas ancha.

## 2.6 Métodos Matemáticos.

En el desarrollo de este trabajo se usarán muchos conceptos, tales como modelos matemáticos, números aleatorios y modelos de Monte Carlo. Por lo tanto, discutiremos aquí brevemente cada uno de ellos.

### 2.6.1. Modelos Matemáticos<sup>3</sup>.

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

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

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

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

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

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

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

Un modelo de simulación por computadora es una representación lógica - matemática de un sistema programado para una solución en una computadora de alta rapidez. Una simulación completamente automática es una simulación en la cual el proceso es completamente automatizado por la máquina. Si un humano toma parte en el proceso se denomina semi-automático. Hoy en día muchas aplicaciones complejas pueden correrse adecuadamente en microcomputadoras (PCs)

Cualquier simulación por computadora involucra ocho pasos.

- 1) Formulación del problema.
- 2) Formulación de la alimentación y obtención de datos.
- 3) Formulación del modelo. (algoritmo)
- 4) Validación física del modelo
- 5) Codificación del modelo (Para este caso se utilizara **FORTRAN 6.0**).
- 6) Validación del programa
- 7) Simulación de experimentos
- 8) Validación de resultados

Existe un gran inconveniente con los modelos de simulación, que es la incertidumbre que éstos conllevan, pero que puede ser disminuida por métodos de validación rigurosos

### 2.6.2 Números aleatorios<sup>3</sup>.

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

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

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

La secuencia básica de números aleatorios es la secuencia de varios números aleatorios uniformes en el intervalo  $(0,1)$ . De una secuencia de números aleatorios uniformes uno puede obtener números aleatorios con una distribución en cualquier intervalo  $I$

Los generadores de números aleatorios tienen la forma.

$$x_{n+1} = F(x_n); \text{ donde se proporciona } x_1. \quad (57)$$

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

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

- i) generadores multiplicadores

$$x_{i+1} = Ax_i \quad (\text{módulo } T); \text{ donde se proporciona } x_1 \quad (58)$$

- ii) generadores mezclados

$$x_{j+1} = (Bx_j + C) \quad (\text{módulo } T); \text{ donde se proporciona } x_1. \quad (59)$$

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

Dado que existen numerosos trabajos respaldando la creación de generadores de números aleatorios y que no es finalidad de este trabajo crear un generador, tomaremos como adecuada la generación de números aleatorios por medio del programa "ran" escrito en lenguaje FORTRAN<sup>16</sup>.

#### Programa ran

```

*****
C random number generator ran2 of numerical recipes, pg. 272
C*****
function ran2(idum)
integer idum,IM1,IM2,IMM1,IA1,IA2,IQ1,IQ2,IR1,IR2,NTAB,NDIV
double precision ran2,AM,EPS,RNMX
C real ran2,AM,EPS,RNMX
parameter (IM1=2147483563,IM2=2147483399,AM=1./IM1)
parameter (IMM1=IM1-1,IA1=40014,IA2=40692,IQ1=53668)
parameter (IQ2=52774,IR1=12211,IR2=3791,NTAB=32)
parameter (NDIV=1+IMM1/NTAB,EPS=1.2e-7,RNMX=1.-EPS)
integer idum2,j,k,iv(NTAB),iy
save iv,iy,idum2
data idum2/123456789/,iv/N I A B*0/,iy/0/
if(idum.le.0) then
idum=max(-idum,1)
idum2=idum
do j=NTAB+8,1,-1
k=idum/IQ1
idum=IA1*(idum-k*IQ1)-k*IR1
if(idum.lt.0) idum=idum+IM1
if(j.le.NTAB) iv(j)=idum
enddo
iy=iv(1)
endif
k=idum/IQ1
idum=IA1*(idum-k*IQ1)-k*IR1
if(idum.lt.0) idum=idum+IM1
k=idum2/IQ2
idum2=IA2*(idum2-k*IQ2)-k*IR2
if(idum2.lt.0) idum2=idum2+IM2
i=1+iv(NDIV)
iy=iv(j)-idum2
iv(j)=idum
if(i.lt.1) iv=iv+IMM1
ran2= min(AM*iv,RNMX)
return
end

```

Este generador cumple con las propiedades expuestas anteriormente

### 2.6.3 Método de Monte Carlo<sup>3</sup>.

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

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

- i) Identificar los estados  $E_1, E_2, \dots, E_n$  de los sistemas reales considerados.
- ii) Analizar las probabilidades de transición  $p_1, p_2, \dots, p_n$ .

El sistema existe en el estado  $E_j$  con la probabilidad  $p_j$

- iii) Generar los números aleatorios  $X \in (0,1)$  Si la desigualdad (60) cumple, el estado  $E_k$  ocurre. Este paso se repite tantas veces como sea necesario

$$\sum_{j=1}^k p_j < x \leq \sum_{j=1}^{k+1} p_j \quad (60)$$

## Capítulo 3. Casos de aplicación

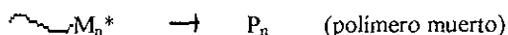
### 3.1 Polimerización lineal con probabilidades fijas

#### 3.1.1 Planteamiento

El objetivo 1 es “Realizar un simulador para una polimerización sencilla, donde el caso más sencillo es una polimerización lineal por radicales libres con probabilidades fijas”; ésto con la finalidad de comprobar que se implementó adecuadamente el modelo de Monte Carlo, comparando los resultados con modelos analíticos y con las mismas simulaciones obtenidas por Lowry<sup>10</sup>.

#### 3.1.2 Algoritmo

Vamos a considerar una cadena lineal de homopolímero consistente de  $n$  unidades monoméricas  $\sim\text{M}_n^*$  (\*, °, + ó -), que se puede propagar (con la probabilidad  $p$ ), depropagar (con la probabilidad  $d$ ) o terminar (con la probabilidad  $t$ ,  $p + d + t = 1$ )

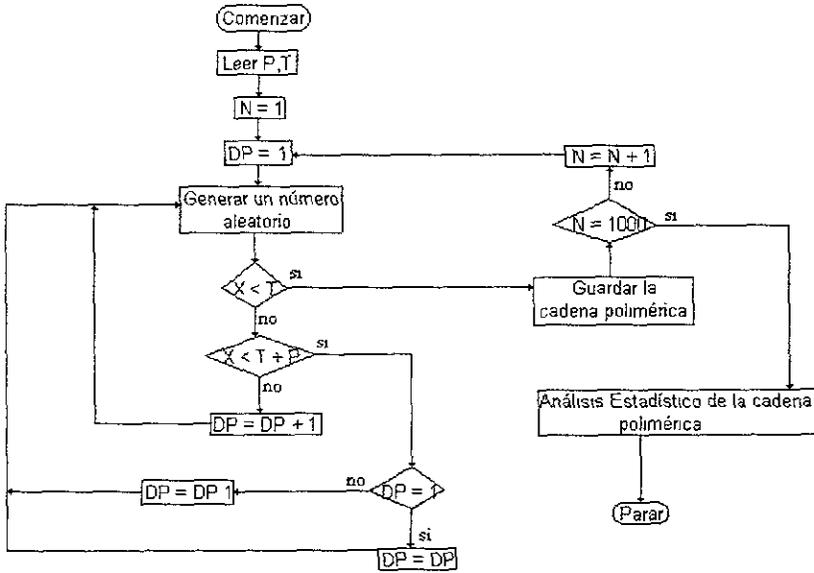


Las macromoléculas “sintetizadas” serán analizadas por polidispersidad,  $\Delta$ , definida por la ecuación (61)

$$\Delta = [(\langle \text{DP}^2 \rangle - \langle \text{DP} \rangle^2) / \langle \text{DP} \rangle^2]^{1/2} \quad (61)$$

donde DP es el grado de polimerización

Figura 10 Algoritmo que representa el programa de Monte Carlo para el sistema<sup>10</sup>. El modelo conforma el modelo General de Monte Carlo



El algoritmo de la figura 10 fue implementado usando el lenguaje de programación FORTRAN 95. A continuación se lista el código del programa

**Programa distribución de pesos moleculares**

```

PROGRAM      Distribucion_de_pesos_moleculares
'
'Proposito
'      Obtener la distribución de pesos moleculares para el caso mas simple
'
IMPLICIT NONE
'
'      Lista de variables locales
'
INTEGER      N,M,A
REAL         DP          'Grado de polimerización
INTEGER      i           'Numero del ciclo para tamaño de muestra (1,1000)
INTEGER      j           'Numero de ciclo para grafica (0 1,1 0)
INTEGER      idum
REAL         PD          'Constante
REAL         ran2        'ran (numero aleatorio)
REAL         X           'Resultado del generador de numero aleatorio
REAL         p           'probabilidad de propagacion
REAL         t           'probabilidad de terminacion
REAL         sumDP      'Suma de la variable DP
    
```

```

REAL  cuadsumDP      !Cuadrado de la suma de la variable DP
REAL  . cuadDP      !Cuadrado de la variable DP
REAL  . sumcuadDP    !Suma del Cuadrado de la variable DP
REAL  delta          !Delta= [(<DP2>-<DP>2)/<DP>2]**0.5
!
! Inicio del programa
!
WRITE (*,*) 'Dar valor de T'
READ (*,*) T
!
sumDP = 0
sumcuadDP = 0
DO      j = 1, 10
!      PD = j
      PD = real(j) / 10
      P = (1-T)*PD
      DO i = 1, 1000
          DP = 1
          DO
              rdum = 1
              x = ran2(rdum)
              IF ( x < T ) EXIT
              IF ( x < T + P ) THEN
                  ! Primera condición
                  ! Segunda Condicion
                  DP = DP + 1
              ELSE IF (DP == 1) THEN
                  ! Tercera condición
                  DP = DP
              ELSE
                  DP = DP - 1
              END IF
          END DO
          cuadDP = DP**2
          sumcuadDP = sumcuadDP + cuadDP
          sumDP = sumDP + DP
          !<DP>
      END DO
      sumcuadDP = sumcuadDP / 1000
      sumDP = sumDP / 1000
      cuadsumDP = sumDP**2
          !<DP>2
!      !Delta= [(<DP2>-<DP>2)/<DP>2]**0.5
!
      delta = SQRT ((abs ( sumcuadDP - cuadsumDP )) / cuadsumDP)
      WRITE (*,*) delta
!  END DO
WRITE (*,*) 'Deltas para cada valor de p/(1-p)'
END PROGRAM

```

### 3.1.3 Resultados y análisis.

Utilizando este programa se realizaron simulaciones, considerando 1000 macromoléculas. Las corridas fueron hechas para  $t = 0.001, 0.003, 0.001, 0.03$  y  $0.1$ , y para cada valor de  $t$  el valor de  $p / (p + d)$  se vario desde  $0.1$  hasta  $1.0$ , en intervalos de  $0.1$ .

Dado que tenemos la siguiente expresión matemática:

$$p / (d + p) = \text{cte} \quad (62)$$

El valor de esta constante ira de  $0.1$  hasta  $1.0$  en intervalos de  $0.1$  para cada valor de  $t$ . También sabemos que:

$$p + d + t = 1 \quad (63)$$

Despejando  $d$  tenemos

$$d = 1 - p - t \quad (64)$$

Sustituimos en la ecuación (59):

$$p / (1 - p - t + p) = \text{cte} \quad (65)$$

Por lo tanto

$$\text{cte} = p / (1 - t) \quad (66)$$

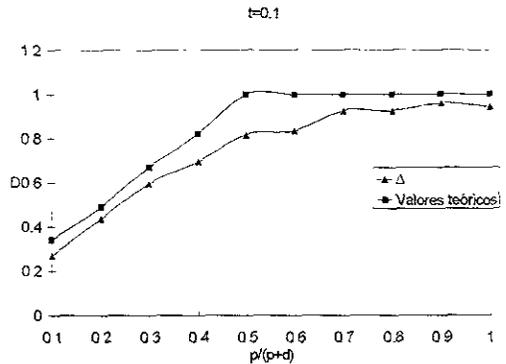
En consecuencia, si sabemos el valor de la constante para cada corrida, entonces fijando  $t$  obtenemos  $p$

$$p = (1 - t) * \text{cte} \quad (67)$$

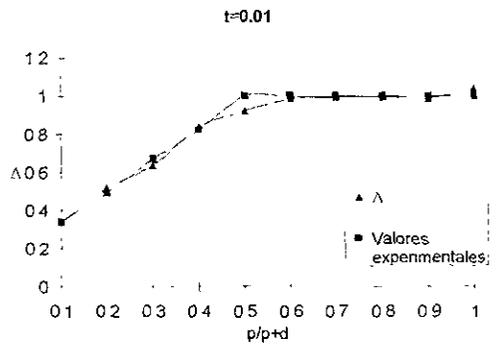
La idea era probar que nuestra implementación del método de Monte Carlo era correcta y para ello buscamos reproducir los resultados reportados en la literatura.

Figura 11 Gráficas a diferentes valores de terminación.

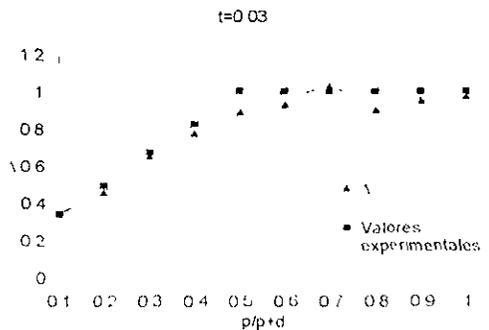
t=0,1		
p/p+d	$\Delta$ Monte Carlo	Modelo analítico
0,1	0,2699389	0,34
0,2	0,4378823	0,49
0,3	0,595767	0,67
0,4	0,6958821	0,82
0,5	0,8173556	1
0,6	0,8351224	1
0,7	0,9262285	1
0,8	0,9261579	1
0,9	0,9594945	1
1	0,9442526	1



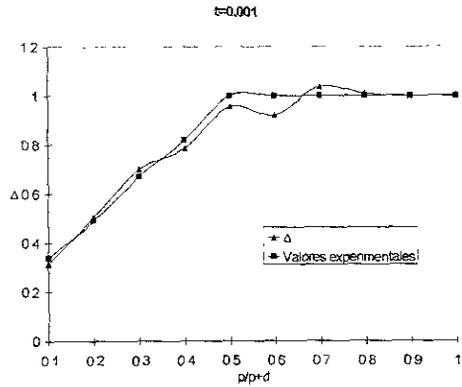
t=0,01		
p/p+d	$\Delta$	Modelo analítico
0,1	0,3365768	0,34
0,2	0,5187334	0,49
0,3	0,6353312	0,67
0,4	0,838276	0,82
0,5	0,921903	1
0,6	0,9856669	1
0,7	0,9931631	1
0,8	0,9952972	1
0,9	0,9871389	1
1	1,041398	1



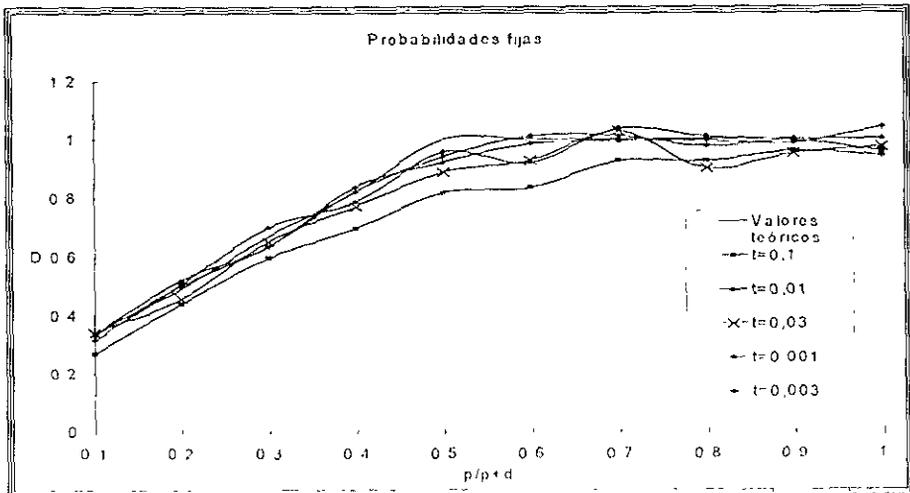
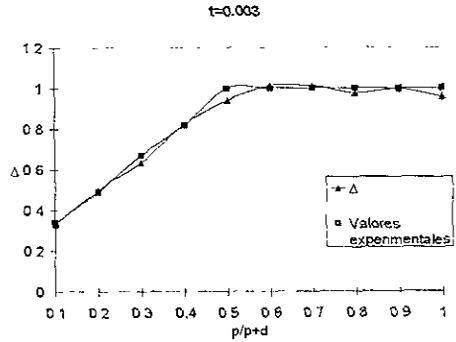
t=0,03		
p/p+d	$\Delta$	Modelo analítico
0,1	0,3400984	0,34
0,2	0,4558198	0,49
0,3	0,6521035	0,67
0,4	0,7707448	0,82
0,5	0,8870649	1
0,6	0,9287078	1
0,7	1,028024	1
0,8	0,8993269	1
0,9	0,9512855	1
1	0,973568	1



t=0,001		
p/p+d	$\Delta$	Modelo analítico
0,1	0,3155307	0,34
0,2	0,5053159	0,49
0,3	0,6998452	0,67
0,4	0,7862672	0,82
0,5	0,9556898	1
0,6	0,9203374	1
0,7	1,036891	1
0,8	1,009333	1
0,9	1,000355	1
1	1,001556	1



t=0,003		
p/p+d	$\Delta$	Modelo analítico
0,1	0,3329859	0,34
0,2	0,5006804	0,49
0,3	0,6350197	0,67
0,4	0,8218595	0,82
0,5	0,940319	1
0,6	1,011748	1
0,7	1,011629	1
0,8	0,9764082	1
0,9	0,9960631	1
1	0,9580991	1



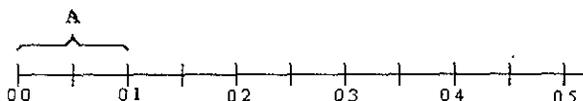
## Análisis

Primero hay que especificar que los valores teóricos fueron obtenidos directamente de bibliografía. El análisis de este experimento es en realidad sencillo.

*A una probabilidad de propagación mayor (la disminución del valor de la probabilidad de terminación aumenta el valor de la probabilidad de propagación), mejora la reproducción de los valores analíticos. Esto es porque el valor de la condición de terminación es más pequeña y se necesita generar una cantidad mayor de datos aleatorios para poder cumplirla, por tanto, se requiere un mejor tratamiento estadístico (polidispersidad).*

Para comprender un poco mejor este concepto veamos la figura 12.

Figura 12. Analogía con los valores de las probabilidades de reacción



Para la primera corrida fijamos el valor de la probabilidad de terminación en 0.1. Ahora sabemos que el número aleatorio que se genera en nuestro algoritmo por un generador de números aleatorios tendrá el 10% de probabilidades de que sea generado dentro de la zona A (es decir que cumpla con la condición de terminación), y el otro 90% correspondería a la probabilidad de crecimiento de las cadenas poliméricas. Por lo tanto, entre más números aleatorios sean generados fuera de esta zona, será mayor el crecimiento de las 1000 cadenas.

En las corridas subsecuentes, las probabilidades de terminación fueron aún menores, por lo que el crecimiento de las cadenas poliméricas fue mucho mayor para cada caso.

### 3.2 Polimerización lineal por radicales libres con probabilidades variables

#### 1.2.1 Adaptación del algoritmo con probabilidades fijas.

##### 1.2.1.1 Planteamiento

En el capítulo 2 se describe el modelo para el cálculo de pesos moleculares (promedio y distribución) de un sistema de polimerización lineal por radicales libres. Como se explicó anteriormente, el objetivo de este trabajo es realizar un programa basado en el método de Monte Carlo que sea capaz de reproducir el comportamiento analítico de este tipo de polimerización. La diferencia principal de este modelo, en comparación con el modelo de probabilidades fijas, es que aquí las probabilidades que definen las condiciones de que sucedan las reacciones, ya sea de propagación o de terminación, están dadas por las rapidezces de reacción. Estas probabilidades se definen de la siguiente manera.

Probabilidad de propagación

$$pP = \frac{R_p}{R_{tc} + R_{td} + R_p} \quad (68)$$

Probabilidad de terminación

$$pT = \frac{R_{tc} + R_{td}}{R_{tc} + R_{td} + R_p} \quad (69)$$

La resolución de las ecuaciones diferenciales que se utilizan para describir los cambios de concentración del monómero y del iniciador, así como la distribución de tamaño de cadena, se realiza por medio del programa *LSODE2*, el cual es una subrutina probada de uso libre, la cual permite usar distintos métodos de integración para la resolución de sistemas de ecuaciones diferenciales, (p.ej. Adams Moulton, Gear, etc.)



- 2) Los datos de entrada y los de salida se guardan en tres archivos, que se definen a continuación.

```
open(1,file='Datmc.dat',status='old')
open(2,file='Resul1.out',status='unknown')
open(3,file='Resul2.out',status='unknown')
```

- 3) Los siguientes comandos especifican los resultados que se guardarán en el archivo "Resul1.out", así como la lectura de valores del archivo "Datmc.dat".

```
NEQ = 2
WRITE (2,*) 'Dar valor inicial de [I]o'
READ (1,*) Y(1)
WRITE (2,*) Y(1)
WRITE (2,*) 'Dar valor inicial de [M]o'
READ (1,*) Y(2)
WRITE (2,*) Y(2)
WRITE (2,*) 'Dar valor inicial de Tiempo'
READ (1,*) T
WRITE (2,*) T
WRITE (2,*) 'Dar incrementos de Tiempo'
READ (1,*) TOUT
WRITE (2,*) TOUT
WRITE (2,*) 'Ecuaciones de rapidez'
WRITE (2,*) 'Ri=2fkd[I]'
WRITE (2,*) 'Dar valor de la funcion f'
READ (1,*) f
WRITE (2,*) f
WRITE (2,*) 'Dar valor de la constante kd'
READ (1,*) kd
WRITE (2,*) kd
WRITE (2,*) 'Rp=kp[M][R*]'
WRITE (2,*) 'Dar valor de la constante kp'
READ (1,*) kp
WRITE (2,*) kp
WRITE (2,*) 'Rtc=ktc[R*]**2'
WRITE (2,*) 'Dar valor de la constante ktc'
READ (1,*) ktc
WRITE (2,*) ktc
WRITE (2,*) 'Rtd=ktd[R*]**2'
WRITE (2,*) 'Dar valor de la constante ktd'
READ (1,*) ktd
WRITE (2,*) ktd
WRITE (2,*) 'Dar numero de cadenas'
READ (1,*) numcad
WRITE (2,*) numcad
WRITE (2,*) 'Dar tamaño máximo de cadena'
READ (1,*) tamcad
WRITE (2,*) tamcad
WRITE (2,*) 'I, [I], [M], R1, RP, RTC, R1D, Pn instantanea (Monte
Carlo), Pn, Pw instantanea (Monte Carlo), Pw, PDI instantanea
(Monte Carlo) PDI'
```

- 4) La siguiente sección define las variables que se necesitan para la integración de las ecuaciones diferenciales, usando la subrutina "1sode2" y se inicia la integración

```

tinc = Tout
tfinal=10 0d0*7200 0d0
ITOL = 2
RTOL = 1 D-10
ATOL(1) = 1 D-8
ATOL(2) = 1 D-8
ITASK = 1
ISTATE = 1
IOPT = 1
LRW = 52
LIW = 20
MF = 10
DO 40 IOUT = 1,300000
CALL LSODE(FEX,NEQ,Y,T,TOUT,ITOL,RTOL,ATOL,ITASK,ISTATE,
I IOPT,RWORK,LRW,IWORK,LIW,JEX,MF)

```

- 5) *Expresiones de rapidez que definen la polimerización lineal por radicales libres. (Ecuaciones 32-36).*

```

Ri = 2 0D0*f*kd*Y(1)
Rp = kp*Y(2)*(Ri/(kic+ktd))*0 5
Rtc = ktc*(Ri/(kic+ktd))
Rtd = ktd*(Ri/(kic+ktd))

```

- 6) *Definición de grupos adimensionales. (ecuaciones 39-49).*

C Ecuaciones de propagación y terminación  
C  $\tau = R_{td} / R_p$   
C  $\beta = R_{tc} / R_p$

```

tau = Rtd / Rp
beta = Rtc / Rp

```

- 7) *Definición de los valores instantáneos de tamaño promedio de cadena en peso, "Pw", tamaño promedio de cadena en número, "Pn", e índice de polidispersidad, "PDI". Ecuaciones (50-52).*

```

Pn = 1 d0/(tau + (beta/2 d0))
Pw = ((2 d0*tau)+(3 d0*beta))/((tau+beta)**2 d0)
PDI = Pw / Pn

```

- 8) *Definición de las ecuaciones de probabilidad de terminación y propagación. Ecuaciones (68-69).*

C Ecuaciones de probabilidades de propagación y terminación instantáneas

```

pI = (Rp/(Rtc+Rtd+Rp))
pT = ((Rtc+Rtd)/(Rtc+Rtd+Rp))

```

- 9) *Solución instantánea del sistema por el "Método de Monte Carlo"*

```

DO 11 0,72000 3600
II (COUT) RETURN

```

```

WRITE (3,*) t
sumDP = 0 d0
sumcuaDP = 0 d0
DO i=1,numcad
  DP = 1
  DO
    idum=1
    x=ran2(idum)
    IF ( x < pP ) EXIT           ! Primera condición (propagación)
    IF ( x < pT + pP ) THEN     ! Segunda Condición (terminación)
      DP = DP + 1
    ELSE IF (DP == 1) THEN     ! Tercera condición
      DP = DP
    ELSE
      DP = DP - 1
    END IF
  END DO
  tam(i) = DP
END DO

```

10) En el siguiente segmento se realizan los cálculos necesarios para obtener los resultados instantáneos del promedio en peso de tamaño de cadena, "Pw", el promedio en número de tamaño de cadena, "P<sub>N</sub>", y el índice de polidispersidad "PDI". Ecuaciones (50-52),

11) También se calculan los valores de la distribución en número de tamaño de cadena por Monte Carlo, "dte", la distribución en número de tamaño de cadena analítica, "n(k)", la distribución en peso de tamaño de cadena por Monte Carlo, "dtw" y la distribución en peso de tamaño de cadena analítica "w(k)" Ecuaciones (46-49).

```

Pn1 = 0 d0
Pw1 = 0 d0
Sumom1 = 0 d0
sumadt = 0 d0
DO k = 1, tamcad
  cad = 0 d0
  DO i = 1, numcad
    IF ( tam(i) .EQ. RI:AI(k) ) THEN
      cad = cad + 1 d0
    END IF
  END DO
  dte(k) = cad / numcad
  sumadt = sumadt + DI:1, OA I(k) * dte(k)
  dte(k) * k / sumd(dte(k) * k para toda k) es igual a W(k) o dtw(k)
  dtw(k) = dte(k) * DI:1, OA I(k) / sumadt
  mom1 = DI:1, OA I(k) * (cad / numcad)
  mom2 = DI:1, OA I(k) * DI:1, OA I(k) * (cad / numcad)
  write(*,*) DI:1, OA I(k)
  Pn1 = Pn1 + mom1
  d(mom1) eq 0 d0 mom1 = d-10
  Pw1 = Pw1 + (mom2 / mom1)
  Sumom1 = Sumom1 + mom2

```

```

1      w(k)= (tao+beta)*(tao+(beta/2 d0)*(tao+beta)*(k-1))
      *k*exp(-(tao+beta)*k)
      sumann=(w(k)/ k) + sumann
      nn(k) = (w(k)/ k) / sumann

      DO h = 1,99
        IF (h == k) THEN
          WRITE(3,*) k, dtc (k), nn(k), dtw (k), w(k)
        END IF
      END DO

      DO h = 100,991,10
        IF (h == k) THEN
          WRITE(3,*) k, dtc (k), nn(k),dtw (k), w(k)
        END IF
      END DO

      DO h = 1000,9901,100
        IF (h == k) THEN
          WRITE(3,*) k, dtc (k), nn(k), dtw (k), w(k)
        END IF
      END DO

      DO h = 10000,100000,1000
        IF (h == k) THEN
          WRITE(3,*) k, dtc (k), nn(k), dtw (k), w(k)
        END IF
      END DO

      END DO
      Pwa = Sumom2/Pna
      PDh = Pwa / Pni
      WRITE(2,*) I, Y(1), Y(2), RI, RP, RTC, RID, Pni, Pn, Pwa, Pw, PDli
1     .PDI
      WRITE(*,*) I
      END IF
END DO

20  FORMAT(7H AT T =,E12 4,6H  Y =,3E14 6)
    IF (ISTATE .LT. 0) GO TO 80
    if(t.gt tfinal)stop
40  FOUR = FOUR +1INC

      WRITE(6,60)IWORK(11),IWORK(12),IWORK(13)
60  FORMAT(/12H NO STEPS =,I4,11H NO I-S =,I4,11H NO J-S =,I4)
      STOP
80  WRITE(6,90)ISTATE
90  FORMAT(/12H ERROR HAIT ISTATE =,I3)
      STOP
      END

```

12) La subrutina FEX contiene las expresiones de rapidez de consumo de motor y monómero

```

SUBROUTINE FEX(NI Q I, Y, YDO1)
DOUBLE PRECISION I, Y, YDO1
DIMENSION Y(2), YDO1(2)

```

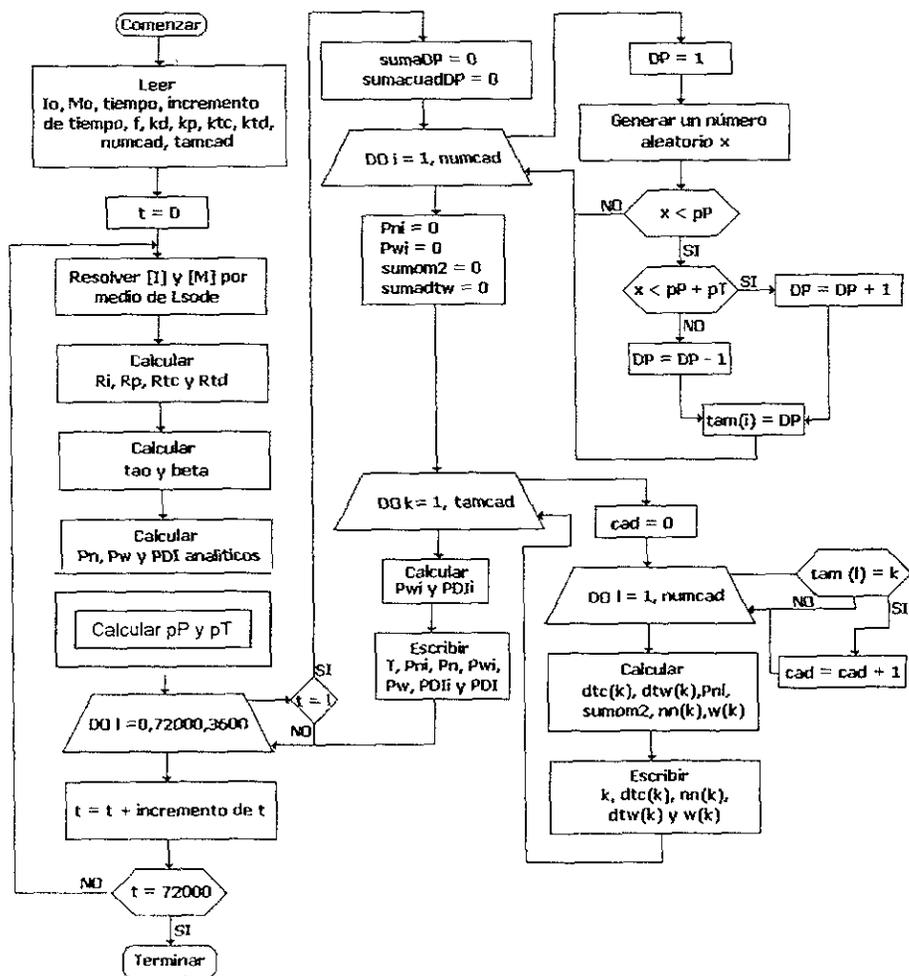
```
YDOT(1) = -1.0D-5*Y(1)
YDOT(2) = -1.0D3*Y(2)*((2.0d0*1.0D-5*Y(1))/1.1D8)**0.5
RETURN
END
```

13) *Subrutina muda. Aquí se calcularía el jacobiano si se resolviera analíticamente (se seleccionó la opción desolución numérica del jacobiano)*

```
SUBROUTINE JEX (NEQ, T, Y, ML, MU, PD, NRPD)
DOUBLE PRECISION PD, T, Y
DIMENSION Y(3), PD(NRPD,3)
RETURN
END
```

### 3.2.1.2 Diagrama de flujo

Figura 13. Diagrama de flujo



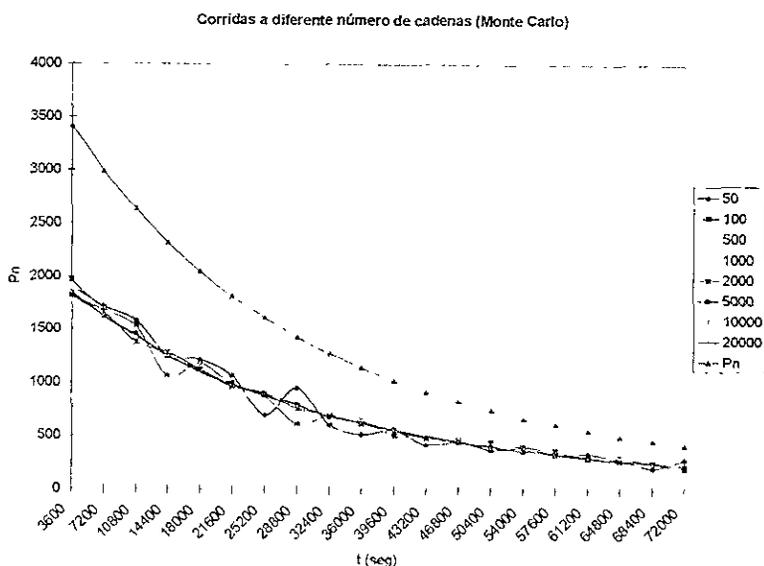
### 3.2.1.3 Análisis de resultados

Se realizaron varias corridas buscando aproximarse al comportamiento analítico. Inicialmente se fijó el valor de la longitud máxima de cadenas en 100,000

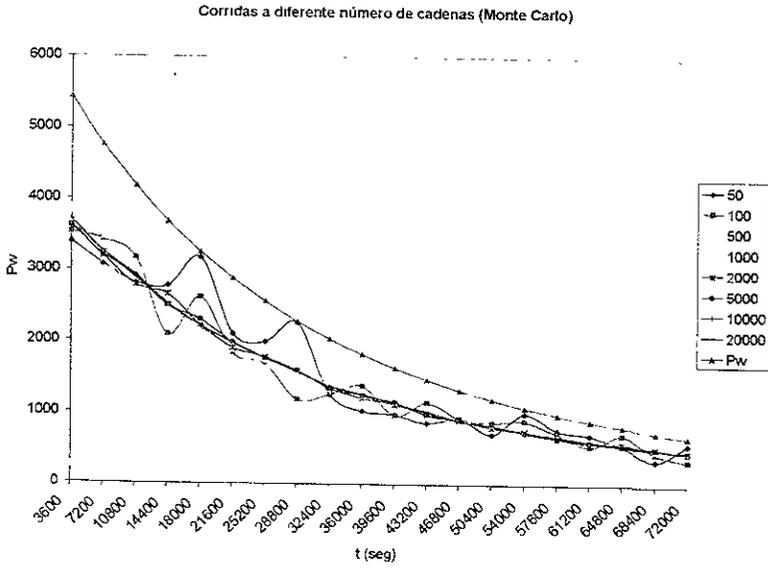
Se varió el número máximo de cadenas para el método de Monte Carlo utilizando los siguientes valores: 50, 100, 500, 1000, 2000, 5000, 10000 y 20000. Los resultados fueron los siguientes

**Figura 14.** Efecto de la variación del número de cadenas que componen la población del polímero, en los promedios de tamaño de cadena y en la polidispersidad

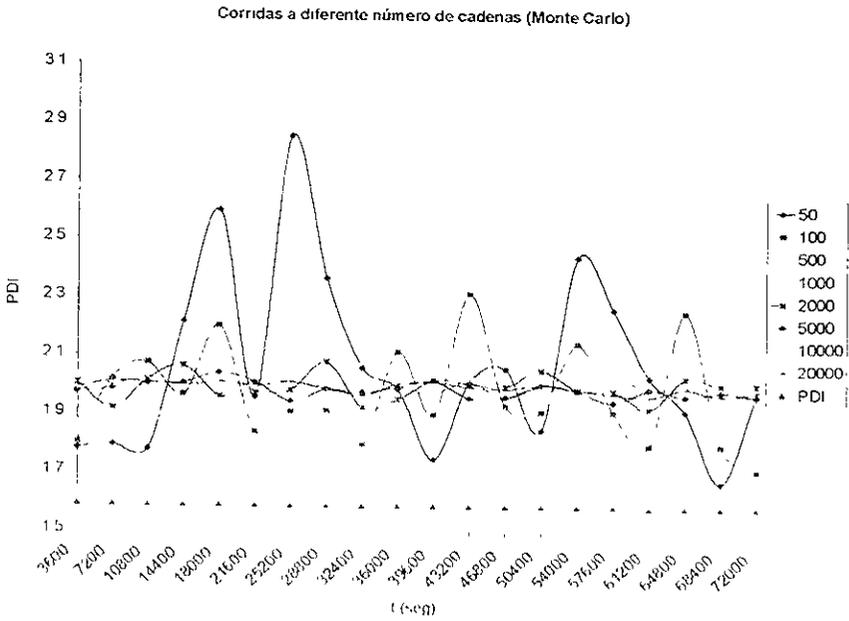
a)



b)



c)



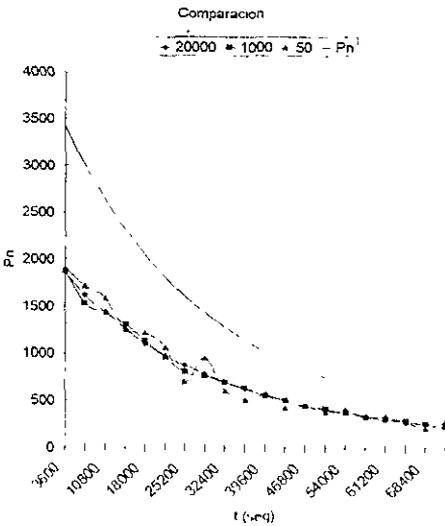
## Análisis:

Como se puede observar en las tres gráficas anteriores, el comportamiento de las curvas mejora notablemente al aumentar el número de cadenas que se utilizan. Las curvas con número de cadenas menores a 1000, oscilan considerablemente. Por el contrario, al aumentar el número de cadenas se reducen las oscilaciones.

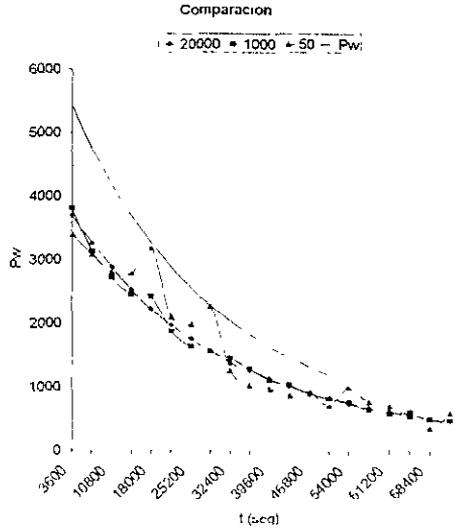
Se decidió llegar a un valor máximo de 20 000 cadenas, ya que se observa que no hay gran diferencia entre ésta y la de valor inmediato anterior (10 000), pero el tiempo de computo utilizado en este cálculo es todavía razonable como para ser utilizado en las siguientes modificaciones del algoritmo (aproximadamente 30 min en un procesador Pentium II). Las siguientes tres gráficas son simplemente una comparación de tres tamaños, para poder entender más fácilmente por qué se utilizó el valor de 20 000 cadenas.

Figura 15 Gráficas de comparación.

a)

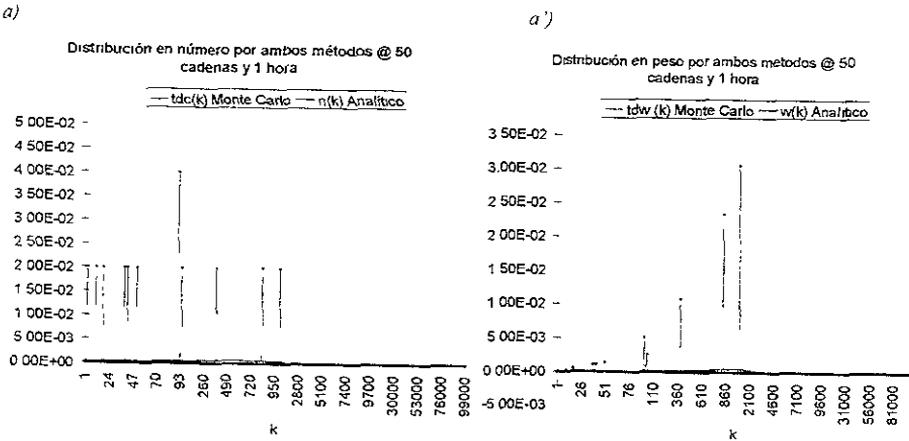


b)



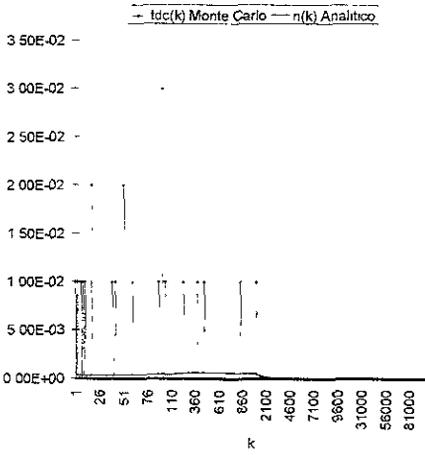
En las gráficas a) y b) de la figura 15 podemos observar mejor este comportamiento. La curva correspondiente a 20 000 cadenas oscila poco, de tal manera que ya puede ser comparada con la curva analítica para PDI

**Figura 16** Gráficas de distribución en número [ $tdc$  vs  $n(r)$ ] y distribución en peso [ $tdw$  vs  $w(r)$ ] de tamaño de cadena



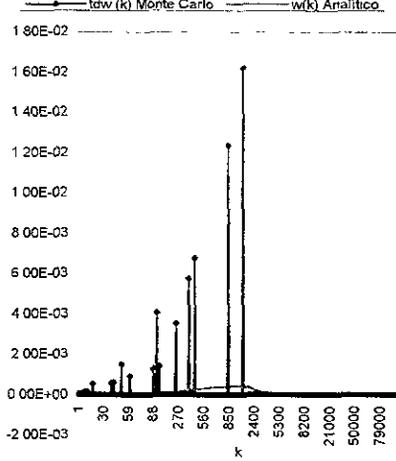
b)

Distribución en número por ambos métodos @ 100 cadenas y 1 hora



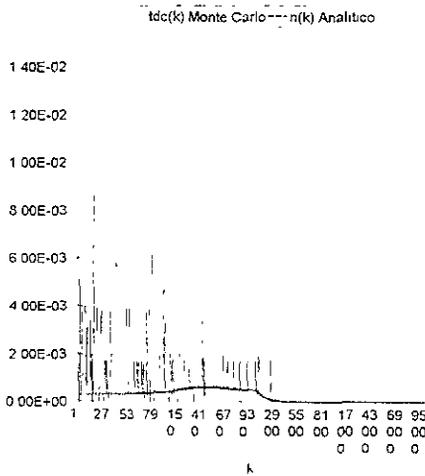
b')

Distribución en peso por ambos métodos @ 100 cadenas y 1 hora



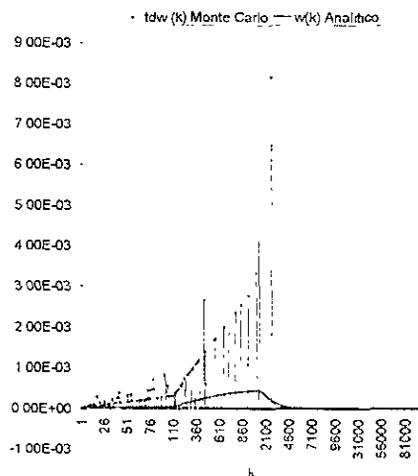
c)

Distribución en número por ambos métodos @ 500 cadenas y 1 hora



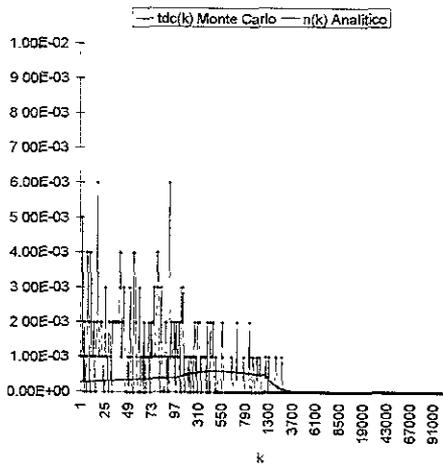
c')

Distribución en peso por ambos métodos @ 500 cadenas y 1 hora



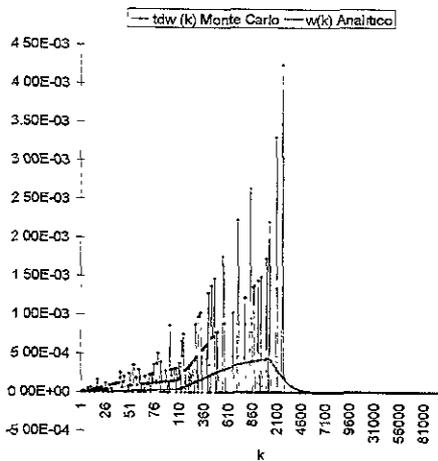
d)

Distribución en número por ambos métodos @ 1000 cadenas y 1 hora



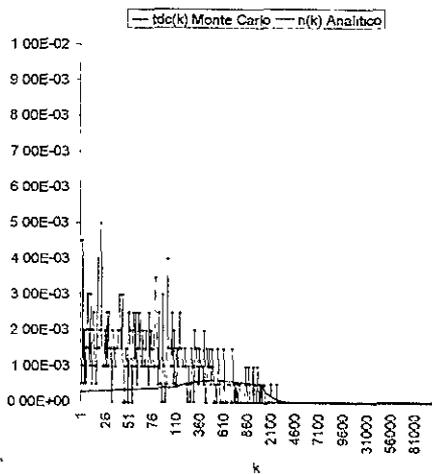
d')

Distribución en número por ambos métodos @ 1000 cadenas y 1 hora



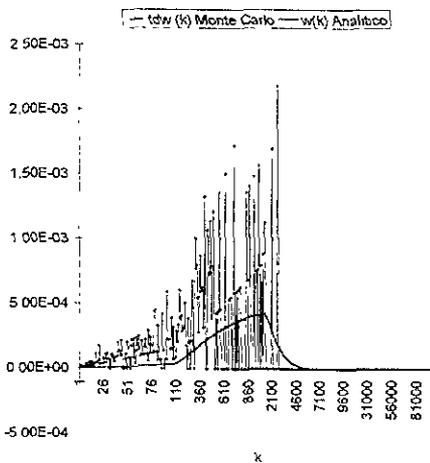
e)

Distribución en número por ambos métodos @ 2000 cadenas y 1 hora



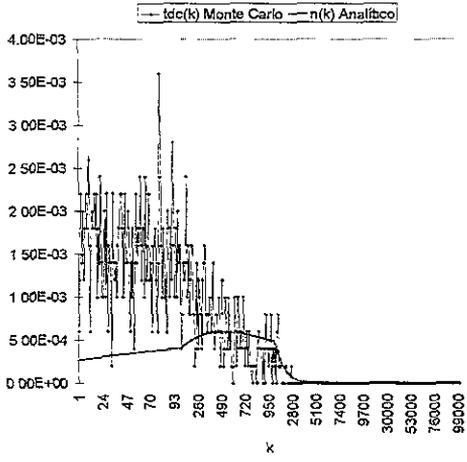
e')

Distribución en número por ambos métodos @ 2000 cadenas y 1 hora



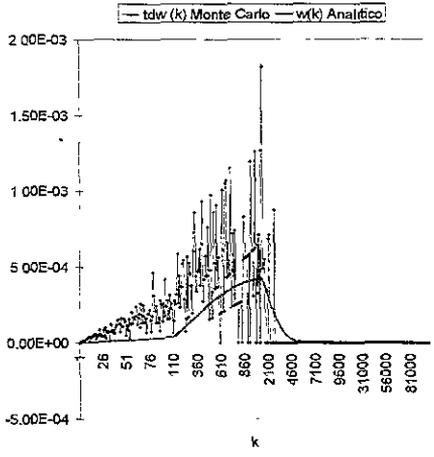
f)

Distribución en número por ambos métodos @ 5000 cadenas y 1 hora



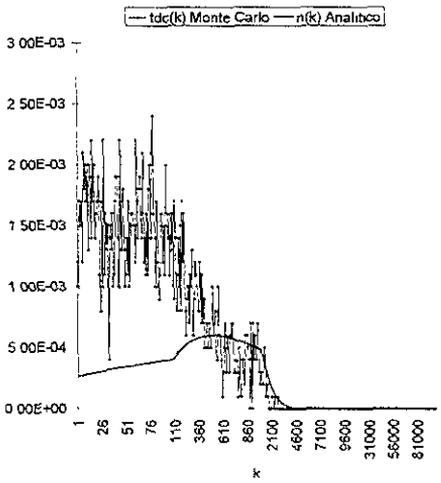
f')

Distribución en peso por ambos métodos @ 5000 cadenas y 1 hora



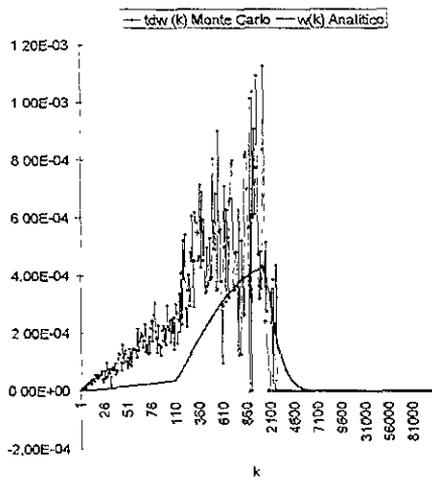
g)

Distribución en número por ambos métodos @ 10000 cadenas y 1 hora



g')

Distribución en número por ambos métodos @ 10000 cadenas y 1 hora



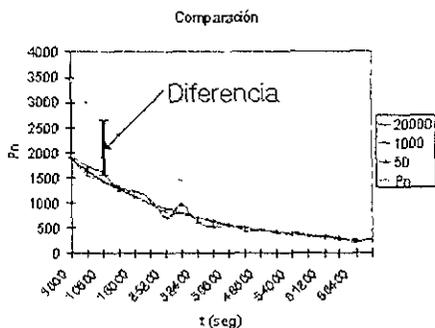
## Análisis:

El comportamiento de las graficas de la *figura 15*, es muy claro. Conforme aumenta el número de cadenas, la distribuciones oscilan menos y se acercan más al valor analítico. Es decir, al igual que en el caso anterior, el promedio obtenido debido a la naturaleza aleatoria de la generación de los datos es mejor. "A mayor numero de cadenas, mejor promedio obtenido".

Además, la comparación de las distribuciones va mejorando notablemente, ya que se observa un comportamiento similar en las distribuciones, aunque la que se obtiene por el método de Monte Carlo no es tan definida como la analítica y se aleja sensiblemente de la misma. Esto pareciera indicar que el método de Monte Carlo no tiene poder predictivo, pero aún es prematuro llegar a esa conclusión

Otro aspecto importante que observamos principalmente en las gráficas **a)**, **b)** y **c)** de la *figura 14*, es que existe una distancia importante entre las curvas obtenidas analíticamente y por el método de Monte Carlo. La *figura 15* es un ejemplo

**Figura 17** Desfase ente curva obtenida analíticamente y por el método de Monte Carlo.



Hasta este momento se puede reproducir el comportamiento cualitativo, pero no el cuantitativo. El objetivo de este trabajo es precisamente determinar si se pueden obtener ambos comportamientos. Para ello se modificarán algunos aspectos del algoritmo que podrían estar ocasionando el desvío con el comportamiento esperado

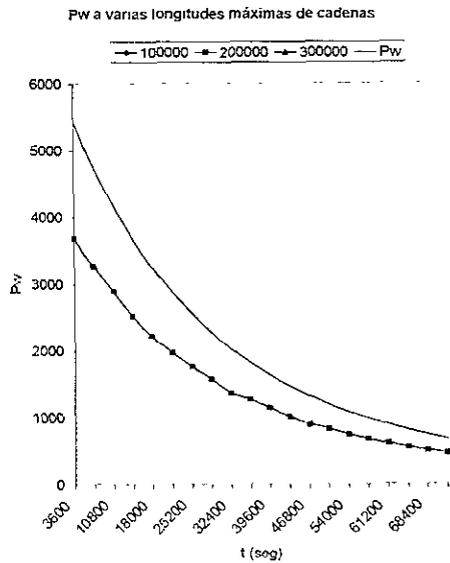
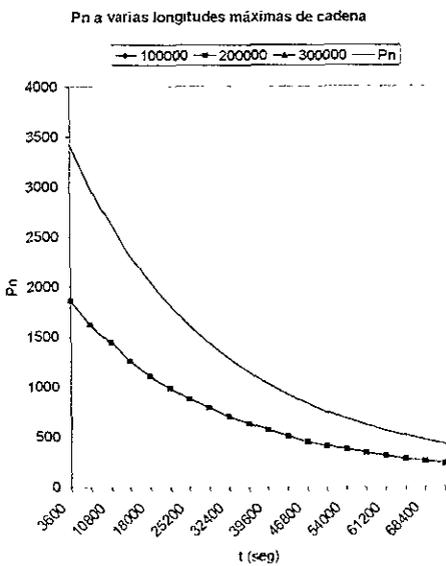
### 3.2.2 Análisis del efecto de la longitud máxima de cadena .

Una posible causa de esta diferencia puede ser el valor de la longitud máxima de cadena. En los casos anteriores la longitud máxima siempre fue de 100,000 eslabones (DP) Imaginemos que las condiciones de polimerización promueven la obtención de cadenas mayores a estas longitudes. Esta limitación puede provocar que el promedio obtenido sea mucho menor al real. Las siguientes gráficas se hicieron para comparar el comportamiento al aumentar el valor de la longitud máxima de cadena a 200,000 y 300,000

**Figura 18.** Efecto de la longitud máxima de cadena en los promedios de tamaño de cadena y en la polidispersidad.

a)

b)



c)

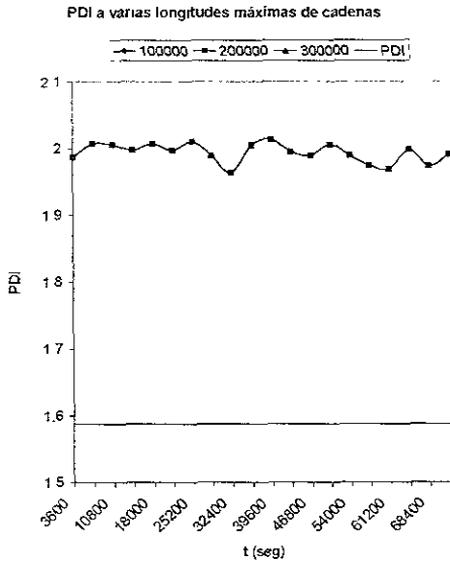
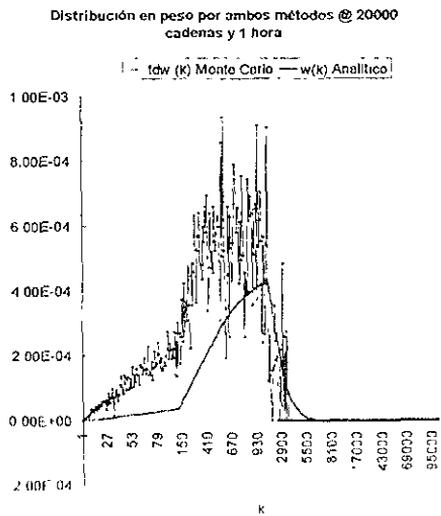
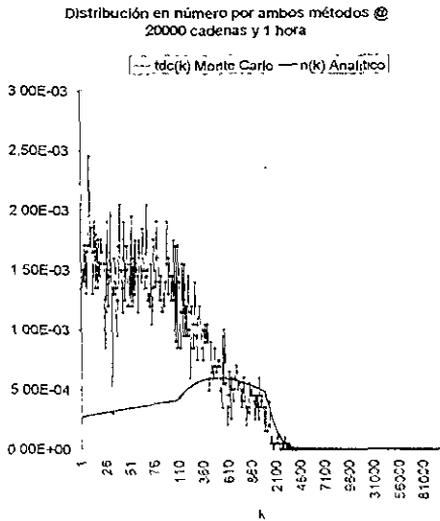


Figura 19 Gráficas de distribución en número [ $dtc$  vs.  $n(r)$ ] y distribución en peso [ $dtw$  vs.  $w(r)$ ] de tamaño de cadena a diversos valores de longitud máxima de cadena

a)

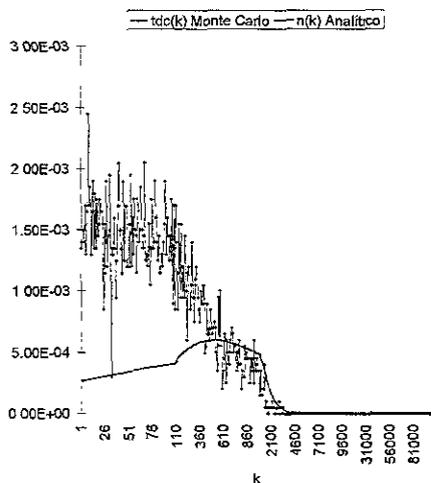
a')



( ) -

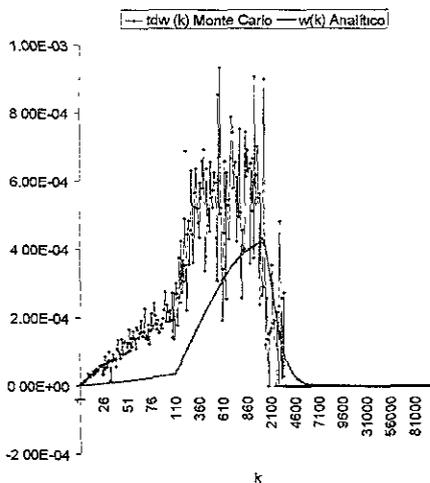
b)

Distribución en número por ambos métodos @ 20000 cadenas, long. máxima de 200000 y 1 hora



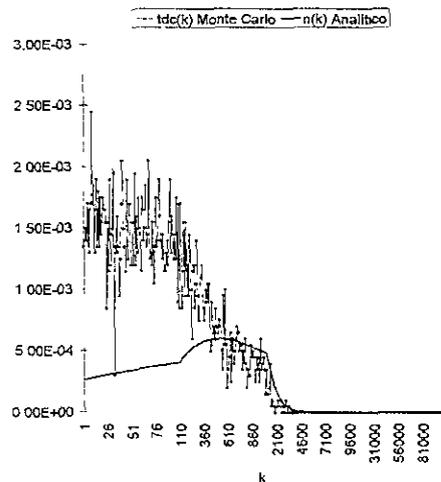
b')

Distribución en peso por ambos métodos @ 20000 cadenas, long. máxima de 200000 y 1 hora



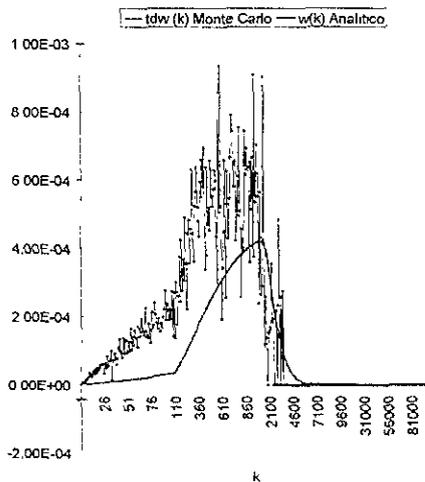
c)

Distribución en número por ambos métodos @ 20000 cadenas, long. máxima de 300000 y 1 hora



c')

Distribución en peso por ambos métodos @ 20000 cadenas, long. máxima de 300000 y 1 hora



## Análisis

Al contrario de lo que se esperaba, no se presentó diferencia al aumentar el número máximo de cadenas. De hecho, las distribuciones en peso presentan las mismas características y tendencias en las tres gráficas. Si nos fijamos bien, en las tres gráficas hay los mismos picos característicos, por lo que se concluye que no influye aumentar el número máximo de cadenas, por arriba del valor usado de 100,000.

### 3.2.3 Incorporación de probabilidad de “no reacción”.

Manteniendo la relación entre las probabilidades de propagación y de terminación, tratamos de introducir una probabilidad de “no reacción” fija,  $P_{NR}$ , de acuerdo con las sugerencias de Guillot

Es decir, si  $pP + pT = 1$

guardando una relación  $\frac{pP}{pT} = Rel$  por tanto  $pP = pT(rel)$

introducimos una probabilidad de no reacción que cumpla  $pP + pT + P_{NR} = 1$

entonces  $pT + (rel)pT + P_{NR} = 1$

por lo que  $pT = \frac{P_{NR}}{1 + rel}$

Los valores de PNR van de 0 a 0.3 en intervalos de 0.05

El programa se modifica de la siguiente manera

```

C      Pn = 1/(tao + (beta/2))
C      Pw = ((2*tao)+(3*beta))/(tao+beta)**2
C      PDI = Pw / Pn

Pn = 1 d0/(tao + (beta/2 d0))
Pw = ((2 d0*tao)+(3 d0*beta))/((tao+beta)**2 d0)
PDI = Pw / Pn

C      Ecuaciones de Propagación y terminación instantáneas

pP = (Rp)/(Rtc+Rtd+Rp)
pT = ((Rtc+Rtd)/(Rtc+Rtd+Rp))
rel = pP / pT
pT = cons / (1 + rel)
pP = pT * rel
    
```

A las siguientes condiciones de la tabla 1

Tabla 1

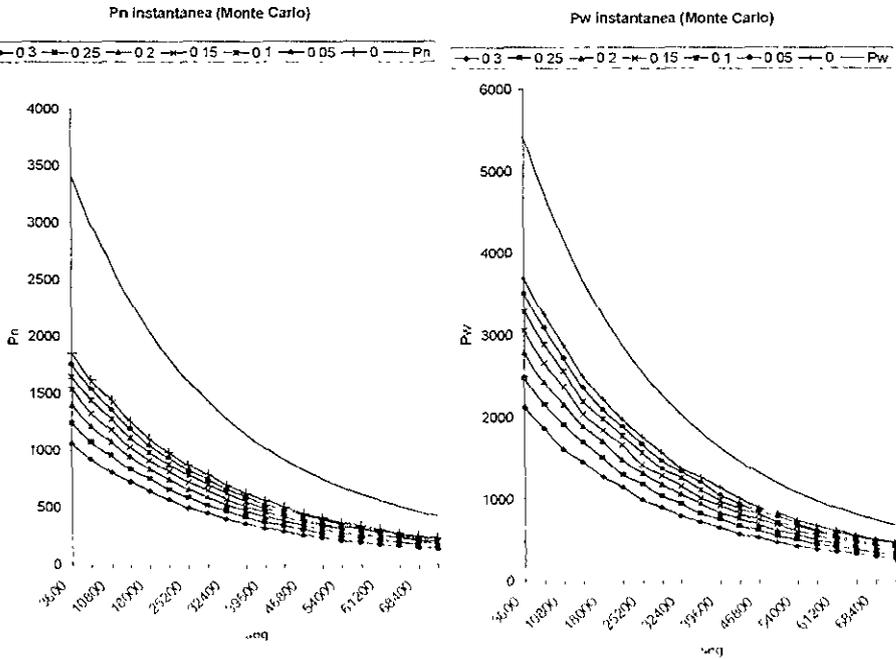
Valor inicial de $[I]_0$	1.00E-02	Valor de la constante $k_p$	1000 l / mol s
Valor inicial de $[M]_0$	10	Valor de la constante $k_{tc}$	1.00E+08 l / mol s
Valor inicial de Tiempo	0.00E+00	Valor de la constante $k_{id}$	1.00E+07 l / mol s
Incrementos de tiempo	60 min	Número de cadenas	20000
Valor de la función $f$	1	Tamaño máximo de cadena	100000
Valor de la constante $k_d$	1.00E-05 s <sup>-1</sup>		

Los resultados son:

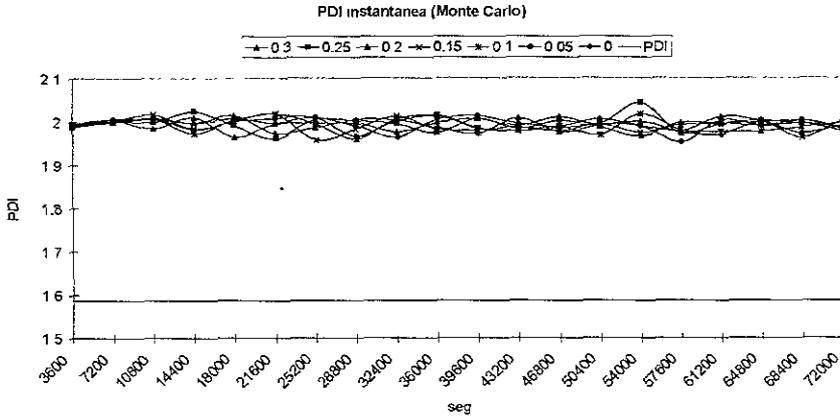
Figura 20. Efecto de la incorporación de una probabilidad fija de "no reacción".

a)

b)



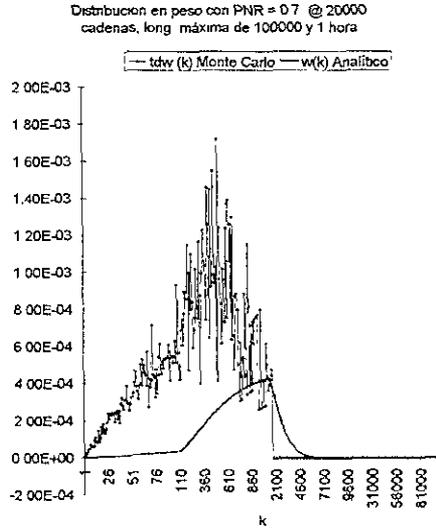
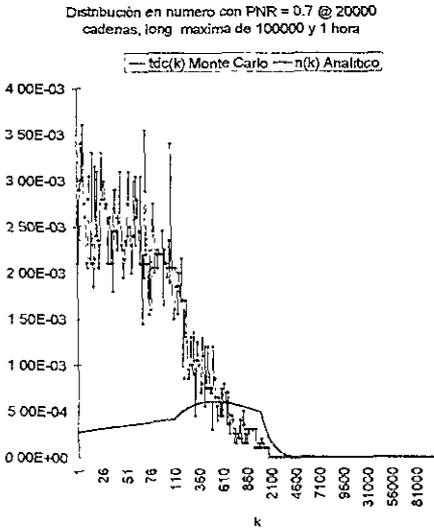
c)



**Figura 21** Gráficas de distribución en número [ $dtc$  vs  $n(r)$ ] y distribución en peso [ $dtw$  vs.  $w(r)$ ] a diversas probabilidades de no reacción

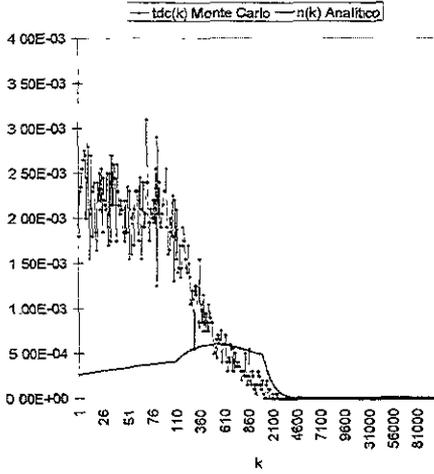
a)

a')



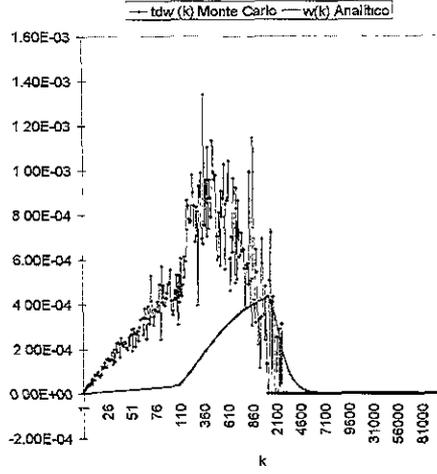
b)

Distribución en número con  $\text{PNR} = 0.75 @ 20000$   
cadenas, long. máxima de 100000 y 1 hora



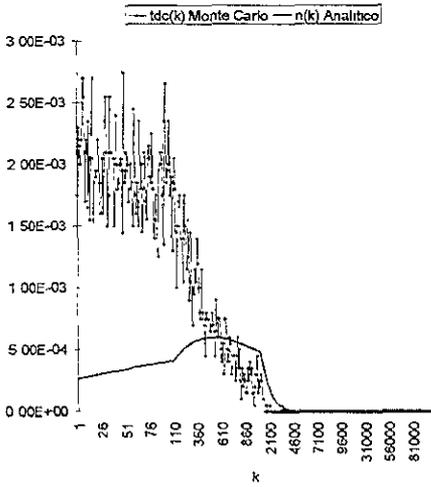
b')

Distribución en peso con  $\text{PNR} = 0.75 @ 20000$   
cadenas, long. máxima de 100000 y 1 hora



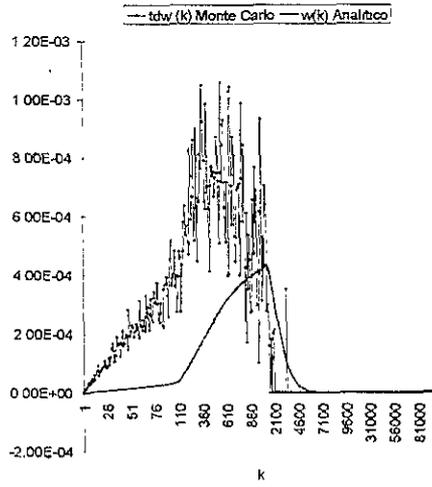
c)

Distribución en número con  $\text{PNR} = 0.8 @ 20000$   
cadenas, long. máxima de 100000 y 1 hora



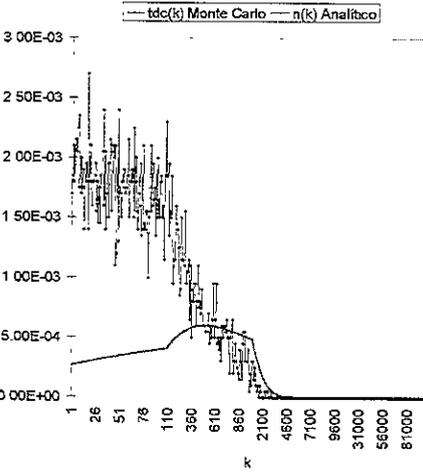
c')

Distribución en peso con  $\text{PNR} = 0.8 @ 20000$   
cadenas, long. máxima de 100000 y 1 hora



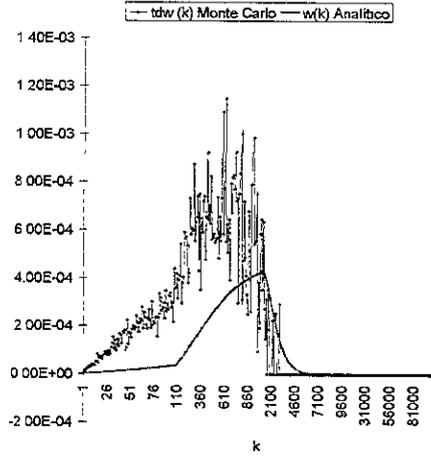
d)

Distribución en número con PNR = 0.85 @ 20000  
cadenas, long. máxima de 100000 y 1 hora



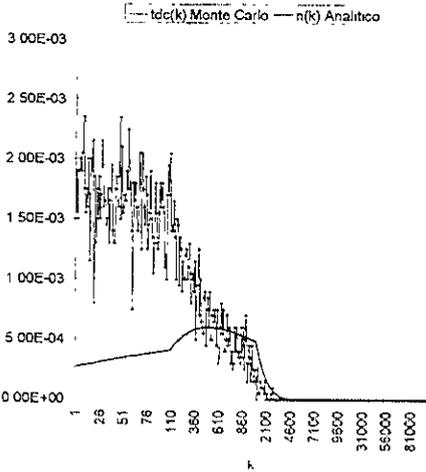
d')

Distribución en peso con PNR = 0.85 @ 20000  
cadenas, long. máxima de 100000 y 1 hora



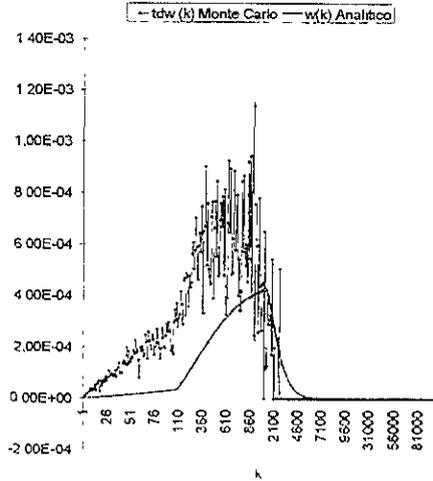
e)

Distribución en número con PNR = 0.9 @ 20000  
cadenas, long. máxima de 100000 y 1 hora

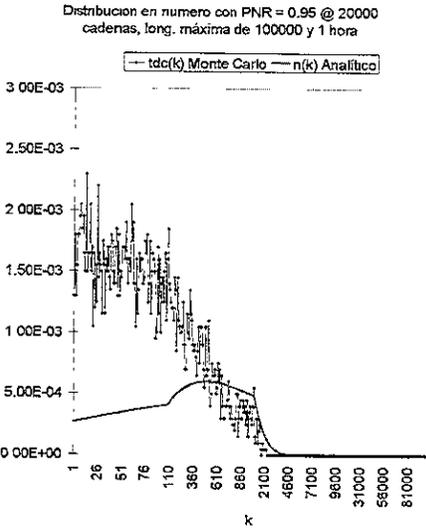


e')

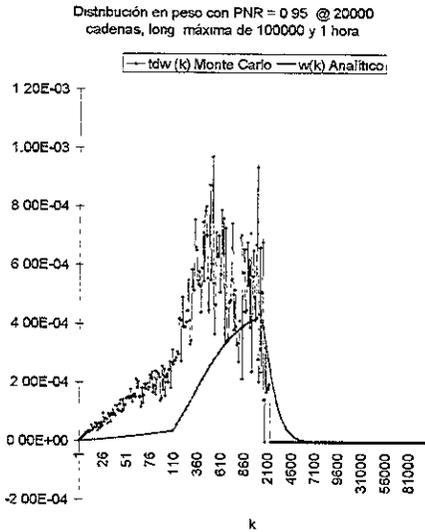
Distribución en peso con PNR = 0.9 @ 20000  
cadenas, long. máxima de 100000 y 1 hora



f)



f)



**Análisis.**

Al igual que en el caso donde se estudiaba el efecto de las longitud máxima de cadena, en este experimento no se obtuvo mejora al introducir una probabilidad de no reacción. De hecho, la tendencia es totalmente contraria a la deseada. A un valor mayor de probabilidad de no reacción, la desviación entre la curva analítica y la experimental es mayor. Esto también se percibe en las gráficas de distribución en peso de tamaño de cadena. Al aumentar la probabilidad de no reacción, son más diferentes las distribuciones analítica y de Monte Carlo.

Cabe resaltar que para analizar el caso con probabilidades variables, no se modificó el algoritmo de Monte Carlo usado para el caso de probabilidades fijas (Fig. 9), lo cual se discutirá con mayor amplitud más adelante.

### 3.2.4 Considerando rapidez de iniciación .

Esto se realizó simplemente agregando el valor de la rapidez de iniciación, dada por las mismas ecuaciones diferenciales. La sección del programa en FORTRAN modificada es la siguiente:

C Ecuaciones de probabilidades de propagación y terminación instantáneas

$$pP = (Rp/(Rtc+Rtd+Rp+ Ri))$$

$$pT = ((Rtc+Rtd)/(Rtc+Rtd+Rp+Ri))$$

A las condiciones de la tabla 2:

**Tabla 2**

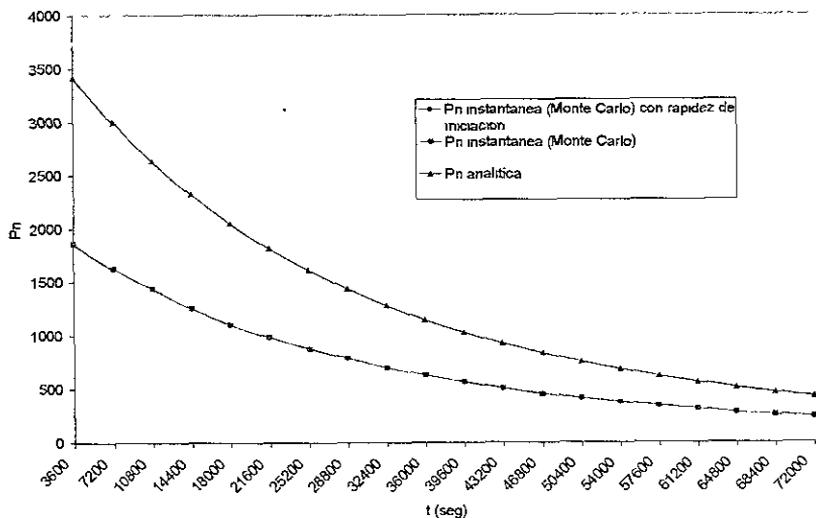
Valor inicial de [I]o	1.00E-02	Valor de la constante kp	1000 l / mol s
Valor inicial de [M]o	10	Valor de la constante ktc	1.00E+08 l / mol s
Valor inicial de Tiempo	0.00E+00	Valor de la constante ktd	1.00E+07 l / mol s
Incrementos de tiempo	60 min	Número de cadenas	20000
Valor de la función f	1	Tamaño máximo de cadena	100000
Valor de la constante kd	1.00E-05 s <sup>-1</sup>		

Se obtienen los siguientes resultados

Figura 22. Efecto de la rapidez de iniciación en el cálculo de probabilidades.

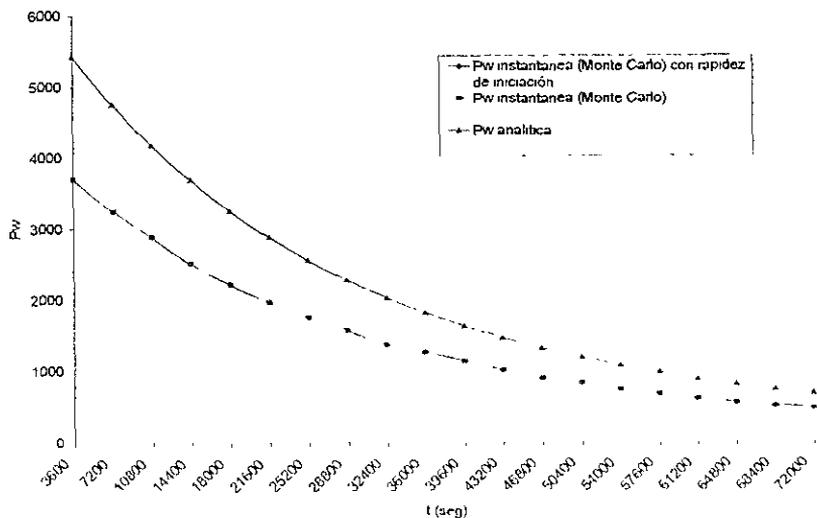
a)

Pn con rapidez de iniciación

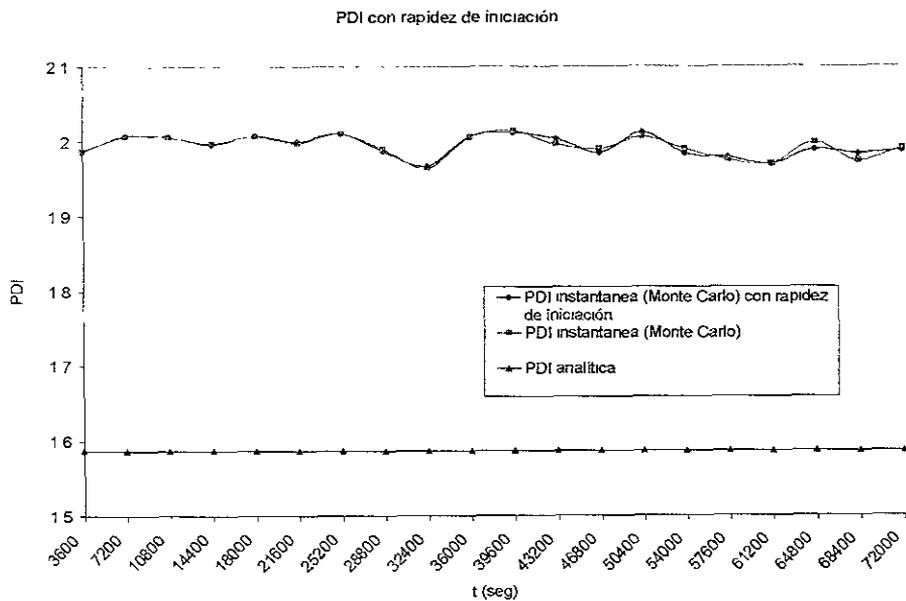


b)

Pw con rapidez de iniciación

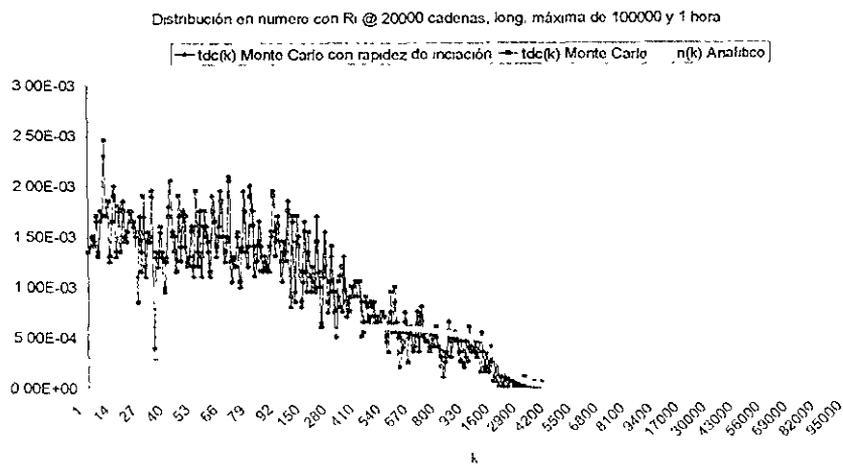


c)



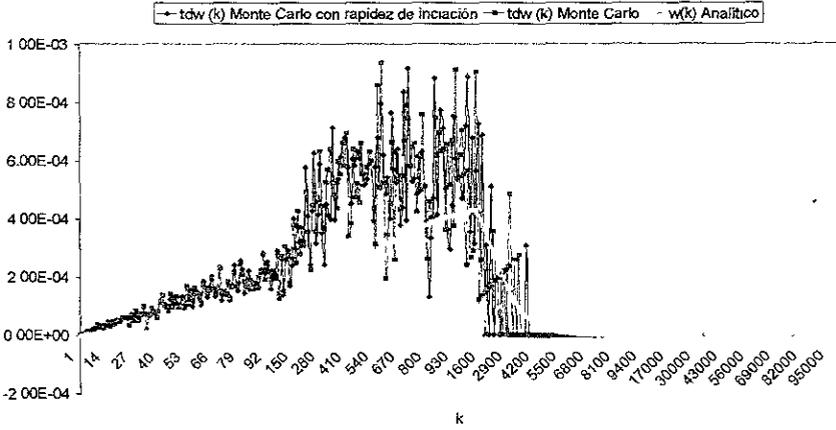
**Figura 23.** Gráficas de distribución en número [ $dtc$  vs.  $n(r)$ ] y distribución en peso de tamaño de cadena, [ $dwt$  vs.  $w(r)$ ] considerando la rapidez de iniciación

a)



b)

Distribución en peso con Ri @ 20000 cadenas, long máxima de 100000 y 1 hora



## Análisis

Al igual que el ejercicio con probabilidades de no reacción, no se percibe una mejora sustancial en el comportamiento de las curvas; de hecho, son casi idénticas. Esto quiere decir que no influye la rapidez de iniciación. Solo notamos una pequeña diferencia en las curvas de distribución en peso y esto puede ser ocasionado por la utilización del método aleatorio en la obtención de los datos.

### 3.2.5 Considerando una relación del peso molecular en la rapidez de no reacción

Nuevamente, siguiendo la sugerencia de Guillot, se probó darle una dependencia del peso molecular al término de “rapidez de no reacción”. Esta relación introduce el valor de una constante  $b$ , la que se varía para tratar de ajustar las curvas. El programa modificado queda:

$$R_{pw} = b \cdot P_w^{-3.4}$$

El programa modificado queda de la siguiente manera:

- C Relación del peso molecular con la rapidez  
 $b = 200.d8$   
 $R_{pw} = b * P_w^{-3.4d0}$
- C Ecuaciones de Propagación y terminación instantáneas  
 $pP = (R_p / (R_{tc} + R_{td} + R_p + R_{pw}))$   
 $pT = ((R_{tc} + R_{td}) / (R_{tc} + R_{td} + R_p + R_{pw}))$

A las condiciones de la tabla 3:

Tabla 3

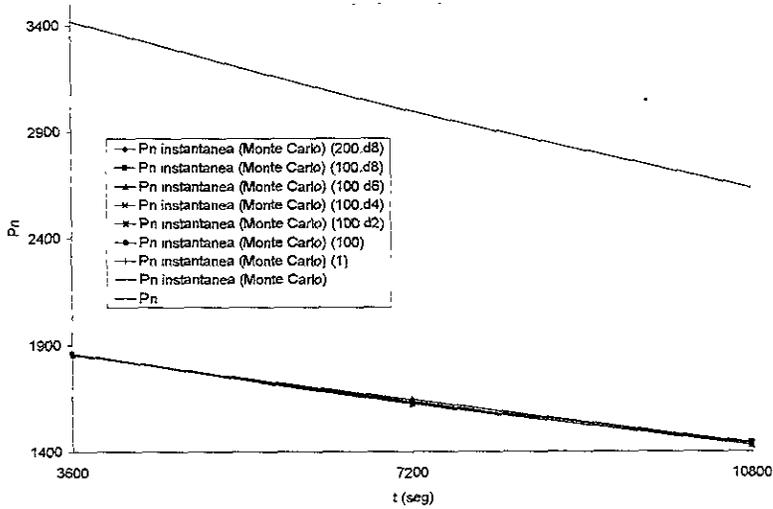
Valor inicial de [I] <sub>0</sub>	1.00E-02	Valor de la constante k <sub>p</sub>	1000 l / mol s
Valor inicial de [M] <sub>0</sub>	10	Valor de la constante k <sub>tc</sub>	1.00E+08 l / mol s
Valor inicial de Tiempo	0.00E+00	Valor de la constante k <sub>td</sub>	1.00E+07 l / mol s
Incrementos de tiempo	60 min	Número de cadenas	20000
Valor de la función f	1	Tamaño máximo de cadena	100000
Valor de la constante k <sub>d</sub>	1.00E-05 s		

Se obtuvieron los siguientes resultados (Fig. 24 y 25). Cabe resaltar que solo se realizaron cálculos para los primeros incrementos de tiempo, ya que el tiempo de cómputo era excesivo.

Figura 24. Gráficas de comparación considerando que el peso molecular afecta la rapidez de "no-reacción".

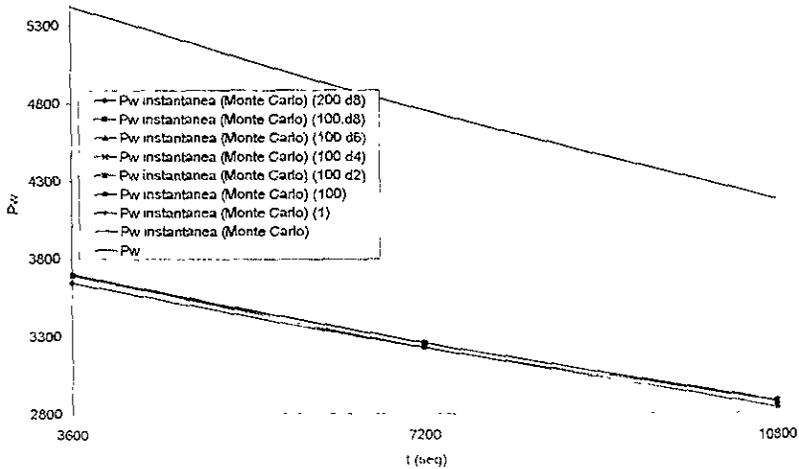
a)

$P_n$  con velocidad de no reacción relacionada con el Peso Mol.



b)

$P_w$  con velocidad de no reacción relacionada con el Peso Mol



c)

PDI con velocidad de no reacción relacionada con el Peso Mol.

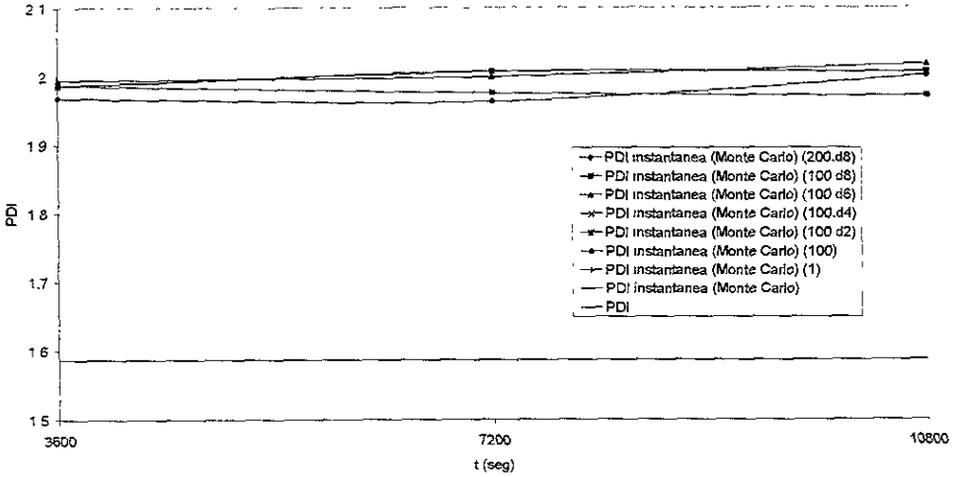
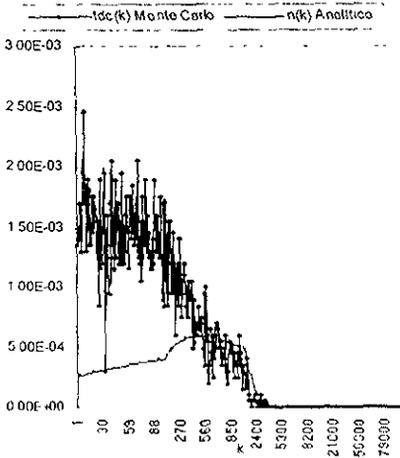


Figura 25. Gráficas de distribución en número [ $dnc$  vs  $n(r)$ ] y distribución en peso [ $dwt$  vs.  $w(r)$ ] considerando una relación con el peso molecular

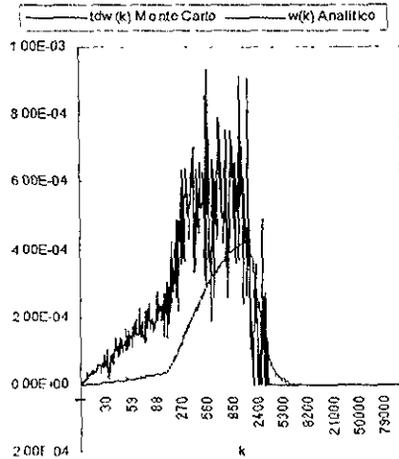
a)

Distribución en número con  $b=1$  @ 20000 cadenas, long máxima de 100000 y 1 hora



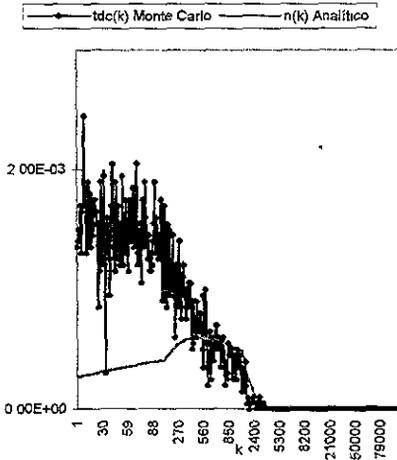
a')

Distribución en peso con  $b=1$  @ 20000 cadenas, long máxima de 100000 y 1 hora



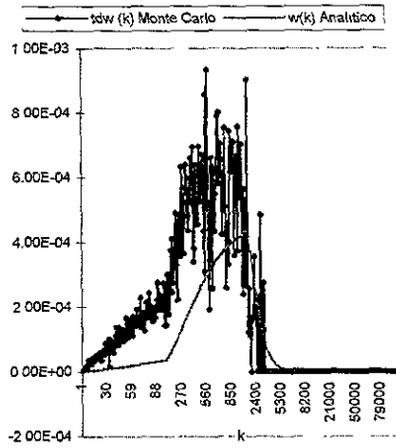
b)

Distribución en número con  $b = 100 @ 20000$  cadenas, long. máxima de 100000 y 1 hora



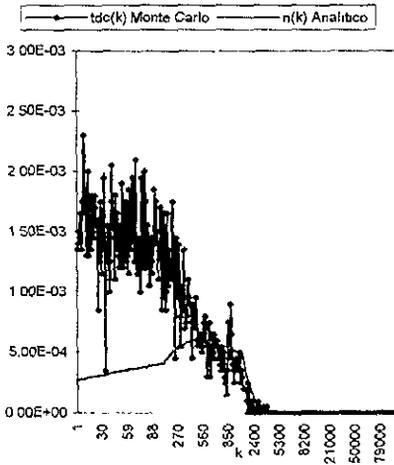
b')

Distribución en peso con  $b = 100 @ 20000$  cadenas, long máxima de 100000 y 1 hora



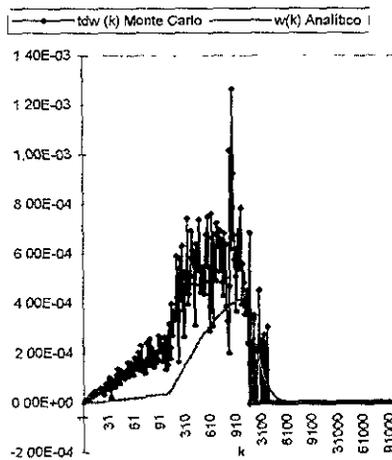
c)

Distribución en número con  $b = 100.d2 @ 20000$  cadenas, long. máxima de 100000 y 1 hora



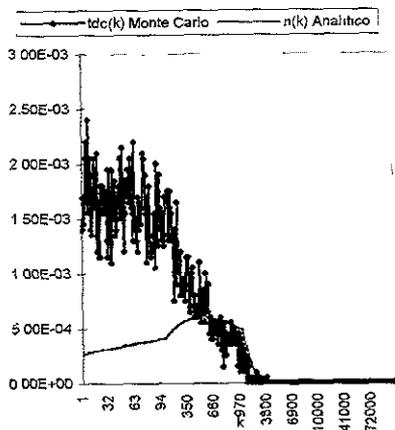
c')

Distribución en peso con  $b = 100.d2 @ 20000$  cadenas, long máxima de 100000 y 1 hora



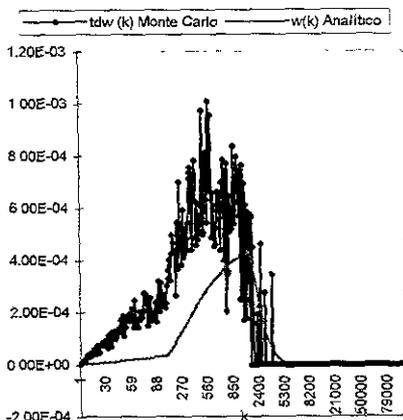
d)

Distribución en número con  $b = 100 \text{ d4} @ 20000$  cadenas, long máxima de 100000 y 1 hora



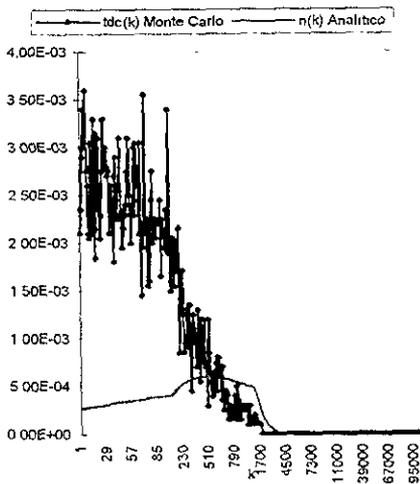
d')

Distribución en peso con  $b = 100 \text{ d4} @ 20000$  cadenas, long máxima de 100000 y 1 hora



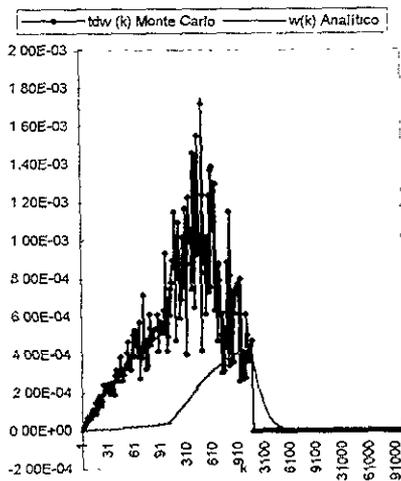
e)

Distribución en número con  $b = 200 \text{ d8} @ 20000$  cadenas, long máxima de 100000 y 1 hora



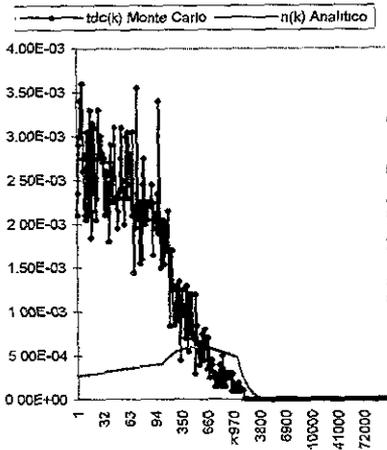
e')

Distribución en peso con  $b = 100 \text{ d8} @ 20000$  cadenas, long máxima de 100000 y 1 hora



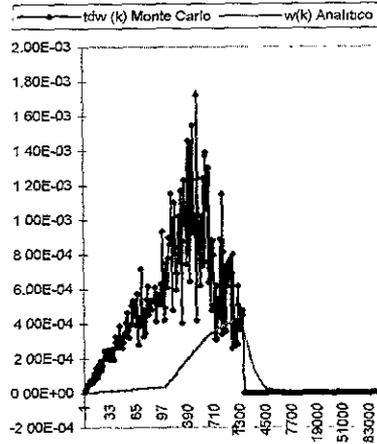
f)

Distribución en número con  $b = 200.d8 @ 20000$   
cadenas, long máxima de 100000 y 1 hora



f')

Distribución en peso con  $b = 200.d8 @ 20000$   
cadenas, long máxima de 100000 y 1 hora



## Análisis

De la misma manera que los casos anteriores, el introducir un factor que involucre el peso molecular promedio en peso en la rapidez de reacción, no mejora el comportamiento de las distribuciones, ni las curvas simuladas de  $P_n$ ,  $P_w$  y  $PDI$ . Hasta este punto, y como se ha mencionado anteriormente, la predicción de nuestro simulador sólo tiene poder cualitativo. Es por esto que se propone un algoritmo de Monte Carlo diferente, que al igual que éste, considere la cinética y la distribución de tamaño de cadena en polimerización lineal por radicales libres.

En la siguiente sección se intenta desarrollar un nuevo simulador, basado en un algoritmo diferente al usado hasta este momento.

### 3.2.6. Simulación por Monte Carlo de la cinética y distribución de tamaños de cadena en polimerización por radicales libres usando el algoritmo de Lu, Zhang y Yang<sup>6</sup>.

La desviación teórica de las ecuaciones cinéticas de polimerización por radicales libres se debe generalmente a la suposición del estado estacionario. Aunque esta suposición trabaja bien para la mayoría de los casos, esta es inválida durante el inicio de la reacción. Para describir completamente el proceso cinético de las reacciones químicas, el método usual es resolver una serie de ecuaciones diferenciales. Sin embargo, difícilmente se pueden resolver analíticamente. Al parecer las ventajas que ofrece el modelo de Monte Carlo en la simulación de las reacciones químicas son: 1) Toma en cuenta explícitamente el hecho de que la evolución con respecto al tiempo del sistema reaccionante es un proceso discreto y estocástico. 2) El problema se puede resolver sin la suposición del estado estacionario en la polimerización. 3) El algoritmo es sencillo y puede ser aplicado a problemas más complejos. Sin embargo, este método no se había utilizado para la cinética y distribución de longitud de cadena para la polimerización por radicales libres.

#### 3.2.6.1 Principios para la simulación estocástica de sistemas químicos reaccionantes<sup>6</sup>.

La simulación de Monte Carlo para sistemas químicos reaccionantes se basa en la ecuación que describe estocásticamente la evolución del sistema con el tiempo. Supongamos un volumen  $V$  que contiene una mezcla espacialmente homogénea de  $N$  moléculas de las especies químicas  $S_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ), y estas  $N$  especies pueden interactuar en  $M$  reacciones químicas  $R_\mu$  ( $\mu = 1, 2, \dots, M$ ). El tipo de reacción  $\mu$  que sucede en el intervalo de tiempo ( $t \rightarrow t + \tau$ ) puede ser determinado por un número aleatorio distribuido uniformemente,  $r_i$ , como lo muestra la siguiente ecuación:

$$\sum_{i=1}^{\mu-1} P_i < r_i < \sum_{i=1}^{\mu} P_i \quad (71)$$

donde

$$P_v = \frac{R_v}{\sum_{v=1}^M R_v} \quad (72)$$

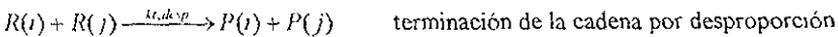
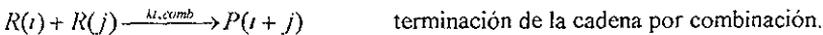
donde  $P_v$  es la probabilidad de la reacción  $v$  y  $R_v$  es la rapidez de la reacción  $v$ . Para una reacción bimolecular de segundo orden,  $R_v$  puede escribirse de la siguiente manera

$$R_v = k_{lm} \cdot X_l \cdot X_m \quad (73)$$

donde  $k_{lm}$  es la constante de reacción microscópica en la simulación de Monte Carlo.  $X_l$  y  $X_m$  son el número de moléculas de las especies  $l$  y  $m$  respectivamente.  $P_v$  satisface la condición dada por la ecuación (74)

$$\sum_{v=1}^M P_v = 1 \quad (74)$$

El mecanismo más simple de polimerización por radicales libres incluye las siguientes reacciones.



donde  $A$  es el iniciador,  $M$  es el monómero;  $R(j)$  es la cadena de radicales con longitud de cadena  $j$ .  $k_d$ ,  $k_p$  y  $k_t$  son las constantes de reacción de iniciación, propagación y terminación respectivamente

En los métodos pseudo-estacionarios como el método de sector rotante (RS), el cual proporciona un método para evaluar la relación de  $k_p / k_i$  y  $k_p$ , la constante  $k_d$  varía con el tiempo, como se indica en la ecuación (75)

$$k_d(t) = k_d \cdot I(t) \quad (75)$$

donde  $I(t)$  es la intensidad de la luz dependiente del tiempo. Las probabilidades de reacción de varios canales de reacción al tiempo  $t$  están dadas por las ecuaciones (76-79).

$$P_i = \frac{k_d \cdot I(t) X_A(t)}{\sum} \quad (76)$$

$$P_p(j) = \frac{k_p \cdot X_{R(j)}(t) X_M(t)}{\sum} \quad j=1, 2, \dots, j_{\text{MAX}} \quad (77)$$

$$P_i(i, j) = \frac{k_i \cdot X_{R(i)}(t) X_{R(j)}(t)}{\sum} \quad i, j=1, 2, \dots \quad (78)$$

donde

$$\sum = k_d \cdot I(t) X_A(t) + \sum_j k_p \cdot X_{R(j)}(t) X_M(t) + \sum_{i,j} k_i \cdot X_{R(i)}(t) X_{R(j)}(t) \quad (79)$$

Las probabilidades dadas en las ecuaciones (76-79) cumplen con la siguiente condición de normalización:

$$P_i + \sum_i P_p(i) + \sum_{i,j} P_i(i, j) = 1 \quad (80)$$

En la simulación estocástica exacta, el intervalo entre dos reacciones sucesivas,  $t$ , es también una variable estocástica que puede ser determinada por otro número aleatorio uniformemente distribuido en un intervalo unitario,  $t_2$ .

$$\tau = \left( \frac{1}{\sum_{v=1}^M R_v} \right) \ln \left( \frac{1}{r_2} \right) = \frac{1}{\alpha_o} \ln \left( \frac{1}{r_2} \right) \quad (81)$$

Se debe enfatizar que la constante  $k_{tm}$  en las simulaciones de Monte Carlo es microscópica y estocástica lo que significa que las moléculas reaccionarán a esa rapidez dentro del intervalo de tiempo  $\tau$ . Sin embargo, las constantes de rapidez macroscópicas y determinísticas como  $k^{exp}$ , que se obtienen experimentalmente, contienen dimensiones de concentración (número de moléculas por unidad de volumen) o una cantidad de concentración (moles por unidad de volumen), en lugar de el número total de moléculas. Por lo tanto, las constantes de rapidez se pueden interconvertir usando las ecuaciones (82) y (83).

$$k^{MC} = k^{exp} \quad \text{para reacciones de primer orden} \quad (82)$$

y

$$k^{MC} = \frac{k^{exp}}{V \cdot N_a} = \frac{k^{exp} \cdot [A]_0}{X_A^0} \quad \text{para reacciones de segundo orden} \quad (83)$$

que dependen del orden de las reacciones. Aquí  $[A]_0 = X_A^0 / (V \cdot N_a)$  y  $X_A^0$  son la concentración inicial y número inicial de moléculas de la especie A,  $N_a$  es el número de Avogrado y  $V$  es el volumen total del sistema. Después de la transformación, los resultados de la simulación pueden ser comparados con resultados experimentales

### 3.2.6.2. Descripción del procedimiento de la simulación<sup>6</sup>.

Basado en lo anterior, a continuación se describe el procedimiento para simular la evolución estocástica del tiempo para la polimerización por radicales libres. Sólo se considerará el caso en el que las reactividades de los radicales poliméricos son independientes de la longitud de cadena. Esto simplifica el cálculo de las probabilidades de reacción y la predicción de la longitud de cadena que va a reaccionar

Para lograr este propósito cada radical tiene una etiqueta  $j$  ( $j = 1, 2, \dots, X_R$ ), y la longitud de cadena se almacena en  $R(j)$ . Por lo tanto, cuando un radical de tamaño  $j$  reacciona por propagación, el valor de  $R(j)$  se aumenta en uno. No obstante, si la terminación sucede entre un par de radicales con etiquetas  $l$  y  $m$  ( $l > m$ ), el número total de radicales disminuye en dos y los radicales restantes con etiquetas mayores a  $m$  son renombrados para que la etiqueta más larga corresponda al número total de radicales temporales,  $X_R$ . En la simulación, el número total de radicales se ajusta a menos de 500, valor probado con el que se obtienen muy buenos resultados estadísticos de tamaños de cadena y perfiles de concentración de radicales. Los  $i$ -meros terminados se almacenan en  $P(i)$ .

Cuando las reactividades son independientes de la longitud de cadena, las ecuaciones (76-69) se pueden simplificar de la siguiente manera.

$$P_i = \frac{k_d(t)X_A(t)}{\sum} \quad (84)$$

$$P_p = \sum_i P_p(i) = \frac{k_p \cdot X_M(t)X_R(t)}{\sum} \quad (85)$$

$$P_t = \sum_{i,j} P_t(i,j) = \frac{k_t \cdot X_R(t)X_R(t)}{\sum} \quad (86)$$

donde

$$\sum = k_d(t)X_A(t) + k_p \cdot X_R(t)X_M(t) + k_t \cdot X_R(t)X_R(t) \quad (87)$$

las cuales cumplen con la siguiente condición

$$P_i + P_p + P_t = 1 \quad (88)$$

El proceso de simulación involucra los siguientes pasos

Paso 0 (Iniciación): Se introducen los valores deseados de las constantes de reacción medidos experimentalmente y el número inicial de monómeros,  $X_M$ , y de iniciadores,  $X_A$ . Posteriormente las constantes experimentales se transforman a  $k^{MC}$ , de acuerdo con las ecuaciones (82 – 83) Se fijan la variable de tiempo  $t$  y el centro de reacción  $C$  en cero. Se inician las variables  $P(i)$  y  $R(j)$ , ( $i = 2, 3, \dots, i_{MAX}$  y  $j = 1, 2, \dots, X_R$ ), donde  $P(i)$  es el número de  $i$ -meros y el valor de  $R(j)$  es la longitud de la cadena con etiqueta  $j$ .

Paso 1. Calcular y guardar las probabilidades de reacción,  $P_i$ ,  $P_P$  y  $P_t$ , de acuerdo con las ecuaciones (84 – 88) para los números de moléculas actuales,  $X_A(t)$ ,  $X_M(t)$  y  $X_R(t)$  También se calcula y almacena el valor de  $a_0$ , de la ecuación (81).

Paso2 Generar dos intervalos uniformemente distribuidos de números aleatorios,  $r_1$  y  $r_2$ , para calcular  $\mu$  y  $\tau$ , de acuerdo con las ecuaciones (71) y (81).

Paso 3. Usando los valores de  $\mu$  y  $\tau$  obtenidos en el paso 2, incrementar  $t$  en  $\tau$ , y ajustar el número de moléculas para reflejar la ocurrencia de la  $\mu$ -ava reacción  $R\mu$   
Por ejemplo

- i) Si  $R\mu$  es la reacción de iniciación,  $X_A = X_A - 1$ ;  $R(X_R + 1) = 1$  y entonces  $X_R = X_R + 2$
- ii) Si  $R\mu$  es la reacción de propagación, se genera otro número aleatorio  $r_3$  el cual es un entero distribuido uniformemente dentro del intervalo  $(1, X_R)$  para seleccionar una cadena radical que se propague. Si la etiqueta de la cadena radical es  $l$ , entonces  $X_M = X_M - 1$  y la longitud de cadena se aumenta en 1  $R(l) = R(l) + 1$

iii) Si  $R_{\mu}$  es la reacción de terminación, se generan otros dos números aleatorios,  $r_4$  y  $r_5$ , los cuales son enteros distribuidos uniformemente en el intervalo de  $(1, X_R)$ , para seleccionar dos cadenas radicales de acuerdo con los tipos de terminación. Digamos que las etiquetas de las dos cadenas radicales son  $l$  y  $m$  ( $l > m$ ), respectivamente. Para la terminación por combinación,  $P(R(l) + R(m)) = P(R(l) + R(m)) + 1$ . Para la terminación por desproporción,  $P(R(l)) = P(R(l)) + 1$  y  $P(R(m)) = P(R(m)) + 1$ . Entonces se fija  $X_R = X_R - 2$ , se eliminan las cadenas radicales con etiquetas  $l$  y  $m$  y las cadenas mayores a  $m$  se deben renombrar.

El contador de la reacción se incrementa en 1. La distribución de tamaños de cadena dependiente del tiempo  $t$  se pueden calcular de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$f(i) = \frac{P(i)}{\sum_{i=1}^{i_{\max}} P(i)} \quad (89)$$

$$w(i) = \frac{iP(i)}{\sum_{i=1}^{i_{\max}} iP(i)} \quad (90)$$

El índice de polidispersidad se calcula así

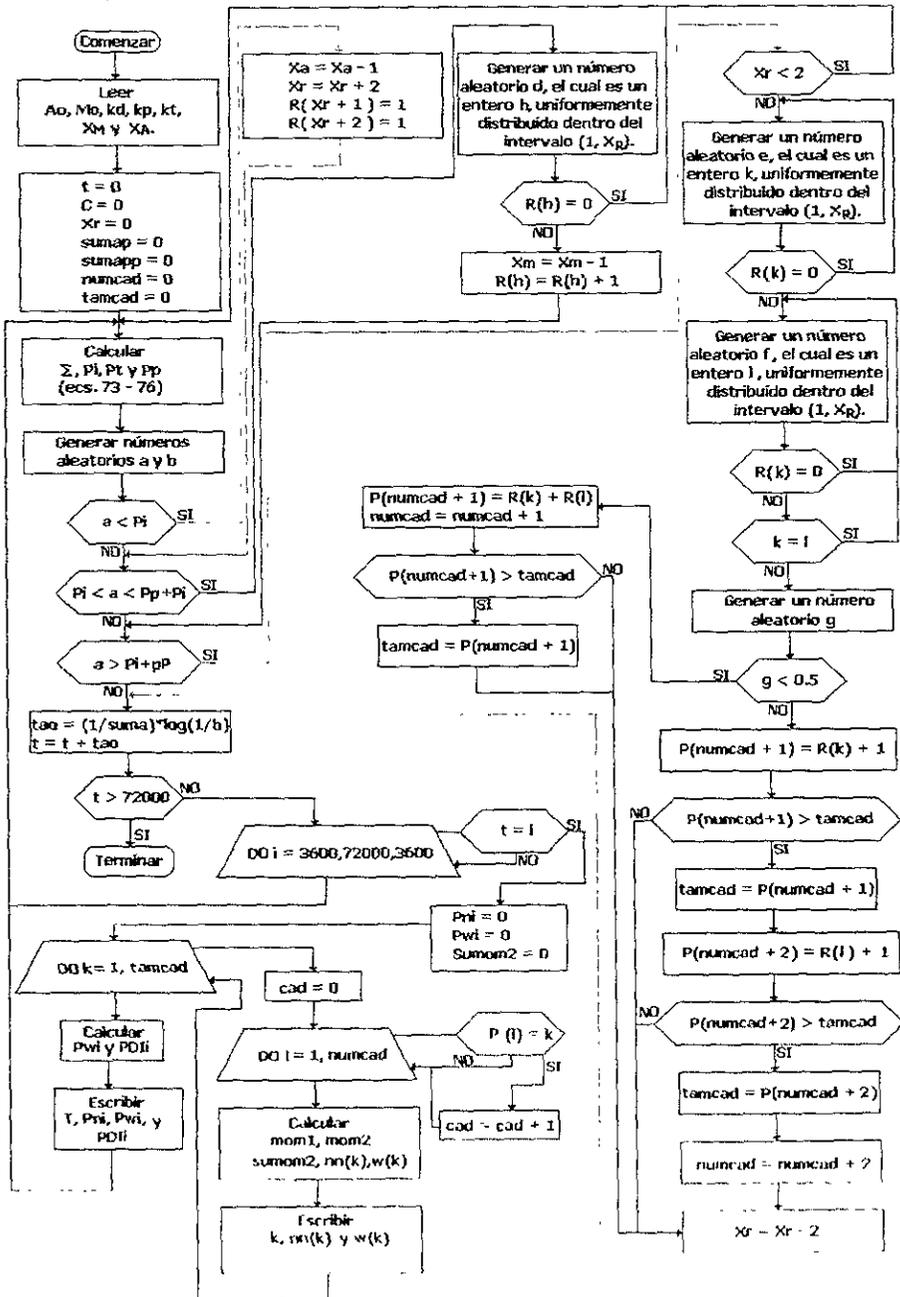
$$d = \frac{X_w}{X_n} \quad (91)$$

donde  $X_w$  y  $X_n$  son los grados de polimerización (tamaños promedio de cadena) en peso y en número, respectivamente. Después se regresa al paso 1.

Al regresar al paso 1 viniendo del 3, es necesario recalcular  $P_n$ ,  $P_w$  y  $P_i$  debido a que los niveles de la población de los reactivos se alteraron en el paso 3.

3.2.6.3 Diagrama de programación.

Figura 26. Diagrama de flujo



### 3.2.6.4 Programa en FORTRAN

```
PROGRAM LUZAYA
!Programa Lu. Zhang y Yang para una simulación
!de cinética y distribución de longitud de cadena
!de una polimerización por radicales libres por
!el Método de Monte Carlo modificado
```

```
DOUBLE PRECISION ran2,P1,Pp,Pt,kd,kp,kt,suma,a,b,e,f
DOUBLE PRECISION g,por,sumap,sumapp,Ao,Mo
DOUBLE PRECISION h,i,j,k,l,m,n,o,q,z
DOUBLE PRECISION Pni,Pwi,sumom2,tamcad,cad,numcad,mom1,mom2
REAL t,tao
DIMENSION P(5000000),R(5000000),Pn(5000000)
DIMENSION delta(5000000),Pw(5000000),tr(100000)
INTEGER : idum
INTEGER : kk, ll, hh
```

```
C C !Contador
C Xa !# de Moléculas de Iniciador
C Xm !# de Moléculas de Monómeros
C Xr !# de Radicales
C ran2 !ran (número aleatorio)
C P1 !Probabilidad de iniciación
C Pp !Probabilidad de propagación
C Pt !Probabilidad de terminación
C kd !Cte de rapidez de descomposición del iniciación
C kp !Cte de rapidez de propagación
C kt !Cte de rapidez de terminación
C suma
C t !Tiempo
C a !# aleatorio
C b !# aleatorio
C d !# aleatorio
C e !# aleatorio
C f !# aleatorio
C g !# aleatorio
C tao !Incremento de tiempo
C por !porcentaje
C sumap
C sumapp
```

```
open (1,file='Datme dat',status='old')
open (2,file='Resul1 out',status='unknown')
open (3,file='Resul2 out',status='unknown')
```

```
WRITE (2,*) 'Valor de |A|o'
READ (1,*) Ao
WRITE (2,*) Ao
WRITE (2,*) 'Valor de |M|o'
READ (1,*) Mo
WRITE (2,*) Mo
WRITE (2,*) 'Valor de Xa'
READ (1,*) Xa
WRITE (2,*) Xa
WRITE (2,*) 'Valor de Xm'
READ (1,*) Xm
WRITE (2,*) Xm
WRITE (2,*) 'Valor de kd'
READ (1,*) kd
WRITE (2,*) kd
WRITE (2,*) 'Valor de kp'
READ (1,*) kp
WRITE (2,*) kp
```

```

WRITE (2,*) 'Valor de kt'
READ (1,*) kt
WRITE (2,*) kt

t = 0.0d0
C = 0
Xr = 0
sumap = 0.0d0
sumapp = 0.0d0
numcad = 0.0d0
tamcad = 0.0d0

100 suma = (kd*Xa) + (kp*Xm*Xr) + (kt*Xr*Xr)
    Pi = (kd*Xa)/suma
    Pp = (kp*Xm*Xr)/suma
    Pt = (kt*Xr*Xr)/suma

a = ran2(idum) !Número aleatorio uno, para fijar
                !el tipo de reacción.

b = ran2(idum) !Número aleatorio dos, para fijar
                !el incremento de tiempo

IF (a < Pi) THEN
IF (Xa < 0) THEN
GOTO 160
ELSE IF (Xm < 0) THEN
GOTO 130
END IF
Xa = Xa - 1.0d0
R(Xr+1) = 1.0d0
R(Xr+2) = 1.0d0
Xr = Xr + 2.0d0
END IF

160 IF (Pi < a < Pp+Pi) THEN
IF (Xm < 0) THEN
GOTO 130
END IF

120 d = ran2(idum)
DO h = 1, Xr
    por = h / Xr
    IF (d < por) THEN
EXIT
END IF
END DO
IF (R(h) == 0) THEN
GOTO 120
END IF
Xm = Xm - 1
R(h) = R(h) + 1
END IF

170 IF (a > Pp+Pi) THEN
IF (Xr < 2.0d0) THEN
GOTO 100
ENDIF

```

```

140 e=ran2(idum)
DO k=1,Xr
por = k / Xr
IF (e < por) THEN
EXIT
END IF
END DO
150 f=ran2(idum)
DO l=1,Xr
por = 1 / Xr
IF (f < por) THEN
EXIT
END IF
END DO
IF (R(k) == 0) THEN
GOTO 140
END IF

IF (R(l) == 0) THEN
GOTO 150
ELSE IF (l == k) THEN
GOTO 150
END IF

g=ran2(idum)
IF ( g < 0.5d0 ) THEN
P(numcad+1) = R(k) + R(l)
numcad = numcad + 1.0d0
IF(P(numcad+1) > tamcad) THEN
tamcad = P(numcad+1)
END IF
GOTO 110
END IF
P(numcad+1) = R(k) + 1
IF(P(numcad+1) > tamcad) THEN
tamcad = P(numcad+1)
END IF
P(numcad+2) = R(l) + 1
IF(P(numcad+2) > tamcad) THEN
tamcad = P(numcad+2)
END IF
numcad = numcad + 2.0d0
110 Xr = Xr - 2
END IF

tao = (1/suma)*log(1/b)
t = t + tao
IF ( t > 72000 ) THEN
GOTO 200
END IF

DO i = 3600,72000,3600
IF ( t > i ) THEN
IF ( tr(i) = - 1 ) THEN
GOTO 180
ENDIF
tr(i) = 1
GOTO 170
ENDIF
180 ENDDO
GOTO 100

```

!Número aleatorio cuatro, para fijar  
!la primera cadena que terminará

!Número aleatorio cinco, para fijar  
!la segunda cadena que terminará

!Número aleatorio seis, para fijar el tipo de terminación  
!Terminación por combinacion

!Terminación por desproporcion

!Incremento de tiempo

130 WRITE (\*,\*) t

```
Pni = 0 d0
Pwi = 0 d0
Sumom2=0 d0
  DO kk = 1,tamcad
    cad= 0.d0
    DO ll = 1,numcad
      IF ( P(ll).eq REAL(kk)) THEN
        cad = cad + 1 d0
      END IF
    END DO
    mom1 = DFLOAT(kk) * (cad/numcad)
    mom2 = DFLOAT(kk) * DFLOAT(kk) * (cad/numcad)
    Pni = Pni + mom1
    !f(mom1.eq 0.d0)mom1=1.d-40
Sumom2=Sumom2+mom2
```

END DO

```
Pwi = Sumom2/Pni
PDI = Pwi / Pni
WRITE(2,*) T, Pni, Pwi, PDI
```

```
DO q=1,numcad
  sumap = sumap + P(q)
END DO
DO q=1,numcad
  Pn(q) = P(q)/sumap
END DO
```

'Distribucion de longitud de cadena en  
'número

```
DO q=1,numcad
  sumapp = sumapp + (q * P(q))
END DO
DO q=1,numcad
  Pw(q) = (q*P(q))/sumapp
END DO
```

'Distribución de longitud de cadena en  
'peso

```
DO q=1,numcad
  delta(q) = Pw(q) / Pn(q)
END DO
```

'Índice de polidispersidad

```
WRITE (3,*) 'Al tiempo =', t
WRITE (3,*) 'K, n(k), w(k), delta'
```

```
DO q=1,numcad
  DO hh = 1,99
    IF (hh == q) THEN
      WRITE(3,*) q, Pn(q), Pw(q), delta(q)
    END IF
  END DO
```

```
DO hh = 100,991,10
  IF (hh == q) THEN
    WRITE(3,*) q, Pn(q), Pw(q), delta(q)
  END IF
END DO
```

```
DO hh = 1000,9901,100
  IF (hh == q) THEN
    WRITE(3,*) q, Pn(q), Pw(q), delta(q)
  END IF
END DO
```

```

END DO

DO hh = 10000,100000,1000
IF (hh == q) THEN
WRITE(3,*) q, Pn(q), Pw(q), delta(q)
END IF
END DO

```

```

END DO

```

```

IF (Xm > 0) THEN
GOTO 100
END IF

```

```

200  END

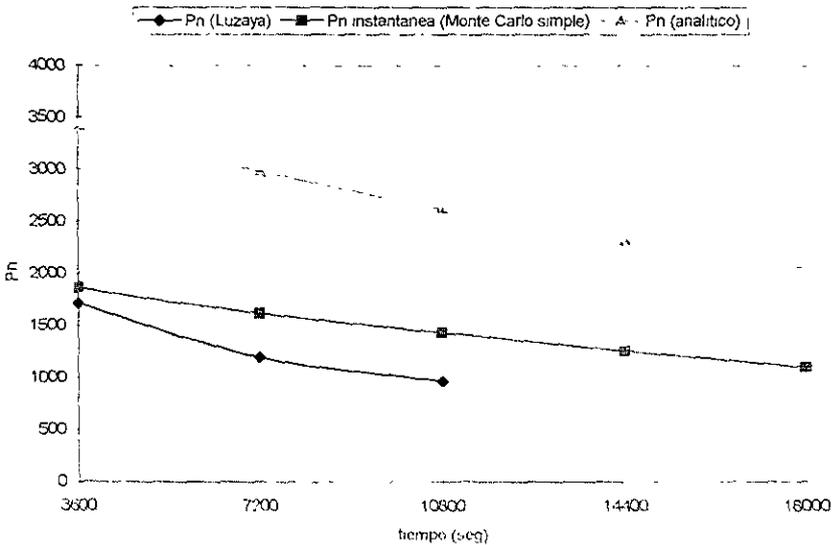
```

### 3.2.6.5 Resultados

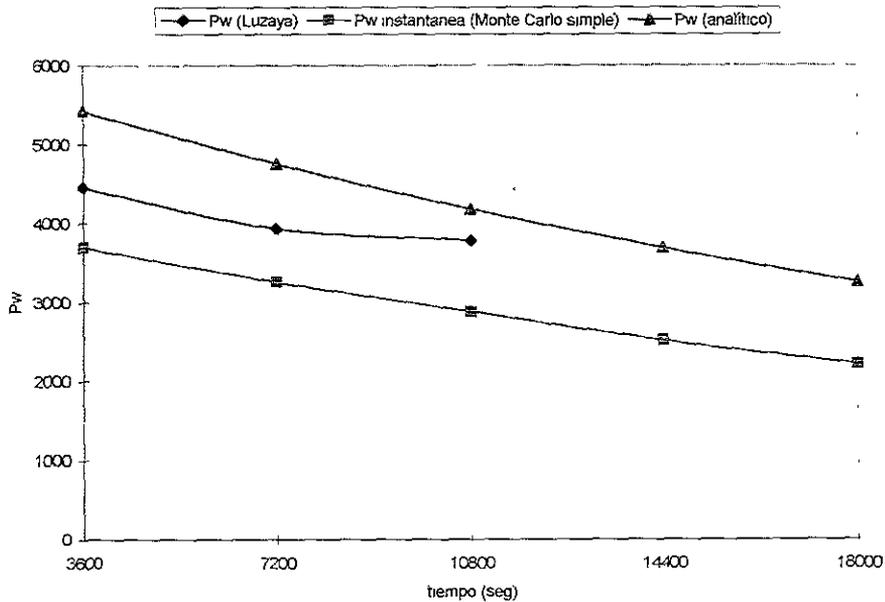
Solo se obtuvieron resultados para los primeros tres incrementos de tiempo debido a que el tiempo de cómputo requerido era excesivo

**Figura 28** Gráficas de comparación entre el método Lung, Zang y Yang, (Luzaya, Monte Carlo modificado), el método de Monte Carlo "simple" (@ numero de cadenas =20000 y longitud máxima de cadenas 10000) y el método analítico.

a)



b)



c)

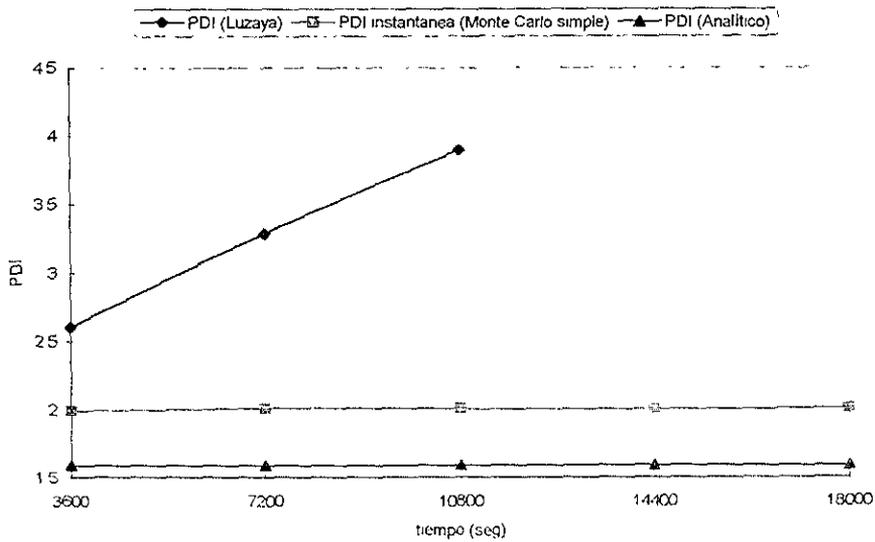
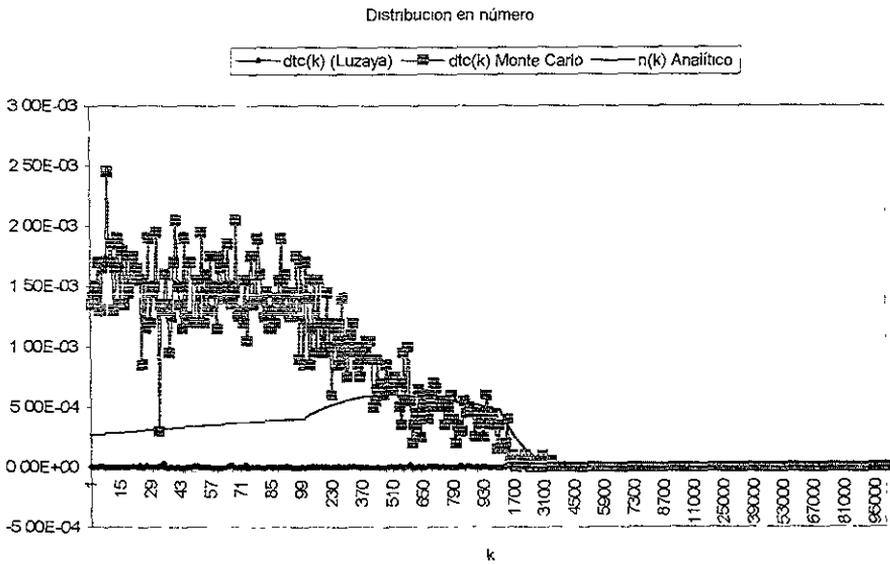
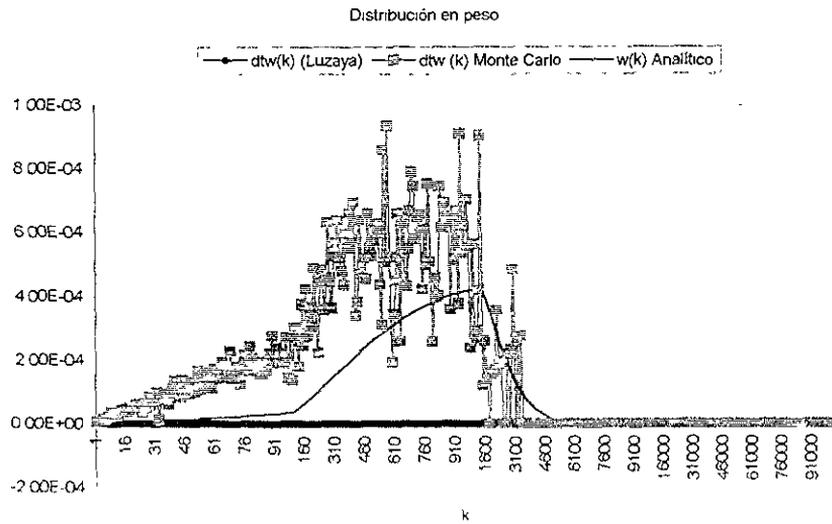


Figura 27. Gráficas de distribución en número [ $d_{tc}(MC)$ ,  $d_{tc}(L)$  y  $n(r)$ ] y distribución en peso [ $d_{tw}(MC)$ ,  $d_{tw}(L)$  y  $w(r)$ ]

a)



b)



### 3.2.6.6 Análisis de resultados:

Primero que nada hay que tomar en cuenta que las comparaciones anteriores se hicieron arbitrariamente; es decir, se compararon los métodos aún sabiendo que existen diferencias significativas entre ellos.

Por ejemplo, en los métodos anteriores el crecimiento de las cadenas es instantáneo, (a intervalos definidos de una hora) En el algoritmo de Monte Carlo, para definir el largo de las cadenas, se toman en cuenta los valores de las probabilidades de reacción para que un evento de la reacción (iniciación, propagación y terminación) ocurra, y posteriormente se realiza el tratamiento estadístico.

Para el método de Luzaya, el crecimiento de las cadenas aumenta conjuntamente con el tiempo de reacción. Es por esta causa que se genera un número aleatorio adicional (utilizando un factor del avance de reacción,  $\alpha_0$  en la ecuación (81)), para calcular los incrementos de tiempo y en cada incremento sólo sucede un evento de reacción, ya sea que se inicie un monómero, se propague una cadena radical o terminen un par de cadenas.

Como se muestra en las gráficas anteriores el comportamiento observado no es el deseado, además de que el tiempo de cálculo es significativamente mayor, en comparación con los métodos anteriores.

Lo rescatable de este método es que permitió reconocer errores de programación que se repetían constantemente en los métodos anteriores, como lo son la selección de las cadenas a reaccionar, o el cálculo de la longitud misma de estas. Sabemos que el número de cadenas que se manejan son mucho mayores al número de cadenas máximo que utilizamos.

Además, si comparamos el método de la sección 3.2.6 con los anteriores, propuestos desde la sección 3.2.1 hasta la sección 3.2.5, podemos encontrar similitudes que nos permiten proponer un algoritmo híbrido, combinando ambos métodos. Los siguientes puntos explican las suposiciones tomadas.

### 1) Probabilidades de reacción:

Las probabilidades de reacción de la sección 3.2.6 se calculan con el siguiente algoritmo

$$P_i = \frac{k_d(t)X_A(t)}{\sum} \quad (84)$$

$$P_p = \sum_i P_p(i) = \frac{k_p \cdot X_M(t)X_R(t)}{\sum} \quad (85)$$

$$P_i = \sum_{i \neq j} P_i(i, j) = \frac{k_t \cdot X_R(t)X_R(t)}{\sum} \quad (86)$$

donde

$$\sum = k_d(t)X_A(t) + k_p \cdot X_R(t)X_M(t) + k_t \cdot X_R(t)X_R(t) \quad (87)$$

En los métodos 3.1 a 3.6 solo se consideran las probabilidades de propagación y de terminación calculándose de la siguiente manera:

Probabilidad de propagación

$$pP = \frac{Rp}{Rtc + Rtd + Rp} \quad (59)$$

Probabilidad de terminación

$$pT = \frac{Rtc + Rtd}{Rtc + Rtd + Rp} \quad (60)$$

Las probabilidades calculadas en el método 3.2.6 consideran la variación temporal de las especies reactivas,  $X_{A, R, M}$ . En los métodos de las secciones 3.2.1 a 3.2.6 se calculan las probabilidades en cada incremento de tiempo considerando el consumo de monómero e iniciador, de acuerdo con las ecuaciones empíricas respectivas

En cambio, en el caso de Luzaya, el cálculo es progresivo, dependiendo del tipo de reacción que ocurra, por lo que se consideró que la resolución de las ecuaciones diferenciales otorga un mejor valor a estas probabilidades que finalmente son las piezas esenciales en los cálculos efectuados ya que son estas las que definen las condiciones de las reacciones.

## 2) Constantes de reacción:

Para los primeros casos se utilizaron constantes de reacción del mismo orden a las que se obtienen experimentalmente en una polimerización lineal de primer orden. La ecuación (82) del método 3.2.6 es la siguiente:

$$k^{MC} = k^{exp} \quad \text{para reacciones de primer orden} \quad (82)$$

Aunque esta aseveración es válida únicamente para  $k_d$ , utilizamos los mismos valores de  $k_p$ ,  $k_{tc}$  y  $k_{td}$  como una simplificación del algoritmo

## 3) Intervalo entre dos reacciones sucesivas.

El método 3.2.6 calcula el intervalo de las reacciones sucesivas generando un número aleatorio, de acuerdo con la ecuación (81)

$$\tau = \left( \frac{1}{\sum_{v=1}^M R_v} \right) \ln \left( \frac{1}{r_2} \right) = \frac{1}{\alpha_0} \ln \left( \frac{1}{r_2} \right) \quad (81)$$

donde  $r_2$  es el número aleatorio y  $\alpha_0$  es una constante

En los otros métodos, el intervalo entre reacciones no se considera como tal. Esto es porque se calcula la concentración de las especies reactivas en cada momento resolviendo las ecuaciones diferenciales, pero solo se resuelve el método de Monte Carlo en intervalos de una hora para reducir el tiempo de cómputo. De cualquier forma, las probabilidades sí se calculan en cada incremento de tiempo de la integración numérica de las ecuaciones de rapidez de reacción.

Para el nuevo método se respeta esta última manera de manejar los resultados, para poder tener una adecuada comparación entre ambos métodos.

#### 4) Cálculo de longitud o tamaño de cadena.

Es en este punto donde radica la principal diferencia entre ambos métodos. Para el primer método, el grado de polimerización DP únicamente aumenta si la condición de propagación se cumple. Esto es, se le aumenta una unidad, equivalente a la unión de una unidad monomérica al tamaño de la cadena analizada.

Para el método 3 7 se tienen más condiciones que fueron incluidas en el programa

*1) Al igual que en el primer método, la condición de propagación significa la adición de una unidad polimérica a la cadena principal del polímero ( $DP(z,1) = DP(z,1) + 1$ )*

<pre> IF ( pl &lt; xx &lt; pl+pP) THEN   IF (Xr &lt; 2) THEN     GOTO 120   END IF 210  yy=ran2(idum)       DO z1 = 1,Xr         por = z1 / Xr         IF (yy &lt; por) THEN           EXIT         END IF       END DO       IF (z1 &gt; Xr) THEN         GOTO 210       END IF       IF ( DP(z,1) = 0.0D0 ) THEN         GOTO 210       END IF </pre>	<p>!Condición de propagación</p> <p>!Número alatorio, para fijar !la cadena que se propagara</p>
---	--

```

DP(z1) = DP(z1) + 1
END IF

```

ii) Ahora también se toman en cuenta las probabilidades de terminación.

```

IF ( xx > pl+pP ) THEN                !Condición de terminación
    IF(Xr < 2) THEN
        GOTO 120
    END IF
160   aa=ran2(idum)                    !Número aleatorio, para fijar la
    DO z2 = 1,Xr                       !primera cadena que se terminará
        por = z2 / Xr
        IF (aa < por) THEN
            EXIT
        END IF
    END DO
170   bb=ran2(idum)                    !Número aleatorio, para fijar la
    DO z3 = 1,Xr                       !segunda cadena que se terminará
        por = z3 / Xr
        IF (bb < por) THEN
            EXIT
        END IF
    END DO

    IF(z2==z3) THEN
        GOTO 170
    END IF

    IF ( DP(z2) == 0 0D0 ) THEN
        GOTO 160
    END IF

    IF (z2 > Xr) THEN
        GOTO 210
    END IF

    IF ( DP(z3) == 0 0D0 ) THEN
        GOTO 170
    END IF

    IF (z3 > Xr) THEN
        GOTO 210
    END IF

```

iii) Por ejemplo, si la terminación es por desproporción a dos cadenas diferentes, elegidas al azar se les suma un unidad.

```

cc = ran2(idum)                        !Número aleatorio para fijar
II (cc < 0.5d0) THEN                  !el tipo de terminación
    !terminacion por desproporcion

    DP11R(cont+1) = DP(z?)
    DP(z?) = 0 0D0

    II (DP11R(cont+1) = lamca3) THEN

```

```

tamcad = DPTEP(CONT + 1)
END IF

DPTEP(cont+2) = DP(z3)
DP(z3) = 0 0D0

IF (DPTEP (cont +2) > tamcad) THEN
tamcad = DPTEP(CONT + 2)
END IF

cont = cont + 2

GOTO 110
END IF

```

iv) Finalmente si se cumple con la probabilidad de que se de la terminación por combinación, la suma de dos cadenas escogidas al azar, será el valor final de la longitud de una sola cadena.

```

DPTEP(cont+1) = DP(z2) + DP(z3) 'Terminación por combinación
DP(z2) = 0.0D0
DP(z3) = 0 0D0

```

```

IF (DPTEP (cont +1) > tamcad) THEN
tamcad = DPTEP(CONT + 1)
END IF

```

```

CONT = CONT + 1

```

```

110 z4 = 0

```

```

DO z4=1,Xr
IF (DP(z4) == 0 0d0) THEN
z5 = 0
DO z5=z4,Xr
IF (DP(z5) > 0 0D0) THEN
DP(z4) = DP(z5)
DP(z5) = 0 0d0
EXIT
END IF
END DO

```

```

END IF
END DO

```

```

Xr = Xr - 2 0d0

```

```

END IF

```

## 5) Cantidad de monómero.

Otra limitante importante en el método 3.2.6 es la cantidad inicial, tanto del monómero como del iniciador. En el primer método la limitante principal era la longitud máxima de cadena, y a la vez se fijaba el número total de cadenas que se iban a utilizar. Para este caso únicamente se fijó el valor de número máximo de cadenas utilizando la concentración inicial de los otros métodos.

## 6) Programa en FORTRAN

En general, la estructura principal del programa en FORTRAN es muy similar al anterior. Lo único que se consideró cambiar fueron los cinco pasos anteriores. El tratamiento estadístico que se utilizó es similar en ambos casos, todo esto para facilitar la comparación de los métodos.

### Program "Híbrido"

EXTERNAL FEX, JEX

DOUBLE PRECISION ATOL, RWORK, RTOL, T, TOUT, Y, tmc, tfinal

DIMENSION : Y(2), ATOL(2), RWORK(52), IWORK(20), tam(50000)

DIMENSION : dte(100000), dtw(100000), w(100000)

DIMENSION DP(1000000), DPITER(100000)

DOUBLE PRECISION N, M, A, ss, i, j, l, idum, h, q, dpl, dpm, z1, z2, z3, dd, cadDP

DOUBLE PRECISION PID, ran2, xx, yy, aa, bb, cc, pi, pP, pI, sumDP, cuadsunDP

DOUBLE PRECISION cuadDP, sumcuadDP, delta, Ri, Rp, Rte, Rtd, Pni, Pn, Pwi, z5

DOUBLE PRECISION PDI, tao, beta, PDI, cad, mom1, mom2, Sumom2, f, kd, kp, z4

DOUBLE PRECISION kte, ktd, numcad, tamcad, Rpw, b, ao, taot, tiempo, Xr, por

INTEGER CONT

C INTEGER : N, M, A

C INTEGER : ss

C INTEGER : i 'Número del ciclo para tamaño de muestra

C INTEGER : j 'Número del ciclo para tamaño de muestra

C INTEGER : k 'Tamaño de Cadena

C INTEGER : l 'No de cadenas

C INTEGER : idum

C INTEGER : h 'Ciclos logarítmicos

C INTEGER : q

C INTEGER : dpl

C INTEGER : dpm

C INTEGER : z1

C INTEGER : z2

C INTEGER : z3

C REAL : PID 'Constante

C REAL : tam2 'tam (numero aleatorio)

C REAL : xx 'Resultado del generador de numero aleatorio

C REAL : yy 'Resultado del generador de numero aleatorio

C REAL : aa 'Resultado del generador de numero aleatorio

C REAL : bb 'Resultado del generador de numero aleatorio

C REAL cc 'Resultado del generador de número aleatorio  
 C REAL pl 'probabilidad de iniciación  
 C REAL pP 'probabilidad de propagación  
 C REAL . pT 'probabilidad de terminación  
 C REAL . sumDP 'Suma de la variable DP  
 C REAL . cuadsumDP 'Cuadrado de la suma de la variable DP  
 C REAL . cuadDP 'Cuadrado de la variable DP  
 C REAL sumcuadDP 'Suma del Cuadrado de la variable DP  
 C REAL delta 'Delta= [(<DP2>/<DP>2)/<DP>2]\*\*0.5  
 C REAL : R<sub>i</sub> 'Rapidez de iniciación  
 C REAL : R<sub>p</sub> 'Rapidez de propagación  
 C REAL : R<sub>t</sub> 'Rapidez de terminación  
 C REAL : R<sub>td</sub> 'Rapidez de terminación  
 C REAL : P<sub>ni</sub> 'instantanea  
 C REAL : P<sub>n</sub> 'instantanea  
 C REAL : P<sub>vi</sub> 'instantanea  
 C REAL .. P<sub>w</sub> 'instantanea  
 C REAL : PD<sub>i</sub> 'instantanea  
 C REAL tao  
 C REAL :: beta  
 C REAL : PD<sub>i</sub>  
 C REAL cad 'Cadena  
 C REAL mom1 'Momento 1  
 C REAL : mom2 'Momento 2  
 C REAL : Sumom2  
 C REAL . f 'Función f  
 C REAL :: kd 'Constante cinética de iniciación  
 C REAL : kp 'Constante cinética de propagación  
 C REAL : k<sub>t</sub> 'Constante cinética de terminación  
 C REAL : k<sub>td</sub> 'Constante cinética de terminación  
 C REAL .. numcad 'Número de Cadenas  
 C REAL : tamcad 'Tamaño de Cadena  
 C REAL : R<sub>pw</sub> 'Rapidez con relacion al peso molecular  
 C REAL . b  
 C REAL ao 'Rapideces de reacción con respecto al tiempo  
 C REAL : taot 'Incremento de tiempo  
 C REAL : tiempo 'Tiempo de salida  
 C REAL : X<sub>r</sub> 'Cantidad de radicales libres  
 C REAL : por 'Porcentaje

```

open(1,file='Datmc.dat',status='old')
open(2,file='Resul1.out',status='unknown')
open(3,file='Resul2.out',status='unknown')

```

```

NIQ = 2
WRITE(2,*) 'Dar valor inicial de [I]o'
READ(1,*) Y(1)
WRITE(2,*) Y(1)
WRITE(2,*) 'Dar valor inicial de [M]o'
READ(1,*) Y(2)
WRITE(2,*) Y(2)
WRITE(2,*) 'Dar valor inicial de tiempo'
READ(1,*) T
WRITE(2,*) T
WRITE(2,*) 'Dar incrementos de tiempo'
READ(1,*) IOU(1)
WRITE(2,*) IOU(1)
tmc = tout
tfinal = 10.0d0*7200.0d0
DO 2
  R10L = 1D-10
  A10L(1) = 1D-8

```

```

ATOL(2) = 1 D-8
ITASK = 1
ISTATE = 1
IOPT = 1
LRW = 52
LIW = 20
MF = 10

```

```

WRITE (2,*) 'Ecuaciones de rapidez'
WRITE (2,*) 'Ri=2[kd[I]'
WRITE (2,*) 'Dar valor de la funcion f'
READ (1,*) f
WRITE (2,*) f
WRITE (2,*) 'Dar valor de la constante kd'
READ (1,*) kd
WRITE (2,*) kd
WRITE (2,*) 'Rp=kp[M][R*]'
WRITE (2,*) 'Dar valor de la constante kp'
READ (1,*) kp
WRITE (2,*) kp
WRITE (2,*) 'Rtc=ktc[R]**2'
WRITE (2,*) 'Dar valor de la constante ktc'
READ (1,*) ktc
WRITE (2,*) ktc
WRITE (2,*) 'Rtd=ktd[R]**2'
WRITE (2,*) 'Dar valor de la constante ktd'
READ (1,*) ktd
WRITE (2,*) ktd
WRITE (2,*) 'Dar numero de cadenas'
READ (1,*) numcad
WRITE (2,*) numcad
WRITE(2,*) T, [I], [M], RI, RP, RTC, RTD, Pn instantanea (Monte
1Carlo), Pn, Pw instantanea (Monte Carlo), Pw, PDI instantanea
1(Monte Carlo), PDI

```

```

DO 40 IOUT = 1,100000
CALL LSODE(FEX,NEQ,Y,T,TOUT,ITOL,RTOL,ATOL,ITASK,ISTATE,
1 IOPT,RWORK,I,RW,IWORK,LIW,JEX,MF)

```

```

Ri = 2 0I0**kd*Y(1)
Rp = kp*Y(2)*(Ri/(ktc+ktd))**0.5
Rtc = ktc*(Ri/(ktc+ktd))
Rtd = ktd*(Ri/(ktc+ktd))

```

```

C Ecuaciones de propagación y terminación
C tao = Rtd / Rpv
C beta = Rtc / Rp

```

```

tao = Rtd / Rp
beta = Rtc / Rp

```

```

C Pn = 1/(tao + (beta/2))
C Pw = ((2*tao)+(3*beta))/(tao+beta)**2
C PDI = Pw / Pn

```

```

Pn = 1 d0/(tao + (beta/2 d0))
Pw = ((2 d0*tao)+(3 d0*beta))/(tao+beta)**2 d0)
PDI = Pw / Pn

```

```

C Ecuaciones de Propagacion y terminacion instantaneas

```

```

tao = Ri / Rp + Rtc + Rtd

```

```

pl = R1 / ao
pP = Rp / ao
pT = (R1c + R1d) / ao

```

```
DO ll=0,72000,3600
```

```
IF(TOUT==ll)THEN
WRITE(3,*) t
```

```
sumDP = 0 d0
sumcuadDP = 0 d0
Xr=0 d0
cont=0 0d0
cadDP=0 0d0
```

```
DO ss=1,numcad
    DP(ss)=0 0d0
    DPTER(ss)=0 0d0
END DO
```

```
150 IF (cadDP > numcad) THEN
GOTO 140
END IF
```

```
xx=ran2(idum)           'Número aleatorio para fijar el tipo de reacción
```

```
IF ( xx < pl ) THEN
```

```
    DO z4=1,Xr+2
        IF (DP(z4) == 0 0d0) THEN
            DP(z4) = 1 0d0
        END IF
    END DO
    cadDP = cadDP + 2 0d0
    Xr=Xr + 2 0d0
```

```
END IF
```

```
IF ( pl < xx < pl+plP ) THEN           'Condición de propagación
```

```
    IF (Xr < 2) THEN
        GOTO 120
    END IF
```

```
210 yy=ran2(idum)           'Número aleatorio, para fijar
                             'la cadena que se propagará
```

```
DO z1 = 1,Xr
    por = z1 / Xr
    IF (yy < por) THEN
        EXIT
    END IF
END DO
```

```
IF (z1 > Xr) THEN
GOTO 210
END IF
```

```
IF ( DP(z1) == 0 0d0 ) THEN
GOTO 210
END IF
```

```
DP(z1) = DP(z1) + 1
```

```
END IF
```

IF ( xx > pi+pp ) THEN

'Condición de terminación

IF(Xr < 2) THEN  
GOTO 120  
END IF

160

aa=ran2(idum)  
DO z2 = 1,Xr  
por = z2 / Xr  
IF (aa < por) THEN  
EXIT  
END IF  
END DO

'Número aleatorio, para fijar la  
'primera cadena que se terminará

170

bb=ran2(idum)  
DO z3 = 1,Xr  
por = z3 / Xr  
IF (bb < por) THEN  
EXIT  
END IF  
END DO

'Número aleatorio, para fijar la  
'segunda cadena que se terminará

IF(z2==z3) THEN  
GOTO 170  
END IF

IF ( DP(z2) == 0 0D0 ) THEN  
GOTO 160  
END IF

IF (z2 > Xr) THEN  
GOTO 210  
END IF

IF ( DP(z3) == 0 0D0 ) THEN  
GOTO 170  
END IF

IF (z3 > Xr) THEN  
GOTO 210  
END IF

cc = ran2(idum)  
IF (cc > 0 5d0) THEN

'Número aleatorio para fijar  
'el tipo de terminación  
'Terminación por desproporción

DP1ER(cont+1) = DP(z2)  
DP(z2) = 0 0D0

IF (DP1ER(cont + 1) > tamcad) THEN  
tamcad = DP1ER(CONT + 1)  
ENDIF

DP1ER(cont+2) = DP(z3)  
DP(z3) = 0 0D0

IF (DP1ER(cont + 2) > tamcad) THEN  
tamcad = DP1ER(CONT + 2)  
ENDIF

cont = cont + 2

```

GOTO 110
END IF

DPTER(cont+1) = DP(z2) + DP(z3)  !Terminación por combinacion
DP(z2) = 0 0D0
DP(z3) = 0 0D0

IF (DPTER (cont +1) > tamcad) THEN
tamcad = DPTER(CONT + 1)
END IF

CONT = CONT + 1

```

```

110  z4 = 0
      DO z4=1,Xr
      IF (DP(z4) == 0.0d0) THEN
          z5 = 0
          DO z5=z4,Xr
          IF (DP(z5) > 0 0D0) THEN
              DP(z4) = DP(z5)
              DP(z5) = 0 0d0
              EXIT
          END IF
          END DO
      END IF
      END DO

      Xr = Xr - 2 0d0

```

```

END IF

```

```

120  GOTO 150

```

```

140  DX0 = 1,cont
      tam(t) = DPTER(t)
      ENDDO

      Pm = 0. d0
      Pwr = 0 d0
      Sumom2=0 d0
      sumadt(w=0) d0

      DX0 k = 1,tamcad
      cad = 0 d0
      DX0 l = 1,cont
      IF ( tam(l) eq REAL(k)) THEN
          cad = cad + 1 d0
      END IF
      ENDDO

      dte(k) = cad/cont
      sumadt(w = sumadt(w) + DFL.OAT(k) * dte(k)
      dtw(k) = dte(k) * DFL.OAT(k) / sumadt(w
      mom1 = DFL.OAT(k) * (cad / numcad)
      mom2 = DFL.OAT(k) * DFL.OAT(k) * (cad / cont)
      Pm = Pm + mom1
      IF (mom1 eq 0 d0) mom1 = 1 d-10
      Sumom2 = Sumom2 + mom2
      w(k) = (tao + beta) * (tao + (beta / 2. d0) * (tao + beta) * (k - 1))
      * k * exp(-(tao + beta) * k)

      DX0 h = 1 99
      IF (h = k) THEN

```

```
WRITE(3,*) k, dtc(k), dtw(k), w(k)
END IF
END DO
```

```
DO h = 100,991,10
IF (h == k) THEN
WRITE(3,*) k, dtc(k), dtw(k), w(k)
END IF
END DO
```

```
DO h = 1000,9901,100
IF (h == k) THEN
WRITE(3,*) k, dtc(k), dtw(k), w(k)
END IF
END DO
```

```
DO h = 10000,100000,1000
IF (h == k) THEN
WRITE(3,*) k, dtc(k), dtw(k), w(k)
END IF
END DO
```

```
END DO
Pwi = Sumom2/Pmi
PDi = Pwi / Pni
WRITE(2,*) T, Y(1), Y(2), RI, RP, RTC, RTD, Pmi, Pn, Pwi, Pw, PDi
1,PDI
WRITE(*,*) T
END IF
END DO
```

```
20 FORMAT(7H AT T =,E12.4,6H Y =,3E14 6)
IF (ISTATE .LT. 0) GO TO 80
IF (t .gt. tfinal) stop
40 TOUT = TOUT+TINC
```

```
WRITE(6,60)IWORK(11),IWORK(12),IWORK(13)
60 FORMAT(12I11 NO. STEPS =,I4,11H NO F-S =,I4,11H NO J-S =,I4)
STOP
80 WRITE(6,90)ISTATE
90 FORMAT(1//22H ERROR HALT ISTATE =,I3)
STOP
END
```

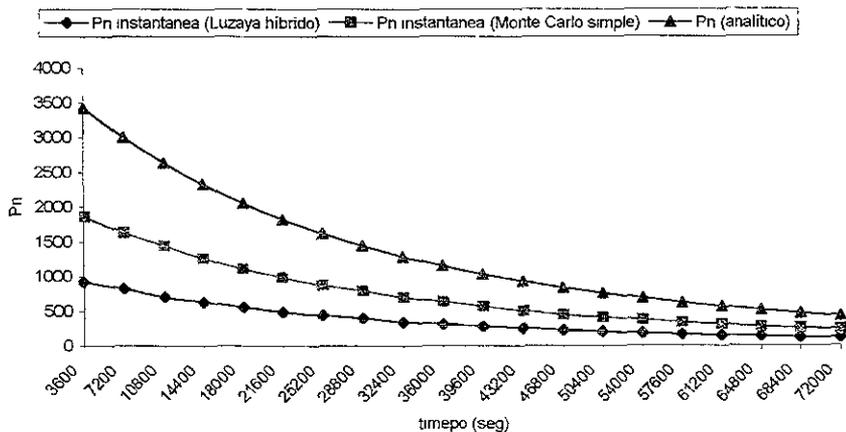
```
SUBROUTINE FEX (NEQ, T, Y, YDOT)
DOUBLE PRECISION T, Y, YDOT
DIMENSION Y(2), YDOT(2)
YDOT(1) = -1.0D-5*Y(1)
YDOT(2) = -1.0D3*Y(2)*((2.0d0*1.0D-5*Y(1))/1.1D8)**0.5
RETURN
END
```

```
SUBROUTINE JEX (NEQ, I, Y, MI, MU, PD, NRPI)
DOUBLE PRECISION PD, I, Y
DIMENSION Y(3), PD(NRPI),3)
RETURN
END
```

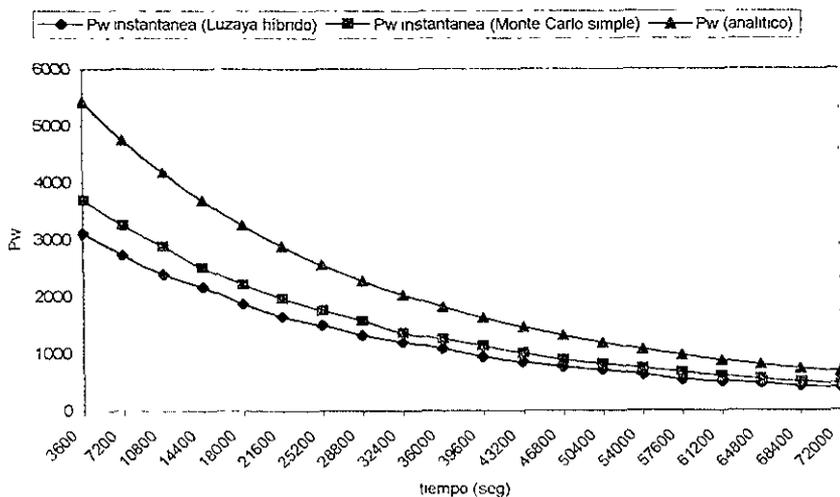
## Resultados:

Figura 29 Gráficas de comparación con el método instantáneo: (Luzaya híbrido), el método de Monte Carlo (@ numero de cadenas = 20000 y longitud máxima de cadenas 10000) y el método analítico.

a)



b)



c)

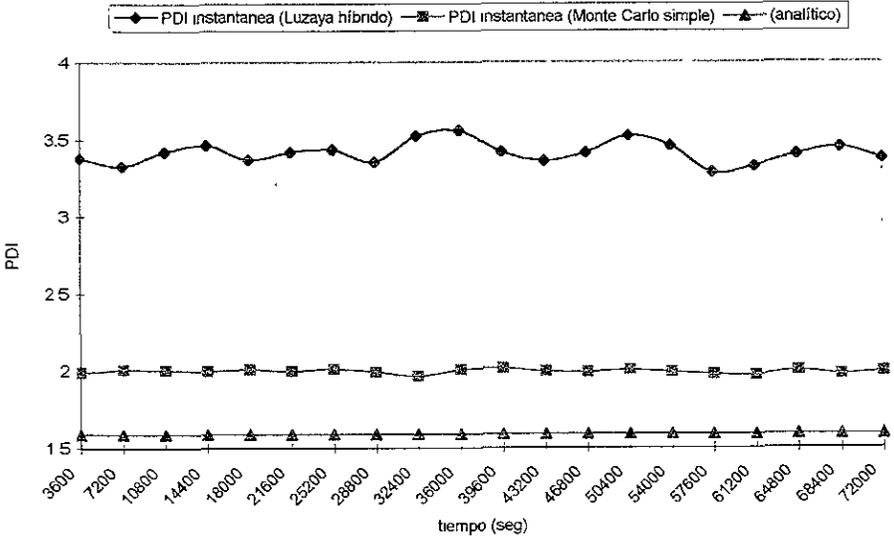
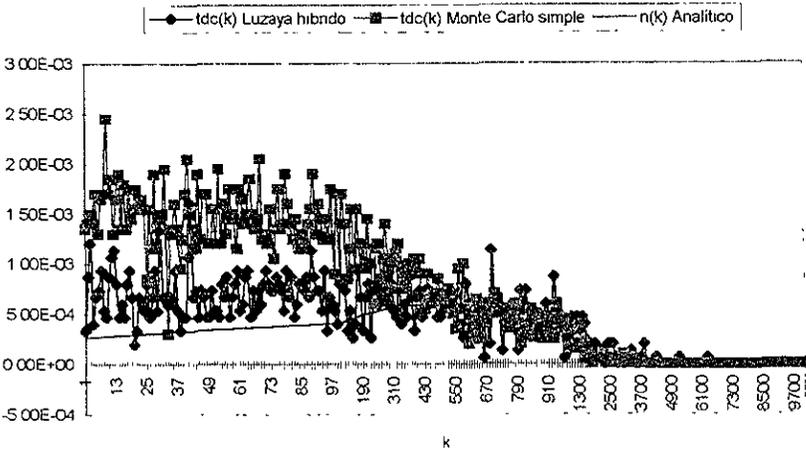


Figura 30. Gráficas de distribución en número [Monte Carlo simple  $dic(k)$ , Luzaya híbrido  $dte(k)$  y  $n(k)$ ].



### **Análisis de resultados:**

Los resultados del método híbrido no fueron los esperados, al igual que en los casos anteriores, aunque podemos ver una mejoría en la distribución en número. Como se puede apreciar en las figuras 29 y 30, existe un desplazamiento, incluso respecto a los datos del método de Monte Carlo "simple" de las secciones 3.2.1 a 3.2.5

Este método fue la última modificación que se efectuó en este capítulo, y hasta el momento únicamente se lograron reproducir cualitativamente los resultados de la polimerización y en muy a groso modo, las distribuciones en número y en peso.

## Capítulo 4. Conclusiones generales y recomendaciones:

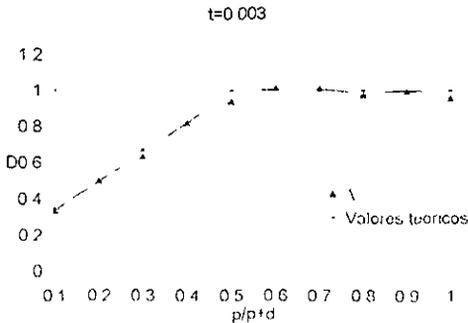
Para poder realizar una conclusión general del trabajo de tesis, es importante puntualizar que inicialmente se programó el desarrollo del mismo en tres grandes secciones, de acuerdo con los tres objetivos establecidos.

Para facilitar el análisis de los alcances de este trabajo, habrá que analizar cada uno de los objetivos de este trabajo.

1. Realizar un simulador para una polimerización sencilla, usando el método de Monte Carlo. El caso más sencillo es una polimerización lineal por radicales libres con probabilidades fijas.

Como se mencionó en la sección uno, el alcance era simplemente reproducir adecuadamente la distribución de pesos moleculares, verificando así la veracidad de los resultados obtenidos con una simulación basada en el método de Monte Carlo. Este simulador, del cual se quería comprobar el funcionamiento reportado en la bibliografía por Bruns et al.<sup>3</sup>, se realizó con las menores modificaciones, siguiendo el algoritmo propuesto, y finalmente la implementación adecuada del generador de los números aleatorios, considerado el corazón del Método de Monte Carlo

Figura 31 Gráficas  $p/p^*d$  vs.  $\Delta$  del método de Monte Carlo a una probabilidad fija de  $t = 0.003$



Como podemos observar en la figura 31, comparando los valores de la polidispersidad,  $\Delta$ , obtenidos por el método de Monte Carlo (línea con triángulos), contra los valores reportados en bibliografía<sup>3</sup> (la línea sin figuras), la reproducción es tan buena como para asegurar que el desempeño del generador de números aleatorios es adecuado para ser utilizado en las siguientes etapas del trabajo. Burns et al<sup>3</sup> obtuvieron los mismos resultados.

El siguiente objetivo planteado de este trabajo fue

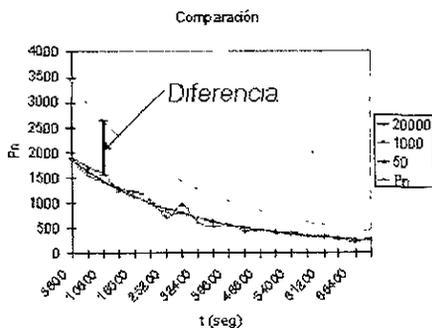
2. *Realizar un simulador para una polimerización convencional por radicales libres.*

Al igual que en el caso anterior también se pretendía realizar la simulación de una polimerización por radicales libres, pero a diferencia del primer caso, las probabilidades fueron calculadas resolviendo las ecuaciones diferenciales de rapidez, características de la polimerización. Es decir se pretendía modelar el sistema de reacción en forma más realista.

Los datos obtenidos en la primera parte del trabajo, sugirieron que se podría obtener datos comparables con condiciones experimentales realistas, ya que se utilizaron condiciones experimentales (concentraciones del monómero y del iniciador, valores de las constantes de rapidez de reacción, etc) acordes con la operación normal de este tipo de polimerización. Fundamentalmente, el algoritmo no tenía por qué cambiar sustancialmente, debido a que la obtención de las probabilidades de reacción era fundamentalmente el único cambio que debía hacerse al algoritmo de partida.

En los resultados de la sección 3.2.2, se demuestra que existen un desfaseamiento entre los resultados obtenidos por el simulador y los perfiles analíticos, como se muestra en la figura 3.2.

Figura 32 Diferencia entre ambos métodos



Hasta este punto se concluía en general que el comportamiento cualitativo era reproducible, no así el cuantitativo. Debido a esto se generaron hipótesis basadas tanto en artículos referentes a este tipo de simulación, como lo fue la introducción de un “factor de reacción”, (sugerencia de Guillot<sup>7</sup>), así como el aumento en el valor de la longitud máxima de cadena, pero estas variaciones, que se reportaron en las secciones 3 2 2 hasta la 3 2 5, no lograron eliminar esta diferencia.

Finalmente, dentro de esta misma sección del trabajo de tesis y como último recurso se decidió cambiar de algoritmo, por uno propuesto por Jianming Lu, Hongdong Zhang, Yuliang Yang<sup>6</sup> (Luzaya), quienes reportan simulaciones logradas con modelos determinísticos y su implementación del Método de Monte Carlo. Las diferencias y similitudes entre ambos métodos fueron ya establecidas durante el capítulo 3 2 6, por lo que se postuló un algoritmo híbrido utilizando los aspectos hasta ese momento ignorados por los métodos anteriores. Por ejemplo:

En los métodos implementados (del 3 2 al 3 6), se limitaba siempre el número de cadenas generalmente a 20,000, haciendo el tratamiento estadístico a estas únicamente, pero durante la realización del Método “Lung - Zang - Yang”, se trabajaron con aproximadamente 300,000 cadenas que fueron generadas por el propio método. En el caso de las distribuciones en número (figuras 16, 19, 21, 23, 25 y 27), notamos igualmente un

comportamiento cercano al analítico, pero varía por la generación de los números aleatorios, para las distribuciones en peso, ayudaría el aumentar el número de cadenas a considerar, para de esta manera tener mejores resultados estadísticos por sí mismos, y acercarse más a las distribuciones en peso, que aunque se tiene una buena aproximación no es suficiente

Otra causa podría ser el corazón del método en sí mismo. Si sabemos que se basa en la generación de números aleatorios, el establecimiento de “condiciones adecuadas” puede ser el origen de las fallas. En este caso, estas condiciones son las probabilidades de reacción y la cadena a reaccionar. No sólo la selección de las condiciones que definen el proceso deben de ser adecuadas, si no también su integración al algoritmo. En todos los casos, estas condiciones se establecieron basándose en lo reportado en bibliografía (método con las probabilidades son fijas), y en algunos fueron variaciones propuestas con bases en estos mismos casos.

Entendiendo que no se puede pasar a la última sección sin haber logrado reproducir los datos de la polimerización convencional por radicales libres hasta el día de hoy, se replanteó el tercer objetivo de la siguiente manera:

3. *Establecer las bases para un estudio posterior de la simulación de la copolimerización no lineal con entrecruzamiento por radicales libres, haciendo uso del método de Monte Carlo*

En un principio, el objetivo final esperado de este trabajo de Tesis era llegar a desarrollar un simulador que permitiera reproducir datos experimentales de una copolimerización no lineal con entrecruzamiento por radicales libres. Por lo tanto, las primeras investigaciones bibliográficas llevaron a encontrar sugerencias como las de Kuo Chung Cheng, Weng Yen Chiu<sup>11</sup>, (“Simulación por Monte Carlo de una polimerización con entrecruzamiento con mecanismos complejos de reacción”), donde al igual que las simulaciones realizadas en el capítulo 3, la estrategia del método de Monte Carlo se divide en dos grandes secciones. La

primera sección consiste en seleccionar el tipo del mecanismo de reacción y la segunda en escoger las moléculas reaccionantes

Si comparamos el método propuesto por los autores (ecuación (3), referencia 11) para seleccionar el tipo de mecanismo de reacción, se realiza de la misma manera

$$\sum_{i=1}^{x-1} r(R_i) < \epsilon_R \leq \sum_{i=1}^x r(R_i) \quad \text{vs} \quad \sum_{v=1}^{\mu-1} P_v < r_1 \leq \sum_{v=1}^{\mu} P_v$$

En ambos casos se genera un número aleatorio en caso  $\epsilon_R$  y en el otro  $r_1$  (uniformemente distribuidos en el intervalo (0,1)), que definirán el tipo de reacción, dependiendo de la probabilidad de reacciones  $r(R_i)$  y  $P_v$

Para la selección de las especies reaccionantes, difiere desde el origen del sistema de polimerización, ya que el caso de propuesto por Kuo Chung Cheng y Weng Yen Chiu se trata de un sistema de resinas epóxicas con aminas primarias, pero en general el método es el mismo. Se selecciona la especie reaccionante, de entre las especies existentes, por medio de un número entero aleatorio uniformemente distribuido entre cero y el número máximo de especies reaccionantes, y posteriormente utilizando el tipo de reacción, establecido de antemano; ocurre la reacción.

Otro método es el reportado por Hidetaka Tobita<sup>12</sup>, que propone un modelo de simulación para una polimerización con entrecruzamiento por radicales libres para antes del punto de gelación. Este modelo enfoca su atención a determinar el número de entrecruzamientos ya considerando cadenas previamente formadas.

Para poder realizar este tipo de estudios se recomienda primeramente realizar un trabajo posterior de tesis a nivel maestría, y replantear la manera en la que habría de abordarse el método tomando en cuenta las consideraciones hechas durante el desarrollo de este trabajo

## Bibliografía.

- 1 - Archie E. Hamielec, Hidetaka Tobita, 1992 "*Polymerization Processes*", Vol A-21 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Publishers, P. 305 -340
- 2 - Billmeyer F W., 1971 "*Textbook of Polymer Science*", 2a edición Interscience New York
- 3.- Wolfgang Bruns, Ioan Motoc, Kenneth F O'Driscoll. 1981 "Monte Carlo Applications in Polymer Science", Vol 27. Lecture Notes in Chemistry, Springer Verlag. Pags1-30.
- 4.- Bandrup, J., 1965 "*Polymer Handbook*", Interscience New York.
- 5.- J Gillot, M. Bartholin y J. F. Gerard. "Monte carlo Simulations of Policondensations Reactions" Artículo no publicado Vernaison, Francia
- 6.- Jianming Lu, Hongdong Zhang, Yuliang Yang 1993 "Monte Carlo simuation of kinetics and chain - length distribution in radical polymerization", Macromolecular Chemistry, Theory Simulation. Vol 2 No 747. Huting & Wepf
- 7 - Mark H. 1964. "*Enciclopedia of Polymer Science and Technology*", Vols 1-9 Wiley, New York
- 8.- C W Churchman, "Symposium on Monte Carlo Methods", 1963, Hoggart y F E. Balderton Cincinnati
- 9 - M E Drummond, "Evaluation and Measurement Techniques for Digital Computer Systems", 1973, Prentice-Hall, Englewood Clifs.
- 10 - G G Lowry, "Markov Chams and Monte Carlo Calculations in Polymer Science" 1970, Dekker, New York

- 11.- Kuo Chung Cheng, Weng Yen Chiu "Monte Carlo Simulation of Polymer Network Formation with Complex Chemical Reaction Mecanism", 1994 Macromolecules. No 27
- 12 - Hidetaka Tobita. " Simulation model for network formation in free-radical crosslinking copolymerization: pregelation period" 1993. Macromolecules Chemistry Theory and Simulation
- 13.- M. Fluend, "Markov Chain and Monte Carlo Calculations in Polymer Science", 1970, G.G. Lowry. Marcel Dekker, New York
- 14.- K Binder, "Monte Carlo Methods in Statistical Physiscs", 1986. Topics on Current Physics Vol 7. Springer, Berlin, Heidenberg
- 15 - Daniel T Gillespie, "Exact Stochastic Simulation of Coupled Chemical Reactions", 1977, Journal of Phisical Chemistry. Vol, 81, No 25
- 16 - William H Press "Numerical Recipes / The art of scientific Computing", 1986, Cambirdge University