

00521
108



Universidad Nacional Autónoma
de México

Facultad de Química

*Simulación de cinética y distribución de pesos
moleculares en procesos de polimerización y
copolimerización por radicales libres usando
el simulador comercial Predici®.*

T E S I S

Que para obtener el título de

Ingeniera Química

Presenta

Alejandra Ortega Aramburú



México, D.F.

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

2003

NOMBRE: Ortega

Aramburú Alejandra

FECHA: 29-05-03

INITIAL: ELXZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Presidente

Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado

Vocal

Prof. Enrique Saldivar Guerra

Secretario

Prof. Eduardo Vivaldo Lima

1er. Suplente

Prof. Minerva Estela Tellez Ortiz

2do. Suplente

Prof. Juvenal Flores De la Rosa

Sitio donde se desarrolló el tema

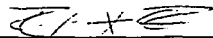
*Anexo del Laboratorio 324, Edificio D, Facultad de Química,
UNAM*

Asesor del Tema

Sustentante



Dr. Eduardo Vivaldo Lima



Alejandra Ortega Aramburú



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

**QUE VUESTRO AMOR A LA VIDA SEA REALMENTE AMOR A VUESTRA ESPERANZA
MÁS ALTA Y QUE VUESTRA ESPERANZA MÁS ALTA SEA LA IDEA MÁS ALTA QUE
TENGÁIS DE LA VIDA.**

F. NIETZSCHE

Agradecimientos

A MIS PADRES POR HABERME APOYADO INCONDICIONALMENTE DURANTE TANTOS AÑOS PARA QUE TERMINARA MIS ESTUDIOS, AUN EN LOS MOMENTOS DIFÍCILES.

A MIS HERMANOS QUE A PESAR DE TODO NUNCA HAN DEJADO DE ESTAR PRESENTES Y QUE ME HAN AYUDADO DE MUCHAS MANERAS PARA QUE SIGUIERA ADELANTE.

A MIS SOBRINOS POR ILUMINAR MI VIDA CON SU ALEGRÍA Y ESPONTANEIDAD.

A BERNARDO POR SER MÍ MEJOR AMIGO Y HABER ESTADO CONMIGO DURANTE TODOS ESTOS AÑOS AYUDÁNDOME O SIMPLEMENTE ACOMPAÑÁNDOME CUANDO LO HE NECESITADO.

A TODOS MIS AMIGOS POR HABERME ENSEÑADO QUE HAY MIL MANERAS DE RESOLVER UN MISMO PROBLEMA PUES SOLO DEPENDE DEL ENFOQUE QUE CADA QUIEN LE DE.

AL DR. EDUARDO VIVALDO LIMA POR HABER CONFIADO EN MÍ Y HABERME AYUDADO EN LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO CON SU AMISTAD Y CONSEJOS QUE SIEMPRE FUERON MUY OBJETIVOS Y VALIOSOS.

AL DR. ENRIQUE SALDIVAR GUERRA, A LA M. EN C. MINERVA TÉLLEZ ORTIZ Y AL M. EN C. MARCO ANTONIO URESTI POR LAS VALIOSAS OBSERVACIONES REALIZADAS PARA EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO ASÍ COMO POR EL INTERÉS DEMOSTRADO DURANTE SU REVISIÓN.

A CONACYT, PROYECTO 31170-U, POR LA BECA DE TESIS DE LICENCIATURA.

Y MI MÁS SINCERO AGRADECIMIENTO A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO POR HABERME PROPORCIONADO UNA FORMACIÓN PROFESIONAL Y HUMANÍSTICA DURANTE TODOS LOS AÑOS QUE ME ALBERGO, ASÍ COMO DE HABERME DADO LA OPORTUNIDAD DE CONOCER A LA GENTE TAN MARAVILLOSA QUE HABITA EN ESTA MÁXIMA CASA DE ESTUDIOS.

INDICE

Introducción	1
Capítulo 1 Generalidades	5
1.1 Mecanismos de Polimerización	5
1.1.1 Polimerización por Crecimiento en Cadena	5
1.1.2 Polimerización por Crecimiento en Etapas	6
1.2 Procesos de Polimerización	7
1.2.1 Polimerización en Masa	7
1.2.2 Polimerización en Solución	8
1.2.3 Polimerización en Suspensión	8
1.2.4 Polimerización en Emulsión	9
1.3 Peso Molecular y su Distribución	10
1.3.1 Distribución de Pesos Moleculares	10
1.3.1.1 Peso Molecular Promedio en Número	11
1.3.1.2 Peso Molecular promedio en Peso	11
1.3.1.3 Peso Molecular Promedio en Zeta	12
1.3.1.4 Peso Molecular Promedio Viscosimétrico	12
Capítulo 2. Polimerización por Radicales Libres	15
2.1 Mecanismos de Polimerización	15
2.1.1 Iniciación	15
2.1.2 Propagación	17
2.1.3 Terminación	17
2.1.4 Transferencia	18
2.2 Efectos en la Polimerización por Radicales Libres	18
2.2.1 Efecto de Autoaceleración	19
2.2.2 Efecto Vítreo	19
2.2.3 Cambio de Volumen	19

2.3 Polimerización del Metacrilato de Metilo	20
2.3.1 Modelos	20
2.4 Predicción de Conversión y Peso Molecular	23
2.5 Estimación de Parámetros	29
Capítulo 3. Copolimerización	36
3.1 Copolimerización lineal	38
3.2 Consideraciones Cinéticas	39
3.2.1 Descomposición Térmica de los Iniciadores	39
3.2.2 Aproximación del Estado Cuasi-Estacionario	39
3.2.3 Modelo Terminal	40
3.3 Modelo Cinético	40
3.4 Predicción de la Conversión	43
3.5 Estimación de parámetros	52
Capítulo 4. Polimerización Radicállica Controlada	58
4.1 Polimerización Radicállica Mediante Nitróxidos	60
4.2 Proceso Bimolecular	61
4.3 Proceso Monomolecular	62
4.4 Predicción de la Conversión y Pesos Moleculares	63
4.5 Estimación de Parámetros	74
Capítulo 5. Conclusiones	83
Apéndice 1. Generalidades del simulador	86
Apéndice 2. Algoritmos de programación	103
Nomenclatura	105
Referencias	108

INTRODUCCIÓN

El uso de "modelos" en Ingeniería Química está consolidado, pero la utilización de "modelos dinámicos" en vez de los "modelos de estado estacionario" es más reciente. Esto se refleja en la existencia de potentes paquetes de software destinados a la simulación dinámica. Estos software's, llamados *simuladores*, son capaces de resolver tanto la condición inicial de estado estacionario así como los siguientes cambios dinámicos. Por lo tanto, podemos apreciar que los *simuladores* surgieron ante la necesidad de tener modelos cada vez mejores y más reales. Aunque existen muchas clases de simuladores, este trabajo solo aborda los *simuladores de procesos de polimerización*, en especial el simulador PREDICI®.

PREDICI® (Polyreaction Distributions by Countable System Integration) es un paquete de simulación completo para el tratamiento de ecuaciones cinéticas en modelos de polimerización. Básicamente, permite el cálculo de la distribución completa de tamaños de cadena (Distribución de pesos moleculares) de macromoléculas generadas en procesos de polimerización, combinado con la simulación de los componentes adicionales de la reacción, y las variables del reactor.

La entrada de datos al simulador consiste en un modelo de reacción completo, incluyendo el mecanismo detallado de reacción, los parámetros cinéticos, los valores iniciales de todos los componentes de reacción y las variables del reactor. El esquema de trabajo del simulador se muestra en la figura 1. El programa usa métodos numéricos nuevos, aplicando entre otros un método de aproximación contable para los sistemas de ecuaciones diferenciales (método discreto) y un tiempo especial de discretización, que es especialmente eficiente.

En general, PREDICI® integra en su tratamiento a los siguientes componentes y datos del sistema de reacción:

1. Reacciones elementales para los compuestos de bajo peso molecular.
2. Ecuaciones diferenciales para describir las variables del reactor (T, V y masa).
3. Parámetros cinéticos en la forma de Arrhenius.
4. Tratamiento de varios tipos de reactores.
5. Tratamiento de copolimerización.
6. Estimación de parámetros.

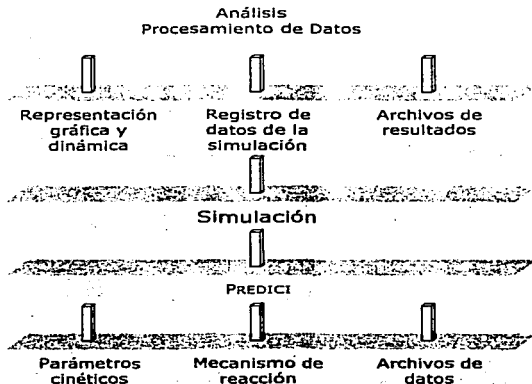

 TESIS CON
 PALETO OPICEN

Figura 1. Esquema de trabajo

Este simulador, al igual que muchos otros, debe ser capaz de realizar predicciones veraces sobre el curso de una reacción como la conversión alcanzada en cada tiempo, las concentraciones finales de los reactivos, además de contar con la opción de realizar estimación de parámetros y optimización del proceso. Todo con el fin de tener una herramienta que nos permita modelar procesos de polimerización con sólo saber las condiciones de operación del proceso, así como el mecanismo y la cinética de reacción. Pero para poder utilizarlo correctamente, es indispensable tener claro algunos aspectos básicos sobre los polímeros y los procesos de polimerización, comenzando con su definición.

En general, un polímero se define como una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples llamadas monómeros. Cuando un polímero se forma por medio de uniones entre sí de un solo tipo de molécula pequeña o monómero, se le llama *homopolímero*. En cambio, cuando dos o más tipos diferentes

de monómeros están unidos a la misma cadena polimérica, el polímero es denominado *copolímero*. En algunos casos la repetición es lineal, de forma semejante a como una cadena la forman sus eslabones. En otros casos las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales. Las cadenas ramificadas son con frecuencia resultado de reacciones laterales durante la polimerización.

La polimerización puede llevarse a cabo por medio de dos mecanismos: por condensación y por adición (Aniónica, Catiónica, Radicales libres y de Coordinación), donde esta última es una de las rutas comerciales de mayor importancia para la síntesis de polímeros.

Comercialmente, por radicales libres pueden obtenerse muchos polímeros y copolímeros debido a que las condiciones de reacción son más accesibles en comparación a los procesos iónicos y por la gran cantidad de monómeros que se pueden polimerizar por ésta vía (olefinas, isoprenos, acrilatos, estireno, cloruro de vinilo, tetrafluoro de etileno, entre los más importantes). Con respecto a los procesos de policondensación, son más flexibles, ya que aparte de llevarse a cabo en procesos por lotes, también se cuenta con procesos continuos, semicontinuos, o una combinación de ambos. Entre las desventajas de este mecanismo, está la gran reactividad de los radicales formados, es decir, existen cadenas con alto peso molecular desde el inicio de la reacción, por lo que este proceso no cuenta con un control de peso molecular.

Actualmente el mecanismo de polimerización por radicales libres se ha modificado para regular el crecimiento de los radicales y así poder tener un control más efectivo del peso molecular del material. Como una necesidad de mejorar el proceso de radicales libres en procesos de polimerización, se pensó en impedir que los radicales reaccionen entre sí (reacción de terminación), o con otras moléculas (reacción de transferencia), alargando la vida del radical, a manera de una polimerización viviente. Tales mecanismos se conocen como "*polimerización radicalica controlada*".

OBJETIVOS

El objetivo central de este trabajo, es realizar la simulación de procesos complejos de polimerización y copolimerización vía radicales libres en fase homogénea (masa y solución) por medio del simulador comercial "PREDIC[®]" para saber el comportamiento que presentan estas polimerizaciones con respecto a datos experimentales a las

mismas condiciones que las simulaciones. Esto con el fin de conocer el alcance, poder de predicción y las limitaciones que tiene el simulador, es decir, que tanto se acercan los resultados obtenidos en el simulador con los resultados experimentales. También se pretende identificar las ventajas y desventajas de utilizar un simulador, en el contexto de procesos de polimerización.

Los puntos que se abordan son principalmente la distribución de los pesos moleculares y la cinética de estos procesos, así como su modelado y programación utilizando otras herramientas. También se pretende conocer el tipo de variables que afectan principalmente al proceso de polimerización y copolimerización por radicales libres, y realizar la estimación de parámetros de los diferentes sistemas estudiados.

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO

En el capítulo 1 se da una breve descripción de los aspectos más importantes sobre los polímeros. En el capítulo 2 se describe detalladamente la polimerización por radicales libres, así como la polimerización en solución y masa para el caso de estudio revisado (Metacrilato de Metilo), con las consideraciones hechas para la simulación y los resultados obtenidos. Posteriormente, en el capítulo 3 se hace una revisión sobre copolimerización, presentando el sistema Estireno/Metacrilato de Metilo (Copolimerización lineal), detallando los modelos seguidos así como las consideraciones hechas y los resultados obtenidos. En el capítulo 4, se da un pequeño resumen sobre la polimerización radicalica controlada ó pseudo-viviente presentando el caso de estudio (Homopolimerización NMRP del Estireno) y los resultados obtenidos. Por último, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones generales y recomendaciones del presente trabajo.

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

Los polímeros son macromoléculas que contienen unidades repetitivas llamadas monómeros. Estas macromoléculas son producidas a partir de reacciones de enlace entre los monómeros, las cuales se denominan reacciones de polimerización y existen diferentes tipos de mecanismos por el que se llevan a cabo dichas reacciones.

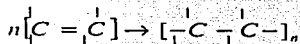
1.1 MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN¹

Los mecanismos de polimerización se pueden clasificar en dos:

- Polimerización por crecimiento de cadena (adición).
- Polimerización por crecimiento en etapas (condensación).

1.1.1 POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO DE CADENA²

La polimerización por crecimiento de cadena se da cuando existe una reacción química entre monómeros que tienen dobles enlaces $C = C$ (enlaces π). La reacción involucra básicamente la adición sucesiva del monómero a una forma activa o iniciada. De esta forma, la polimerización de un compuesto puede representarse de la siguiente manera:



La polimerización consiste en tres pasos: *iniciación*, *propagación* y *terminación*. En la iniciación, una molécula de iniciador es descompuesta térmicamente o por una reacción química para formar especies activas. Estas especies activas, las cuales pueden ser radicales libres, aniones, cationes o compuestos complejos, inician la polimerización adicionándose al doble enlace $C = C$ del monómero. La reacción ocurre de tal manera que un nuevo radical, anión, catión o complejo es generado. Las moléculas de monómero sufren reacciones de propagación, donde una vez que la cadena está iniciada, las unidades monoméricas se van añadiendo sucesiva y rápidamente a la cadena del polímero en crecimiento, formando una gran macromolécula casi inmediatamente. Este procedimiento se repite hasta que ocurre el paso final de la reacción, la terminación donde el crecimiento de las cadenas cesa a través de la reacción de 2 cadenas crecientes (solo para el caso de radicales libres).

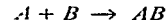
El detalle de cada paso depende básicamente del mecanismo exacto de la polimerización, el cual se clasifica dependiendo de la especie activa por la que se inicie la reacción de polimerización. Como ya se mencionó, estas especies pueden ser radicales libres, aniones, cationes o compuestos complejos coordinados.

- Polimerización por Radicales Libres
- Polimerización Aniónica
- Polimerización Catiónica
- Polimerización Coordinada

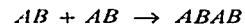
1.1.2 POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO EN ETAPAS³

La polimerización por pasos o etapas se produce por reacciones entre dos monómeros que tienen grupos bifuncionales, y se caracteriza porque el grupo funcional de uno de los monómeros, reacciona con el grupo funcional del otro monómero de manera sucesiva para formar especies de bajo peso molecular como el dímero, trímero, tetrámero, etc. A estas especies se les llama oligómeros y se pueden aislar. Por lo tanto, se puede describir como una reacción química lenta que se debe llevar hasta muy altas conversiones para obtener pesos moleculares altos para aplicaciones industriales. Otra característica importante es que en muchas de estas reacciones (policondensación) existe un producto secundario de condensación de bajo peso molecular, usualmente agua o ácido clorhídrico.

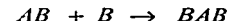
El primer paso en la reacción, es la formación de un dímero:



El segundo paso es la reacción del dímero con otro dímero, para formar un tetrámero:



O el dímero con los monómeros para formar trímeros:



Este mecanismo se puede generalizar de la siguiente manera:



Donde P_n representa una cadena en crecimiento con n unidades monoméricas, de esta manera la longitud de la cadena es construida por pasos dados por las reacciones de las dos cadenas en crecimiento.

Debido a esto, el peso molecular no se incrementa significativamente hasta que casi todo el monómero ha reaccionado por lo que se requieren de altas conversiones para producir un polímero con alto peso molecular promedio.

En la siguiente tabla se muestran algunas diferencias entre los mecanismos de polimerización:

Tabla 1. Diferencias entre los mecanismos de reacción¹

<i>Mecanismo por Crecimiento de Cadena</i>	<i>Mecanismo por Crecimiento en Etapas</i>
Una vez ocurrida la iniciación, las cadenas de polímero se forman rápidamente	Las cadenas de polímero se forman lentamente
La concentración del monómero decrece continuamente a lo largo de la reacción	El monómero desaparece rápidamente en la reacción
Se obtienen polímeros de alto peso molecular desde el inicio, por lo que prácticamente no cambia a lo largo de la reacción	El peso molecular se incrementa continuamente a lo largo de la reacción, por lo que se obtiene polímero de mediano peso molecular
Los polímeros formados pueden contener ramificaciones o entrecruzamientos	Los entrecruzamientos o ramificaciones no ocurren a menos que se utilice un monómero con 3 o más grupos funcionales

1.2 PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN⁴

El proceso para formar polímeros puede proceder con muchas variaciones. Cuatro de los procesos más importantes son las polimerizaciones en masa, solución, emulsión y suspensión. Estos métodos se aplican comercialmente a polímeros en cadena iniciados por radicales libres tales como el Poliestireno.

A continuación se da una breve explicación de cada uno de los métodos antes citados, así como algunas de sus ventajas y desventajas:

1.2.1 POLIMERIZACIÓN EN MASA

Este método de polimerización también es llamado polimerización en volumen o en bloque debido a que el monómero es polimerizado en forma de bulto, donde el iniciador y el monómero son los únicos componentes. El proceso se caracteriza por la ausencia de sustancias adicionales a las ya mencionadas, por lo que no hay problema

en la separación u obtención del polímero, es decir, no se necesita una separación adicional para obtener el polímero puro. Como no hay solventes presentes durante la reacción que actúen como un agente de transferencia de cadena, el peso molecular del polímero es mucho mayor.

Una de sus mayores desventajas es que por este método la viscosidad del sistema aumenta conforme la reacción avanza y la disipación ó remoción del calor de reacción se va haciendo más difícil.

1.2.2 POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN.

En la polimerización en solución, los componentes son el solvente en el cual el monómero, el iniciador y el polímero son solubles. Por lo tanto, el producto final será una solución de polímero en el solvente, por lo que para separar el polímero se tendrá que precipitar del sistema. La razón principal para usar un solvente es que existe un control de temperatura más fácil debido a la capacidad calorífica adicional del solvente, además de que se reduce la viscosidad del sistema.

Algunas de sus desventajas, son que los solventes tienen costo altos, son tóxicos y generalmente inflamables además que, como ya se mencionó anteriormente, se necesita una separación del polímero del solvente.

1.2.3 POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN.

En este método se utiliza un medio de dispersión, generalmente el agua, donde el monómero, el iniciador y el polímero son casi totalmente insolubles en él, es decir, la polimerización se lleva a cabo dentro de las partículas suspendidas a las que se le adicionan además pequeñas cantidades de un agente de suspensión para estabilizarlas. Debido a que la fase continua se vuelve el medio de transferencia de calor, la viscosidad cambia muy poco con la conversión, de manera que la transferencia de calor hacia las paredes del reactor puede ser eficiente. El comportamiento dentro de las partículas es muy similar a la polimerización en masa, descrita anteriormente pues la cinética y mecanismo son esencialmente los mismos. Sin embargo, en este método, el tamaño de la partícula tiene un leve efecto sobre la rapidez de reacción, pudiendo hacer la reacción más rápida, especialmente cuando las partículas son muy pequeñas (0.5-10 μm).

Algunas de las ventajas de este método son que el sistema se mantiene completamente fluido durante la reacción, el calor de la reacción es absorbido y conducido por el medio de dispersión logrando un buen control de la temperatura y además, si se utiliza agua como medio dispersante, se disminuyen los problemas de costos, toxicidad e inflamabilidad. La desventaja principal asociado a este proceso, es la prevención de la precipitación de las partículas durante la reacción por lo que se debe de tener gran cuidado en la agitación. La recuperación final de las perlas, se hace por filtración y lavado.

1.2.4 POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN.

Los componentes esenciales de una polimerización en emulsión son: el agua como solvente o medio de dispersión, el monómero insoluble o parcialmente soluble en el medio, el iniciador soluble en el medio y un agente tensoactivo llamado emulsificante. El monómero es absorbido al interior de las micelas creadas por el agente emulsificante, como el jabón, y dentro de estas, se produce la polimerización. Estas micelas se forman cuando la concentración del tensoactivo excede la concentración micelar crítica, que es el punto en donde la tensión superficial deja de decrecer rápidamente.

Una vez que se colocó todo en el reactor, el monómero puede encontrarse en tres lugares distintos. Para empezar, puede estar formando grandes gotas que flotan sin rumbo en el agua. En segundo lugar, alguna porción puede estar disuelta en el agua. Por último, el monómero puede encontrarse en las micelas, que es el lugar donde se lleva a cabo la mayor parte de la reacción.

Algunas ventajas de este proceso son que el sistema se mantiene fluido, el calor de reacción se disipa fácilmente, existe poca tendencia para la coalescencia de las gotas, además de que se obtienen polímeros con altos pesos moleculares a velocidades relativamente altas, lo que permite reducir los costos de producción.

1.3 PESO MOLECULAR Y SU DISTRIBUCIÓN⁵

Esta es la propiedad más importante de los sistemas poliméricos pues algunas de sus propiedades físicas son únicas debido a los altos pesos moleculares que presentan. Este hecho existe debido a la relación entre tamaño de cadena y peso, que influye directamente sobre las propiedades del material. Por ejemplo, al aumentar el peso molecular del polímero aumenta su viscosidad y su resistencia al agrietamiento, pero disminuye la facilidad de procesamiento.

De manera general, en la tabla 2 se dan las tendencias de cambio de las propiedades al incrementar el peso molecular de un polímero.

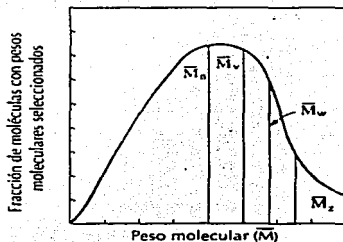
Tabla 2. Relación entre el peso molecular y algunas propiedades físicas⁵

<i>Parámetro</i>	<i>Determina fundamentalmente</i>
Peso Molecular	Mayor Viscosidad y elasticidad Mayor tenacidad mecánica Mayor fragilidad

1.3.1 DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES

En el caso de los polímeros se tiene un fenómeno que no se encuentra en los compuestos de bajo peso molecular y es que, debido al proceso estadístico que rige las reacciones de polimerización, el tamaño (y por ende el peso molecular) de las cadenas no es el mismo para todas. Es decir, existen cadenas más largas y más cortas alrededor de un cierto valor; a este fenómeno se le conoce como la heterogeneidad del tamaño molecular.

Durante el proceso de síntesis, las moléculas poliméricas son sujetas a varios eventos aleatorios, por lo que no todas crecen del mismo tamaño. Sin embargo siempre hay una distribución de tamaños. Esta distribución puede ser relativamente ancha, como ocurre en la mayoría de polímeros sintéticos aunque también puede ser relativamente estrecha, por lo que todos los polímeros sintéticos y naturales están constituidos por una mezcla de cadenas de diferente peso molecular. Por lo tanto en un sistema donde hay una distribución de tamaños cuando se habla de peso molecular o grado de polimerización, se refiere a un valor promedio. Debido a este fenómeno, se puede definir el peso molecular de diferentes maneras.



TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

Figura 1. Distribución de pesos moleculares⁶.

1.3.1.1 PESO MOLECULAR PROMEDIO EN NÚMERO Ó NUMERAL⁶

El primer momento se denomina peso molecular promedio en número M_n y es simplemente el peso total de todas las moléculas poliméricas contenidas en una muestra, dividido por el número total de moléculas poliméricas en dicha muestra.

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i} = \sum_{i=1}^n n_i M_i \quad (1.1)$$

La mayoría de las propiedades termodinámicas están relacionadas con el número de partículas y dependen por tanto de M_n . Los valores de M_n son independientes del tamaño molecular y son muy sensibles a la presencia de moléculas pequeñas en la mezcla.

1.3.1.2 PESO MOLECULAR PROMEDIO EN PESO Ó PONDERAL⁶

El peso molecular promedio en peso es el segundo momento o media cuadrática de la curva de distribución. Está basado en el hecho de que una molécula más grande contiene más de la masa total de la muestra polimérica que las moléculas pequeñas por lo que se le da más importancia a la contribución de las moléculas grandes en el peso total del polímero que la contribución que hacen las moléculas pequeñas, en otras palabras, relaciona la longitud total de la cadena con la fracción másica de las cadenas individuales.

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i M_i} = \sum_{i=1}^n w_i M_i \quad (1.2)$$

Las propiedades de la masa que se asocian con deformaciones, tales como la viscosidad y la tenacidad, se hallan particularmente afectadas por el valor M_w .

1.3.1.3 PESO MOLECULAR PROMEDIO Z^6

Este promedio de peso molecular es el tercer momento o media cúbica, está basado en el mismo hecho que el peso molecular en peso y está definido de la siguiente manera:

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^3}{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2} \quad (1.3)$$

1.3.1.4 PESO MOLECULAR PROMEDIO VISCOSIMÉTRICO^{3,6}

El peso molecular también puede calcularse a partir de la viscosidad de una solución polimérica. El principio es muy simple, las moléculas poliméricas más grandes forman una solución más viscosa que las moléculas pequeñas.

Obviamente, el peso molecular obtenido por medición de la viscosidad, es distinto al peso molecular promedio en número o en peso, pero se acerca más al promedio en peso que al promedio en número ya que de acuerdo con su definición, si la constante $a=1$, obtenemos el peso molecular en peso.

$$M_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (1.4)$$

La distribución de pesos moleculares tiene un efecto importante en el comportamiento mecánico del polímero. Por ejemplo, como se muestra en la figura 2, existen dos tipos de distribución: una cerrada y una abierta, las cuales le dan al polímero ciertas características particulares.

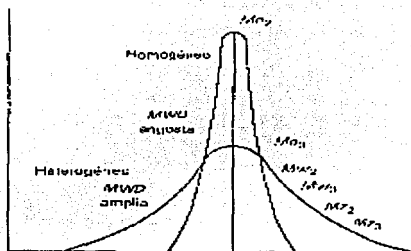


Figura 2. Tipos de distribuciones⁵.

Algunos efectos del grado de amplitud de la distribución de pesos moleculares (DPM) sobre las propiedades del polímero se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Relación entre la distribución de pesos moleculares y algunas propiedades físicas⁵

<i>Parámetro</i>	<i>Determina fundamentalmente</i>
Distribución de Pesos moleculares (Entre más ancha)	Mayor facilidad de procesos Menor tenacidad mecánica Menor resistencia a los agentes activos

Como se observa en la figura 1, M_w siempre es mayor a M_n (a excepción de los sistemas monodispersos), la relación del peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número es una medida de la varianza de la distribución de pesos moleculares y es llamada índice de polidispersidad ó polidispersidad (PDI). Es igual a uno solamente si todas las cadenas del polímero son de la misma longitud, es decir, cuando el polímero es monodisperso. En cambio si es mayor a uno, como en la mayoría de los polímeros, el tamaño o longitud de las cadenas es variado, por lo que el

polímero es polidisperso. Por lo tanto, cuando se tiene un polímero monodisperso se tiene una distribución homogénea y cuando es uno polidisperso se tiene una distribución heterogénea.

$$PDI = \frac{M_w}{M_n}$$

La polidispersidad tiene un intervalo de variación que depende esencialmente del mecanismo por el que se lleve a cabo la reacción pues los polímeros obtenidos por condensación muestran generalmente una polidispersidad entre 1 y 2. En la polimerización radicalica convencional la polidispersidad tiene valores teóricos mínimos de 1.5 (terminación por combinación) y 2 (terminación por desproporción), aunque en la práctica puede alcanzar valores mucho mayores. En cambio, para un polímero obtenido mediante una polimerización radicalica controlada el valor de la polidispersidad es muy cercano a uno debido al control que se tiene en la estructura del material.

CAPITULO 2. POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES²

La polimerización por radicales libres es un tipo de reacción por crecimiento de cadena. Este tipo de polimerización ocurre por la adición sucesiva del monómero al final de las cadenas crecientes y el mecanismo más común involucra la apertura sucesiva de dobles enlaces entre carbono-carbono.

Puesto que la mayoría de los plásticos, elastómeros y algunas fibras se fabrican por polimerización de radicales libres, este método es el de mayor importancia a nivel industrial, además de que las condiciones de reacción son más flexibles, comparadas con la polimerización iónica.

2.1 MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN⁶

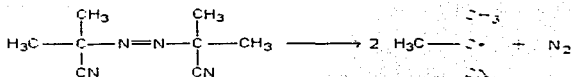
Como ocurre con otras reacciones en cadena, la polimerización por radicales libres es una reacción rápida que consta de las siguientes etapas:

- *Iniciación (1):* Creación de radicales libres a partir del iniciador.
- *Propagación (2):* Adición sucesiva del monómero a la cadena polimérica.
- *Terminación (3):* Reacción entre 2 radicales poliméricos para producir polímero muerto.
- *Transferencia (4):* Terminación de un radical polimérico con el nacimiento de un nuevo radical.

2.1.1 INICIACIÓN^{2,3}

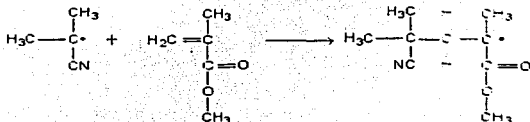
El primer paso necesario para este tipo de polimerización es la producción de radicales libres, lo cual se lleva a cabo de diferentes maneras, siendo la más común la descomposición térmica.

La descomposición térmica del iniciador, generalmente un peróxido, un compuesto azo ó un disulfuro, produce 2 radicales:



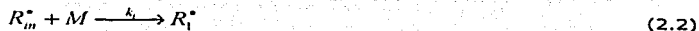
azo-bis-isobutironitrilo (AIBN)

uno de estos radicales formados reacciona con un monómero para formar un radical polimérico, como por ejemplo el metacrilato de metilo:



Metacrilato de Metilo (MMA)

Las reacciones producidas son:



La descomposición del iniciador (I) puede expresarse como sigue:

$$R_d = \frac{d[I]}{dt} = -k_d[I]$$

La rapidez de descomposición de los iniciadores sigue generalmente una cinética de 1^{er} orden y depende del disolvente y la temperatura de polimerización. Sin embargo, cuando un balance de materia es realizado a la cantidad de iniciador que se descompone y es comparado con la cantidad con la que se comenzó la polimerización, se demuestra que el iniciador está siendo usado ineficientemente ya que una parte de las reacciones que consumen radicales ocurren por un fenómeno llamado "efecto de caja", el cual se origina por el confinamiento de pares de radicales en un espacio cerrado dando como resultado que se recombinen antes de que puedan difundirse, es decir, todos los radiales producidos por la descomposición del iniciador no son utilizados para iniciar cadenas poliméricas, sino que algunos participan en reacciones

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

laterales, produciendo que la eficiencia de la obtención de dos radicales a partir de cada molécula de iniciador no sea de 1. Por lo tanto, se debe tomar en cuenta este efecto en el esquema de reacción:



Donde f es la eficiencia del iniciador y está definida como la fracción de radicales libres producidos por la descomposición del iniciador que pueden iniciar radicales poliméricos.

Por lo tanto, la rapidez de iniciación puede expresarse de la siguiente manera:

$$R_i = 2fk_d[I]$$

Cabe mencionar que los diferentes iniciadores producen una k_d del orden de 10^{-6} a 10^{-4} s^{-1} .

2.1.2 PROPAGACIÓN³

La propagación es una reacción bimolecular que se produce mediante la adición de un radical nuevo (R_n^*) a una molécula de monómero (M) formando un radical polimérico, que a su vez se une a otra molécula de monómero, y así sucesivamente. La etapa de propagación se puede generalizar simbólicamente como:



Donde la rapidez de polimerización se expresa como:

$$R_p = k_p[R_n^*][M]$$

La propagación con crecimiento de la cadena a proporciones altas de polímero ocurre muy rápidamente, por lo que los valores de k_p para la mayoría de los monómeros están en el intervalo de 10^2 a $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

2.1.3 TERMINACIÓN³

La terminación es la reacción por la cual "mueren" las especies radicálicas y consiste en la aniquilación mutua de 2 radicales. Esto puede ocurrir por 2 rutas, combinación o desproporción, siendo la más común la combinación. Estas reacciones se pueden representar simbólicamente como:





donde k_{td} y k_{tc} son las constantes de terminación por desproporción y combinación, respectivamente. En la desproporción, se destruyen 2 cadenas de radicales de tamaños n y m para formar dos cadenas de polímero inactivas, donde una de ellas tendrá un extremo saturado y el otro insaturado. Mientras que en la combinación, se destruyen 2 cadenas de radicales de tamaños n y m para formar una cadena inactiva.

Las reacciones de terminación afectan el crecimiento de las cadenas y la distribución de los pesos moleculares, debido a que los radicales poliméricos son muy inestables y tienden a reaccionar entre sí, por cualquiera de las dos rutas antes mencionadas.

2.1.4 TRANSFERENCIA³

Esta reacción involucra la transferencia de un agente de transferencia a una cadena activa. Este agente puede ser el propio monómero, el solvente, el iniciador, el polímero o algún agente de transferencia de cadena. La transferencia involucra la interrupción de la producción de cadenas de polímero lo cual aumenta la longevidad de un radical dado. La transferencia a moléculas pequeñas puede ser descrita como:



donde $X = M, T$ ó S .

2.2 EFECTOS EN LA POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES^{3,7}

Una de las diferencias de las reacciones de polimerización, comparadas con reacciones de moléculas pequeñas, es el momento en el cual los grandes cambios en el sistema de reacción afectan la cinética de la reacción. Estos efectos son más notorios en la polimerización por radicales libres, debido al número de reacciones que ocurren simultáneamente, además de que se forman polímeros de alto peso molecular desde el principio de la reacción.

2.2.1 EFECTO DE AUTOACELERACIÓN⁸

La reacción de terminación es la única reacción que involucra 2 cadenas de polímeros durante una polimerización lineal, por lo que es la primera reacción que llega a ser controlada por difusión desde el inicio. La física que gobierna la manera en que los extremos de las cadenas se difunden para unirse en un volumen reactivo, determina k_t y es a través de ésta que se controla la rapidez de polimerización y el peso molecular obtenido. Por lo tanto, el control por difusión es fundamental en la polimerización por radicales libres, y su manifestación más marcada es el efecto de autoaceleración (también llamado efecto "gel") en el que la rapidez de polimerización aumenta rápidamente, lo cual repercute directamente en un aumento en la conversión. Este aumento es debido a la disminución de la rapidez de terminación, la cual está ligada a la dificultad que tienen las macromoléculas de desplazarse cuando la viscosidad del medio es muy elevada.

2.2.2 EFECTO VÍTREO⁷

Es de esperarse que las reacciones entre radicales poliméricos y una molécula pequeña lleguen a ser controladas por difusión después que la reacción de terminación, ya que la difusión de una molécula pequeña es mucho más fácil que la de una molécula grande. La propagación y la transferencia llegan a ser usualmente controladas por difusión cuando el sistema llega a ser vítreo. Así la temperatura de transición del polímero que se está formando tienen un efecto decisivo en las polimerizaciones a altas conversiones.

2.2.3 CAMBIO DE VOLUMEN³

Prácticamente todas las polimerizaciones por radicales libres son acompañadas por un cambio de volumen, y es más marcado en las polimerizaciones en masa, debido al cambio tan brusco en la densidad del sistema dando como resultado que el volumen se contraiga.

2.3 POLIMERIZACIÓN DEL METACRILATO DE METILO⁷

El sistema de estudio en este capítulo es la polimerización en masa por radicales libres del metacrilato de metilo (MMA) iniciada por Azo-bis-isobutironitrilo (AIBN), así como la polimerización en solución (benceno) iniciada por peróxido de benzolillo (BPO) a diferentes condiciones de reacción, donde las reacciones elementales de mayor importancia para los dos sistemas se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Esquema de reacción para la polimerización del MMA

<i>Mecanismo</i>	<i>Cinética</i>
Iniciación	$I \xrightarrow{k_d} 2 \cdot R_{in}^*$ $R_{in}^* + M \xrightarrow{k_i} R_1^*$
Propagación	$R_n^* + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}^*$
Transferencia de cadena al monómero	$R_n^* + M \xrightarrow{k_{tm}} P_n + M^*$ $M^* + M \xrightarrow{k_p} R_1^*$
Terminación por combinación	$R_n^* + R_m^* \xrightarrow{k_x} P_{(n+m)}$
Terminación por desproporción	$R_n^* + R_m^* \xrightarrow{k_{td}} P_n + P_m$

Como se puede observar en el esquema, no existe la transferencia de cadena al polímero ni al solvente, por lo que se trata de una polimerización lineal, es decir, sin ramificaciones o entrecruzamiento. Sin embargo, tanto en la polimerización en masa como en la de solución, se toman en cuenta varios efectos que se producen durante el curso de la reacción debido al cambio en las propiedades físicas del sistema. Para poder modelarlos, tuvieron que ser programados o especificados en el simulador para así obtener resultados veraces. A continuación se describen los diferentes modelos que se utilizaron para programar dichos efectos.

2.3.1 MODELOS

Como se mencionó anteriormente, el efecto de reducción del volumen en un sistema de polimerización es debido al aumento en la densidad del sistema gracias a la presencia del polímero. Para cuantificar este efecto se utilizó el siguiente modelo matemático:

$$E = \rho_m - \rho_p$$

$$I' = \sum_{i=1}^n I'_i \quad i = \text{monómero, polímero}$$

$$V_{\text{total}} = I' * (1 + (E * x)) + V_s$$

donde x es la conversión del monómero, ρ_m y ρ_p son la densidad del monómero y polímero, respectivamente, V es el volumen de la mezcla monómero/polímero y V_s es el volumen del solvente.

Otro efecto tomado en cuenta, es el efecto de autoaceleración, ya que el MMA es uno de los monómeros en que el efecto de auto aceleración es muy marcado, incluso a conversiones bajas. Por lo tanto para cuantificar este efecto se utilizó una versión mejorada del modelo de Marten-Hamielec (MH) para el cálculo de las constantes cinéticas de propagación y terminación.

El arranque artificial del modelo original fue eliminado tomando en cuenta las restricciones del volumen libre desde el inicio de la polimerización y el uso de una constante cinética de terminación dependiente de la conversión, así como de diferentes valores promedio en número y peso de dichos parámetros. De Vivaldo-Lima et. al. (1994^a) se obtuvo:

$$k_{\text{icw}} = k_{\text{icw}}^0 \left[A \left(\frac{1}{i\bar{v}} - \frac{1}{i\bar{v}_0} \right) \right] + k_{\text{erd}}$$

$$k_{\text{icw}} = k_{\text{icw}}^0 \left[\frac{\bar{P}_n}{\bar{P}_w} \right]^2 e^{-A \left(\frac{1}{i\bar{v}} - \frac{1}{i\bar{v}_0} \right)} + k_{\text{erd}}$$

donde k_{erd} es la constante de terminación por difusión reactiva. Este tipo de terminación se lleva a cabo cuando las moléculas demasiado grandes se acercan entre sí, a través de muchas sucesiones de propagación. Esta constante de terminación, está definida como sigue:

$$k_{\text{erd}} = C_{rd}^0 k_p (1-x)$$

Para el efecto vítreo, se mantuvo el arranque artificial (dependencia de la constante cinética de propagación del volumen libre) con el fin de obtener estimados significativos de los parámetros.

$$k_p = k_p^0 e^{-\frac{E_p}{RT}} e^{-\frac{V_f}{V_{f,c}}} e^{-\frac{V_f}{V_{f,c}}}$$

$$V_f = \sum_{i=1}^n \left[0.025 + \alpha_i (T - T_{wi}) \right] V_i^0 \quad i = \text{monómero, polímero, solvente}$$

Usando esta ecuación se asume que se alcanza el equilibrio en volumen libre en cada momento durante el curso completo de la polimerización.

Para modelar estos efectos, se emplearon las librerías del simulador, las cuales tienen una serie de instrucciones que permiten calcular concentraciones, densidad, moles, etc. de todas las especies presentes en el sistema de reacción, así como la temperatura, presión y volumen del reactor en un momento dado. La programación utilizada para cada uno de estos efectos se puede consultar en el apéndice 2.

Cabe mencionar, que tanto los parámetros cinéticos como las condiciones de reacción fueron tomados de la referencia 7, para una futura comparación de los resultados obtenidos en el simulador con los reportados en dicho documento. Sin embargo, en las tablas 2 y 3 se da la referencia exacta de donde se extrajeron dichos parámetros.

Tabla 2. Parámetros cinéticos del Metacrilato de Metilo. Todos los valores de k están reportados en L mol⁻¹ s⁻¹

Parámetro	Valor o Función	Referencias
k_p	$4.9167 * 10^5 \exp\left(\frac{-4350}{RT}\right)$	9
k_{tc}	$2.4963 * 10^7 \exp\left(\frac{-648}{RT}\right)$	9
k_{td}	$6.0177 * 10^{10} \exp\left(\frac{-4714}{RT}\right)$	9
k_{fm}	$3.6383 * 10^4 \exp\left(\frac{-10020}{RT}\right)$	10
V_{cra}	$LiV_{cra} = -0.839 - \left(\frac{639}{T}\right)$	11
C_{ra}	$C_{ra} = 1.117 \text{ mol/L}$	12
A	$A = 1.35 \pm 0.407$	7
B	$B = 0.4 \pm 0.22$	7

Tabla 3. Parámetros cinéticos del BPO y AIBN. Los valores de las k_s están dados en s^{-1}

Parámetro	Valor o Función	Referencias
k_{11}	$1.05333 \cdot 10^{15} \exp^{-10440/T}$	AIBN (13)
f	$f = 0.6$	AIBN (14)
k_{12}	$1.25 \cdot 10^{-7} (70^\circ C)$	BPO (13)
f	$f = 0.7$	BPO (15)

2.4 PREDICCIONES DE CONVERSIÓN Y PESO MOLECULAR

Una vez que se modeló el sistema en el simulador, se prosiguió a realizar cada una de las condiciones experimentales disponibles (experimentos 1 al 18), mostrando los resultados obtenidos de la gráfica 1 a la 9. Las líneas sólidas representan las predicciones del simulador realizadas con los parámetros de García Pérez (2000), las punteadas las simulaciones realizadas con todos los parámetros estimados por el simulador (reportados en la tabla 6), mientras los puntos son los datos experimentales.

Tabla 4. Condiciones Experimentales. Homopolimerización de MMA en masa con AIBN como iniciador

Experimento	$I_0 (M)$	$M_0 (M)$	$T (^\circ C)$	Observaciones
1	0.02500	9.527	45	16 Figura 1
2	0.05000	9.527	45	
3	0.10000	9.527	45	
4	0.01548	9.526	50	17 Figura 2
5	0.02018	9.526	50	
6	0.02580	9.526	50	
7	0.05000	9.526	50	
8	0.10000	9.522	60	18 Figura 3
9	0.01548	9.519	70	17 Figura 4 y 5
10	0.02580	9.519	70	Figura 4 y 6
11	0.01548	9.507	90	17 Figura 7
12	0.02580	9.507	90	Figura 7 y 8

Tabla 5. Condiciones Experimentales. Homopolimerización de MMA en solución con BPO y Benceno como iniciador y solvente, respectivamente¹⁹

Experimento	$I_0 (M)$	$M_0 (M)$	$T (^\circ C)$	% Solvente	Benceno (M)
13	0.0413	9.519	70	0	0
14	0.0413	7.615	70	20	2.170
15	0.0413	5.711	70	40	4.340
16	0.0413	3.807	70	60	6.510
17	0.0413	1.904	70	80	8.680
18	0.0413	0.952	70	90	9.765

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

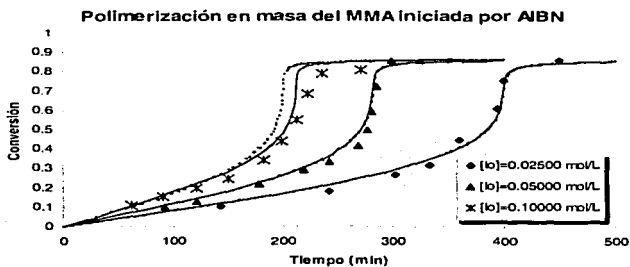


Figura 1. Gráfica de conversión vs. tiempo para los experimentos a 45°C

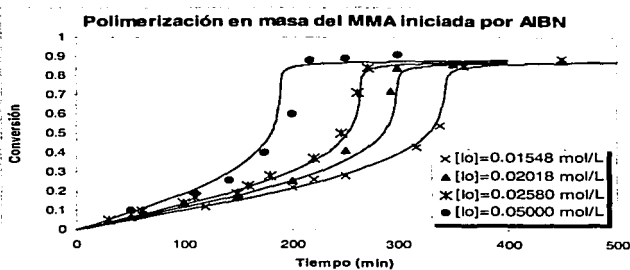
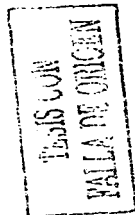


Figura 2. Gráfica de conversión vs. tiempo para los experimentos a 50°C



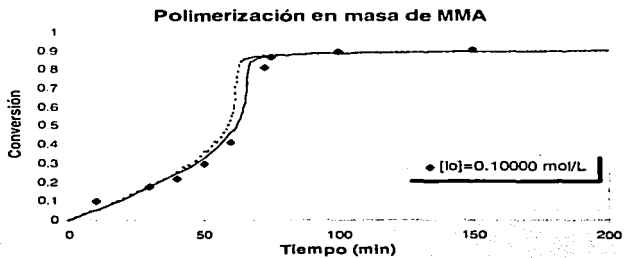


Figura 3. Gráfica de conversión vs. tiempo del experimento a 60°C

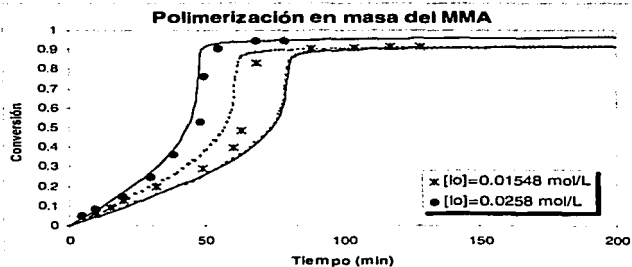


Figura 4. Gráfica de conversión vs. tiempo para los experimentos a 70°C

TESIS CON
 PAZ DE OMBEN

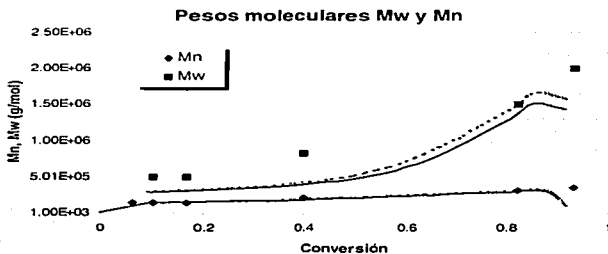


Figura 5. Gráfica de peso molecular vs. conversión del experimento a 70°C $[I_0]=0.01548$ mol AIBN/L

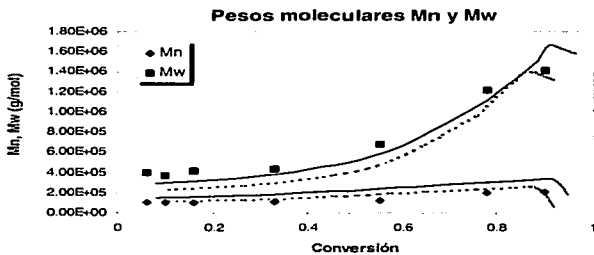


Figura 6. Gráfica de peso molecular vs. conversión del experimento a 70°C $[I_0]=0.0258$ mol AIBN/L

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

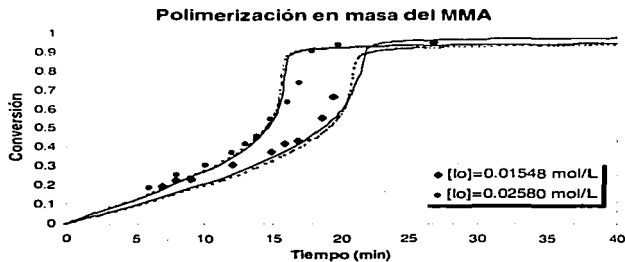


Figura 7. Gráfica de conversión vs. tiempo para los experimentos a 90°C

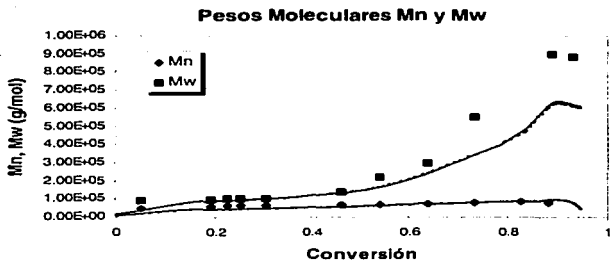
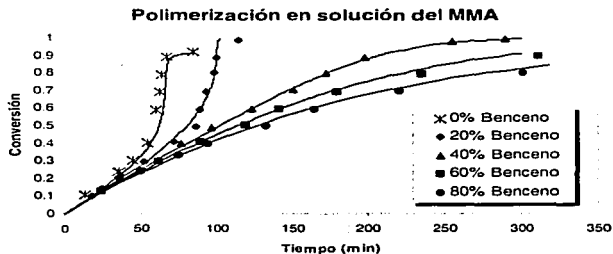


Figura 8. Gráfica de peso molecular vs. conversión del experimento a 90°C $[I_0]=0.0258 \text{ mol AIBN/L}$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 9. Gráfica de tiempo vs. conversión de la polimerización en solución

Se puede observar que los resultados obtenidos son, en general, buenos pues la mayoría de las predicciones realizadas por el simulador concuerdan con los datos experimentales, cubriendo un intervalo de temperatura de 45-90°C, así como uno de concentración de iniciador de 0.01548-0.1 mol/L. Esto demuestra que el simulador es capaz de realizar predicciones veraces en cuanto al efecto de autoaceleración y la conversión límite. Aunque no se observa un ajuste exacto en todos los casos, en ninguno se obtienen incongruencias respecto al efecto de la temperatura y la concentración de iniciador en la reacción de polimerización. Como se sabe, a mayor temperatura y concentración de iniciador se obtiene un aumento en la conversión.

Una limitante que se presentó fue la predicción del peso molecular promedio en peso debido a que no se pudo introducir en el esquema de reacción el modelo para utilizar distintos valores promedio en número y peso en las constantes de terminación (k_{tn} y k_{tw}) para evaluar el peso molecular promedio en número y peso, respectivamente. Por lo tanto, se observó en las figuras 5, 6 y 8, que el peso molecular promedio en número simulado concuerda en gran medida con el experimental mientras el promedio en peso simulado se encuentra por debajo de lo esperado. Este fenómeno se incrementa conforme aumenta la temperatura debido a que las constantes son función exponencial de esta variable, haciendo más significativa la desviación del modelo a mayores temperaturas.

Por otro lado, el modelo empleado en el caso en masa, también permitió reproducir los datos experimentales para la homopolimerización en solución con BPO

como iniciador. La figura 9 muestra los resultados obtenidos a diferentes concentraciones de MMA y Benceno. Se observa que en todos los casos existe una predicción muy buena por parte del simulador. Por desgracia, los autores no proporcionan datos experimentales de pesos moleculares para probar el modelo en este aspecto.

2.5 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

En la estimación de parámetros, el simulador trata de adaptar los coeficientes ó constantes cinéticas de reacción de tal manera, que la diferencia entre el valor calculado para los reactantes y las distribuciones, y los datos experimentales sea lo más pequeña posible.

$$\sum_{i=1}^k (y_i(p) - m_i)^2 \quad (\text{minimo})$$

donde m_i son los datos experimentales medidos y p es el vector de coeficientes a estimar. El vector $y()$ describe cada uno de los componentes del sistema de ecuaciones diferenciales indicada por el modelo. La estimación de parámetros esta basada en un nuevo método de Gauss-Newton donde la función objetivo es:

$$F(p) = \left(\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k (\text{dist}(y_i(p) - m_i))^2 \right)^{1/2} \quad (\text{minimo})$$

$$\text{dist}(y, m) = \frac{1}{\max(m, 1)} \begin{cases} y - m + \delta, & y > m + \delta \\ 0 & m - \delta \leq y \leq m + \delta \\ m - \delta - y, & y < m - \delta \end{cases}$$

Para la estimación de parámetros, se utilizó la opción de crear diferentes hojas de datos para la estimación simultánea de las constantes con respecto a diferentes condiciones experimentales (concentraciones iniciales y temperaturas). En dichas hojas se introdujeron los datos experimentales disponibles a las diferentes condiciones con su respectiva exactitud experimental. La manera en como se realizan dichas hojas y la estimación se encuentra explicada con mayor detalle en el apéndice 1. Este procedimiento se utilizó tanto para el sistema en masa como para el de solución. De manera comparativa, se realizaron 2 modos de estimación de parámetros, la primera

en donde se ajustaron todos los parámetros y la segunda donde se fijaron los valores que se pueden considerar confiables (k_p y k_t) tomados de la referencia 20, ajustando sólo los desconocidos (k_d y k_{fm}).

Tabla 6. Parámetros cinéticos estimados del MMA. Todos los valores de las k 's están en $L mol^{-1} s^{-1}$

<i>Parámetro</i>	<i>Valor Inicial</i>	<i>Valor Estimado</i>
k_p	$4.9167 * 10^5 \exp\left(\frac{-4350}{RT}\right)$	$4.77014 * 10^5 \exp\left(\frac{-3850}{RT}\right)$
k_{tc}	$2.4963 * 10^7 \exp\left(\frac{-648}{RT}\right)$	$2.4927 * 10^7 \exp\left(\frac{-642}{RT}\right)$
k_{td}	$6.0177 * 10^{10} \exp\left(\frac{-4714}{RT}\right)$	$6.01283 * 10^{10} \exp\left(\frac{-5489}{RT}\right)$
k_{fm}	$3.6383 * 10^4 \exp\left(\frac{-10020}{RT}\right)$	$3.6386 * 10^4 \exp\left(\frac{-10014}{RT}\right)$
A	1.35	1.3518
B	0.4	0.3677

Tabla 7. Parámetros cinéticos estimados del iniciador AIBN

<i>Parámetro</i>	<i>Valor Inicial</i>	<i>Valor Estimado</i>
$k_d (s^{-1})$	$1.05333 * 10^{15} \exp\left(\frac{-10840}{RT}\right)$	$1.0533 * 10^{15} \exp\left(\frac{-30719}{RT}\right)$
f	0.6	0.6013

Tabla 8. Parámetros estimados del iniciador BPO

<i>Parámetro</i>	<i>Valor Inicial</i>	<i>Valor Estimado</i>
$k_d (s^{-1})$	$1.25 * 10^{-5} (70^\circ C)$	$1.2504 * 10^{-5} (70^\circ C)$
f	0.7	0.69544

Tabla 9. Parámetros cinéticos estimados para el MMA y AIBN fijando k_{pr} , k_{tc} y k_{td} .

Parámetro	Valor Inicial	Valor Estimado
k_d (s^{-1})	$1.0533 * 10^{15} \exp\left(\frac{-30719}{RT}\right)$	$1.05328 * 10^{15} \exp\left(\frac{-30741}{RT}\right)$
k_{tm} ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	$3.6386 * 10^4 \exp\left(\frac{-10014}{RT}\right)$	$3.4702 * 10^4 \exp\left(\frac{-17100}{RT}\right)$
A	1.3518	0.7968
B	0.3677	0.2479

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Se puede observar en las tablas 6,7 y 8 que los parámetros estimados y los reportados por García Pérez⁷ son bastante parecidos por lo que las simulaciones realizadas con los diferentes valores para cada uno son muy similares. Esto se ve claramente en las figuras donde la línea sólida y la punteada representan las simulaciones hechas con los parámetros iniciales y los estimados en este trabajo, respectivamente. Aunque en la mayoría de las simulaciones, prácticamente no se ve una diferencia significativa entre las curvas simuladas con los diferentes valores de los parámetros, la diferencia en las gráficas 4, 6 y 7 de estas curvas se puede explicar a partir de que no existe un valor único para los parámetros pues en las compilaciones de valores encontrados en la literatura de los parámetros de rapidez frecuentemente presentan un intervalo amplio de valores aceptables para un parámetro cinético en particular. Incluso un monómero bien caracterizado y estudiado como el MMA muestra una variación muy grande de valores que, sin embargo, son muy similares entre sí. Por lo tanto, se puede decir que el simulador calcula de manera eficaz estos parámetros ya que se encuentran dentro de un intervalo de valores aceptables.

Cabe mencionar que a pesar de que el simulador es capaz de dar intervalos de confianza así como otros parámetros estadísticos, para este caso el intervalo de confianza para todos los parámetros tuvo un valor de intervalo de confianza de cero, lo cual puede deberse a que para obtenerlos se requiere de tres o más conjuntos de datos, es decir, los datos experimentales de tres o más variables del proceso durante la reacción. Sin embargo, sólo se cuenta con la conversión y, en algunos casos, con el peso molecular promedio numeral y ponderal.

Por otro lado, se puede ver en la tabla 9 que al estimar parámetros desconocidos, fijando los confiables, el valor obtenido para la constante de disociación del iniciador (k_d) es muy parecido al estimado anterior. Sin embargo, para la constante de

(k_d) es muy parecido al estimado anterior. Sin embargo, para la constante de transferencia al monómero (k_{trm}) se obtuvo un valor muy diferente. Se puede observar que, el valor estimado para la energía de activación es más grande del que se partió, por lo que k_{trm} se hace más pequeña, lo que significa que se vuelve despreciable. Para verificarlo, se hizo un análisis de sensibilidad paramétrica, donde se realizaron varias simulaciones con valores distintos de k_d y k_{trm} .

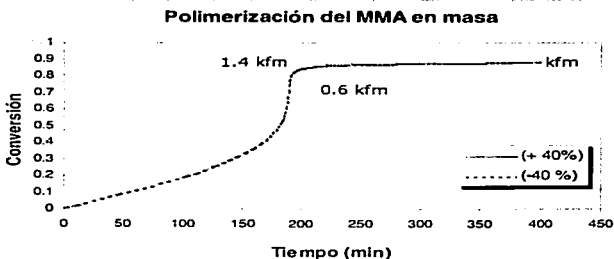
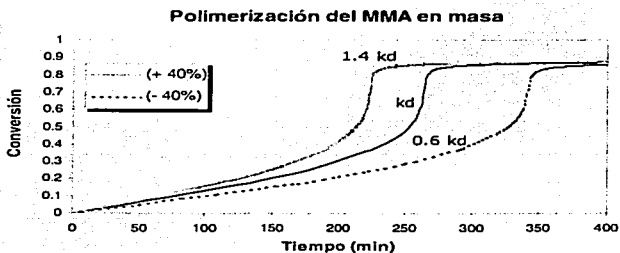


Figura 10. Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento a 50°C con $[I]_0 = 0.0258 \text{ mol/L}$ y $[M] = 9.526 \text{ mol/L}$.

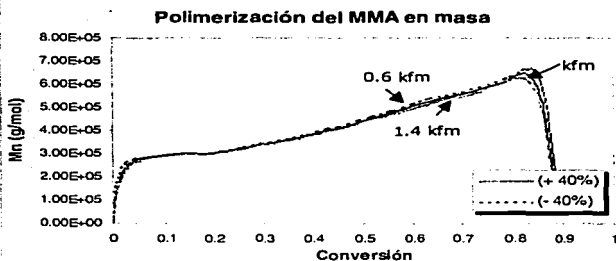
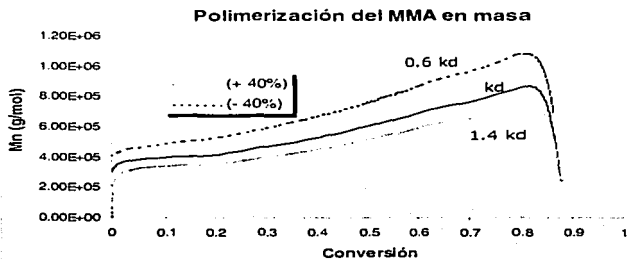
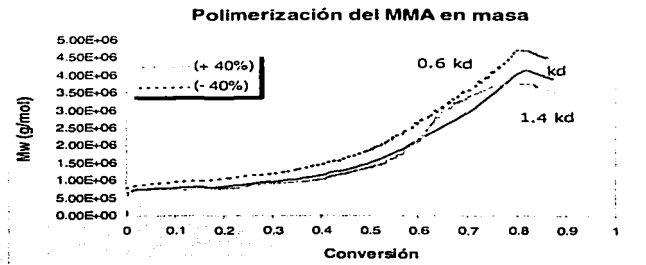
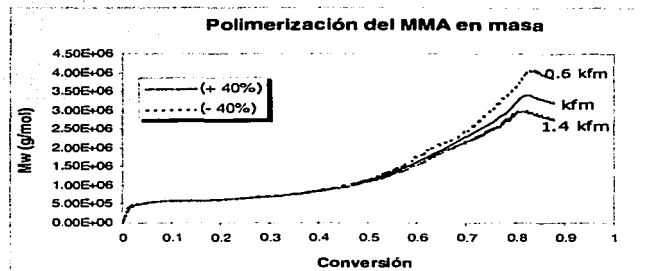


Figura 11. Gráfica de peso molecular promedio en número vs. conversión para el experimento a 50°C con $[I]_0=0.0258$ mol/L y $[M]=9.526$ mol/L.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



a)



b)

Figura 12. Gráfica de peso molecular promedio en peso vs. conversión para el experimento a 50°C con $[I]_0=0.0258 \text{ mol/L}$ y $[M]=9.526 \text{ mol/L}$.

De los resultados (Figura 10, 11 y 12), se puede observar que variando k_d , 40% arriba y abajo del valor estimado, se obtiene una gran diferencia entre las curvas simuladas tanto para la conversión como para los pesos moleculares promedio (M_n y M_w). En cambio, variando en la misma proporción k_{fm} , las curvas obtenidas para la conversión y los pesos moleculares no presentan una diferencia notoria, aunque existe una mayor diferencia en las curvas obtenidas para M_w , sobre todo a conversiones

altas. Esto corrobora que tiene una mayor importancia dentro de la reacción de polimerización del MMA k_d que k_{tm} .

Otros parámetros de gran importancia son las constantes de la teoría del volumen libre (A y B) que tienen un gran efecto sobre la reacción. La constante B prácticamente no cambió, sin embargo la constante A sí ya que una variación de A produce un efecto mucho mayor sobre la rapidez con que se lleva a cabo la reacción a conversiones bajas y medias, mientras que B influye más sobre la reacción a conversiones altas, cerca de la conversión límite del monómero. Además, la variación de estos parámetros también puede ser explicada a partir de que los valores de A y B dependen fuertemente del valor que tengan los parámetros confiables que se fijaron (k_p y k_t) y debido a que en este trabajo los valores se tomaron de los artículos publicados por Buback et. al.²⁰ donde los valores se calculan de una manera confiable, los parámetros A y B variaron de manera significativa en comparación a los reportados en la literatura.

CAPÍTULO 3. COPOLIMERIZACIÓN³

La copolimerización se define como una polimerización en la cual dos o más monómeros con distinta estructura química se incorporan en una misma cadena de polímero.

La copolimerización es el método más poderoso para hacer cambios en las propiedades de los polímeros ya que modifica la simetría de las cadenas de polímero y modula las fuerzas intermoleculares e intramoleculares dando como resultado que las propiedades tales como el punto de fusión, la temperatura de transición vítrea, cristalinidad, solubilidad, elasticidad, permeabilidad y reactividad química varíen ampliamente.

Cuando los dos monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado, el polímero es denominado obviamente, un *copolímero alternante*:



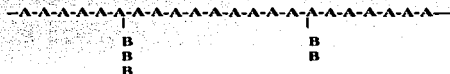
En un *copolímero al azar*, los monómeros no siguen ningún orden específico:



En un *copolímero en bloque*, todos los monómeros de un mismo tipo se encuentran agrupados entre sí, al igual que el otro tipo de monómeros. Un copolímero en bloque puede ser imaginado como dos homopolímeros unidos por sus extremos.



Cuando las cadenas de un polímero formado a partir del monómero *B* se encuentran injertadas en una cadena polimérica del monómero *A*, tenemos un *copolímero de injerto*:



Por otro lado, los copolímeros al igual que los homopolímeros, pueden ser sintetizados por las dos rutas anteriormente mencionadas: polimerización por crecimiento en etapas y por crecimiento de cadena.

En la *polimerización por crecimiento en etapas*, monómeros diferentes con el mismo tipo de grupo funcional generalmente muestran diferencias menores en reactividad. Como resultado, la mayoría de los copolímeros preparados por crecimiento en etapas tienen principalmente una colocación al azar de las unidades de repetición, con una composición en los copolímeros esencialmente igual a la de la mezcla de monómeros original.

Por el contrario, en la *polimerización de crecimiento de cadena* ocurren efectos más selectivos y la composición del copolímero formado puede diferir sustancialmente de la mezcla original de monómeros. La copolimerización de crecimiento de cadena puede llevarse a cabo con varios tipos de centros activos, incluyendo radicales libres, especies catiónicas y aniónicas. La copolimerización por radicales libres es la más comúnmente usada debido a sus tendencias alternantes. El mecanismo de copolimerización binaria, siguiendo el modelo terminal de manera generalizada, es:



en donde R_1^* y R_2^* representan radicales de cadena que contienen los monómeros M_1 y M_2 , respectivamente. La rapidez de desaparición de M_1 por incorporación en el copolímero viene dada por:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[R_1^*][M_1] + k_{21}[R_2^*][M_1] \quad (3.1)$$

y la correspondiente a M_2 :

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[R_2^*][M_2] + k_{12}[R_1^*][M_2] \quad (3.2)$$

Si se supone la hipótesis del estado estacionario, y se divide la ecuación 3.1 entre la 3.2, se obtiene la ecuación de composición del copolímero:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (3.3)$$

en donde:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (3.4)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (3.5)$$

Los tipos de copolimerización límite, teóricamente posibles, son:

Copolimerización ideal. Es el tipo más sencillo, aquí las reactividades de ambos radicales muestran la misma preferencia por un tipo de monómero respecto del otro, es decir, $r_1 r_2 = 1$.

En estas condiciones, la composición del copolímero viene dada por la siguiente expresión y las unidades de monómero se disponen al azar a lo largo de la cadena.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (3.6)$$

Copolimerización alternada. En este caso, cada radical reacciona exclusivamente con el monómero de tipo opuesto. Se tiene: $r_1 = r_2 = 0$. La composición del copolímero es:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \quad (3.7)$$

donde las unidades de monómero se dispondrán de modo alternado y regular.

Copolimerización normal. Este es el tipo intermedio entre los dos anteriores, se tiene $0 < r_1 r_2 < 1$. Hay también la posibilidad de que cada radical reaccione con el monómero de su propia estructura, es decir: $r_1 > 1$ y $r_2 > 1$. En este caso, se obtiene una estructura de bloque.

3.1 COPOLIMERIZACIÓN LINEAL²¹

El sistema que se modela en esta sección es el de la copolimerización lineal en masa del Metacrilato de Metilo y Estireno. Como ya se explicó en el capítulo anterior, es de los procesos más simples de polimerización, pero en sistemas muy viscosos, como en este tipo de polimerización, la transferencia de calor es pobre por lo que se dificulta el control de la temperatura del sistema. Por lo tanto, ocurre que se forman sitios más calientes que el resto del sistema, lo cual afecta las propiedades del polímero y la distribución de pesos moleculares se torna más ancha debido a la transferencia de cadena al polímero. Sin embargo, es utilizada a nivel comercial para la polimerización de Estireno (STY) y Metacrilato de metilo (MMA) resolviendo los problemas de viscosidad y control de la temperatura llevando a cabo la polimerización a bajas conversiones con la separación y recirculación del monómero que no reaccionó.

3.2 CONSIDERACIONES CINÉTICAS

Las siguientes consideraciones cinéticas fueron aplicadas en el modelo de este sistema de polimerización, para facilitar el tratamiento matemático:

3.2.1 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LOS INICIADORES

Aunque los radicales libres en procesos de polimerización son principalmente iniciados por especies químicas separadas (Iniciadores), varios monómeros son capaces de iniciar la reacción por sí mismos. El STY y MMA son capaces de generar radicales libres cuando son calentados.

Biesenberger y Sebastian²² indican que para el Estireno la iniciación térmica es significativa a temperaturas mayores a 100 °C y domina sobre la reacción con iniciador cuando la temperatura es mayor a los 150 °C. El mecanismo por el cual se forman los radicales no está todavía claramente entendido; sin embargo Hul y Hamielec²³ presentan dos modelos, uno predice un orden de dos mientras que el otro predice un orden de tres. En este modelo se asume este último orden.

Existe poca literatura que haga referencia al fenómeno de iniciación térmica para el Metacrilato de Metilo. Sin embargo, Stickler y Meyerhoff²⁴ proponen un mecanismo de segundo orden para este monómero pero es poco cuantitativa, aunque aún así se incluye en el modelo.

3.2.2 APROXIMACIÓN DEL ESTADO CUASI-ESTACIONARIO

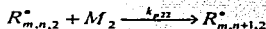
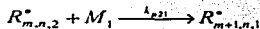
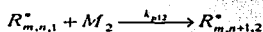
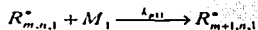
Muchas reacciones se llevan a cabo en secuencias del tipo:
Reactivos → Intermediarios → Productos

Tales intermediarios pueden ser radicales libres, iónicos o catalíticos. Dichas secuencias se conocen como reacciones en cadena. Una de sus características es que la concentración total de los intermediarios activos en cualquier instante es muy pequeña. Lo anterior hace suponer la existencia de un estado cuasi-estacionario, en el que los valores de rapidez de iniciación y de terminación de los intermediarios son muy parecidas.

3.2.3 MODELO TERMINAL

Dostal hizo el primer intento por explicar el mecanismo de copolimerización, suponiendo que la rapidez de adición del monómero a un radical en crecimiento depende únicamente del grupo que se encuentra al final de la cadena. En consecuencia, existen cuatro formas en las que el monómero se puede propagar.⁷

En 1944, la ecuación de la composición instantánea de un copolímero fue propuesta en forma independiente por varios investigadores (Alfrey, Mayo, Simha y Wall) asumiendo que la actividad química de una cadena en propagación depende únicamente de la unidad de monómero terminal en la cual el centro activo está localizado. Al esquema de reacción de Dostal se agregó la suposición de estado estacionario a cada tipo de radical separadamente. Este modelo es llamado el Modelo Terminal.⁷

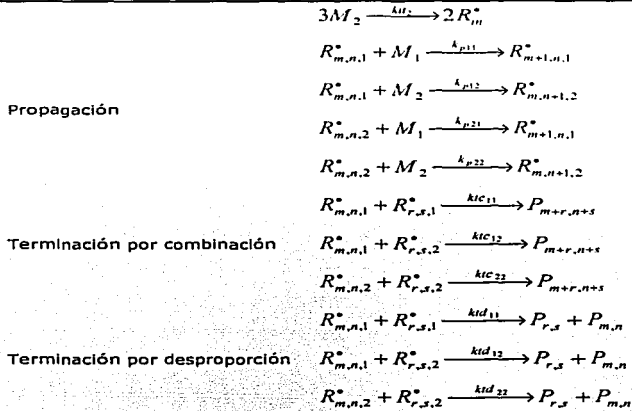


3.3 MODELO CINÉTICO

En la tabla 1, se muestra el esquema cinético de la copolimerización del sistema STY-MMA, donde el subíndice 1 corresponde al Metacrilato de metilo y el 2 al Estireno.

Tabla 1. Esquema cinético para la polimerización del MMA-STY

<i>Mecanismo</i>	<i>Cinética</i>
	$I \xrightarrow{k_i} 2fR_{in}^*$
Iniciación Química	$R_{in}^* + M_1 \xrightarrow{k_{p11}} R_{1,0,1}^*$ $R_{in}^* + M_2 \xrightarrow{k_{p22}} R_{0,1,2}^*$
Iniciación Térmica	$2M_1 \xrightarrow{k_{in}} 2R_{in}^*$



Donde $R_{m,n,i}$ es un radical polimérico con m -unidades de monómero 1 (M_1) y n -unidades del monómero 2 (M_2) y con el centro activo localizado en el monómero i . $P_{m,n}$ es una molécula de polímero m -unidades de monómero 1 y n -unidades del monómero 2. Puede notarse que la copolimerización es lineal debido a que no existen reacciones de transferencia o entrecruzamiento.

El modelo cinético propuesto sólo es aplicable hasta conversiones del 30% ya que para conversiones intermedias o altas es necesario incluir en el modelo el efecto de autoaceleración, que se explicó en el capítulo 2. Como las simulaciones en este caso se enfocan a conversiones menores al 30%, no se incluyó este efecto para evitar estimar más parámetros con datos experimentales que no abarcan la zona en que son importantes.

Las constantes cinéticas y demás parámetros utilizados para realizar la simulación fueron tomados de la referencia 21, para su posterior comparación con los resultados obtenidos.

Tabla 2. Constantes cinéticas para el sistema MMA-STY. Todos los valores de las k's están reportadas en L mol⁻¹ s⁻¹

<i>Constante o Función</i>	<i>Valor</i>
r_1	$1.27 \exp\left(\frac{-1070}{RT}\right)$
r_2	$1.83 \exp\left(\frac{-894}{RT}\right)$
k_{p11}	$4.9167 * 10^5 \exp\left(\frac{-4350}{RT}\right)$
k_{p12}	$\frac{k_{p11}}{r_1}$
k_{p21}	$\frac{k_{p22}}{r_2}$
k_{p22}	$2.7900 * 10^9 \exp\left(\frac{-10620}{RT}\right)$
k_{tc11}	$2.4963 * 10^7 \exp\left(\frac{-642}{RT}\right)$
k_{td11}	$6.0177 * 10^{10} \exp\left(\frac{-4714}{RT}\right)$
k_{tc22}	$4.8390 * 10^{13} \exp\left(\frac{-8700}{RT}\right)$
k_{td22}	0
k_{tc12}	$k_{tc11} * F_1 + k_{tc22} * F_2$
k_{td12}	$k_{td11} * F_1 + k_{td22} * F_2$

Tabla 3. Parámetros cinéticos del iniciador (Trigonox)

<i>Constante o Función</i>	<i>Valor</i>	<i>Observaciones</i>
	$3.5508 * 10^{-5}$	A 100°C (s ⁻¹)
k_d	$3.5254 * 10^{-4}$	A 120°C (s ⁻¹)
	$1.0026 * 10^{-3}$	A 150°C (s ⁻¹)
f	0.5	

Tabla 4. Constante de descomposición térmica del MMA

<i>Constante o Función</i>	<i>Valor</i>	<i>Observaciones</i>
	2.0943×10^{-10}	100°C
kit ₁	4.0000×10^{-10}	120°C
	3.5200×10^{-9}	150°C

Tabla 5. Constante de descomposición térmica del STY

<i>Constante o Función</i>	<i>Valor</i>	<i>Observaciones</i>
	3.1584×10^{-11}	100°C
kit ₂	1.1248×10^{-10}	120°C
	3.4250×10^{-10}	150°C

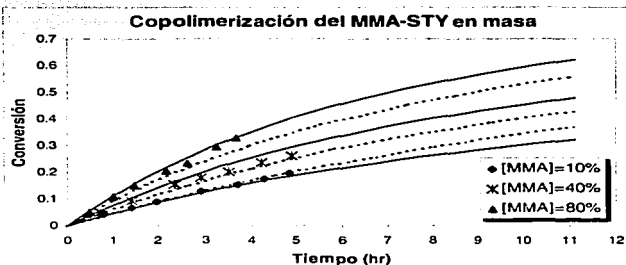
3.4 PREDICCIÓN DE LA CONVERSIÓN

Después de introducir el esquema cinético de la reacción de polimerización y las constantes cinéticas, se procedió a realizar las simulaciones de algunas de las condiciones experimentales disponibles (experimento 1 al 18), mostrando los resultados desde la figura 1 a la 14. Las líneas sólidas representan las predicciones del simulador realizadas con los parámetros de Guerrero Sánchez (1999), las punteadas las simulaciones realizadas con los parámetros estimados por el simulador, mientras los puntos son los datos experimentales.

Como no fue posible que el simulador mostrara una gráfica de la conversión por sí solo debido a que sólo realiza gráficas de los componentes declarados en el modelo, y dado que se introducen por separado el estireno y el metacrilato, se obtuvieron gráficas de la conversión parcial de cada monómero y no de la conversión total. Por lo tanto, se tuvo que programar el simulador para que pudiera obtenerse esta gráfica. Dicho algoritmo se encuentra reportado en el apéndice 2.

Tabla 6. Condiciones de reacción. Copolimerización lineal en masa del MMA-STY con Trigonox como iniciador¹¹

Experimento	% peso MMA	% peso Inicador	T (°C)	Observaciones
1	10	0.009	100	Figura 1
2	40	0.009	100	
3	80	0.009	100	
4	10	0.018	100	Figura 2
5	40	0.018	100	
6	80	0.018	100	
7	10	0.009	120	Figura 3
8	40	0.009	120	Figura 4
9	80	0.009	120	Figurav5
10	10	0.018	120	Figura 6
11	40	0.018	120	Figura 7
12	80	0.018	120	Figura 8
13	10	0.009	150	Figura 9
14	40	0.009	150	Figura 10
15	80	0.009	150	Figura 11
16	10	0.018	150	Figura 12
17	40	0.018	150	Figura 13
18	80	0.018	150	Figura 14



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 1. Gráfica de conversión vs. tiempo de los experimentos a 100°C con 0.009% en peso de iniciador.

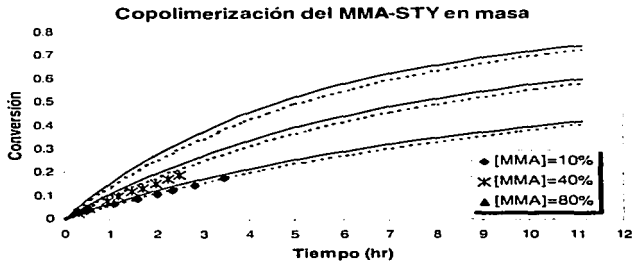


Figura 2. Gráfica de conversión vs. tiempo de los experimentos a 100°C con 0.018% en peso de iniciador.

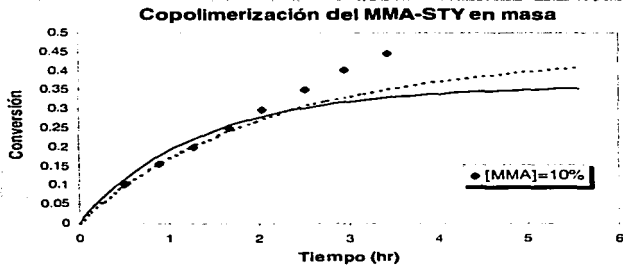


Figura 3. Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento a 120°C con 0.009% en peso de iniciador.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

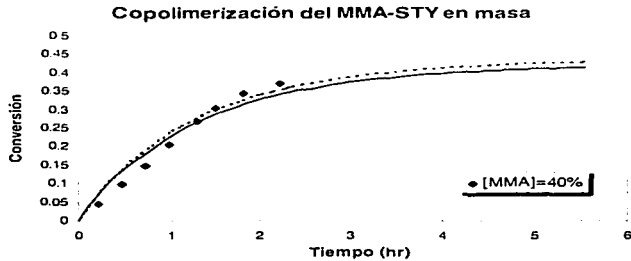


Figura 4. Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento a 120°C con 0.009% en peso de iniciador.

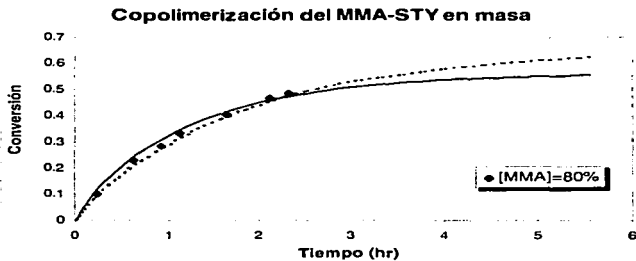


Figura 5. Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento a 120°C con 0.009% en peso de iniciador.

TESIS CON
 FECHA DE ORIGEN

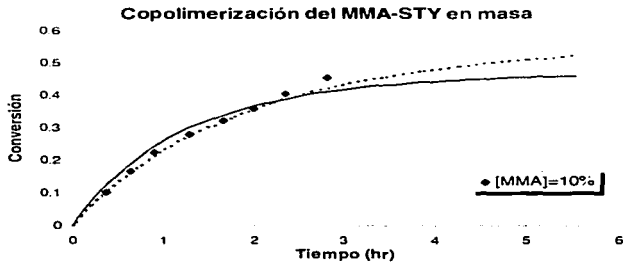


Figura 6. Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento a 120°C con 0.018% en peso de iniciador

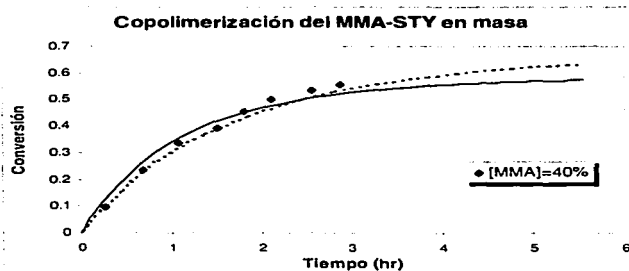


Figura 7. Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento a 120°C con 0.018% en peso de iniciador

TESIS CON
 FALLA DE COPIEN

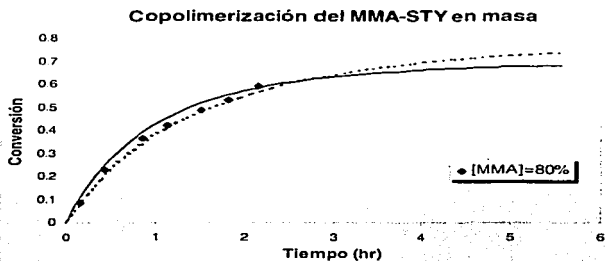


Figura 8. Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento a 120°C con 0.018% en peso de iniciador

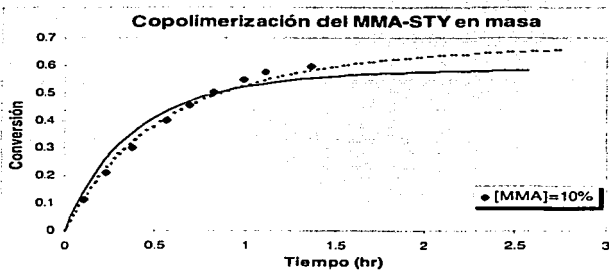


Figura 9. Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento a 150°C con 0.009% en peso de iniciador.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

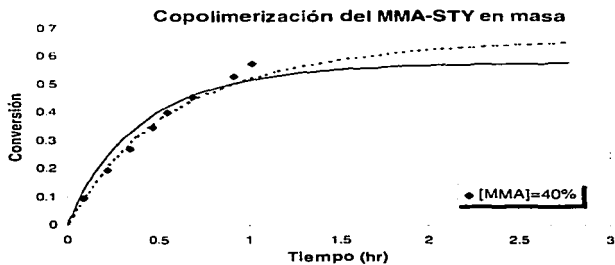

 TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 10. Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento a 150°C con 0.009% en peso de iniciador.

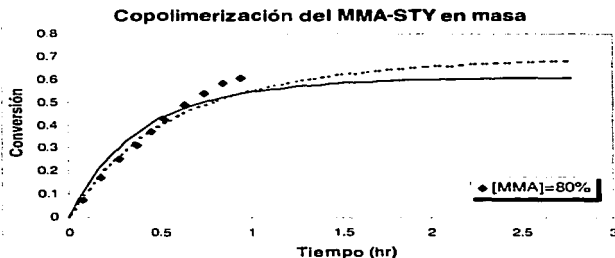
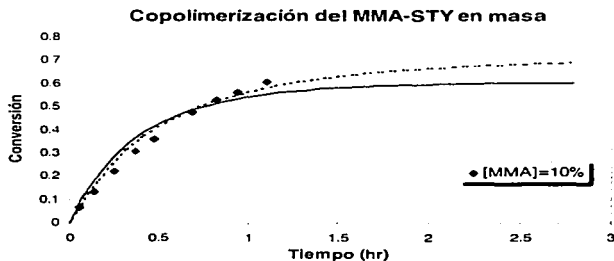


Figura 11. Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento a 150°C con 0.009% en peso de iniciador.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 12. Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento a 150°C con 0.018% en peso de iniciador.

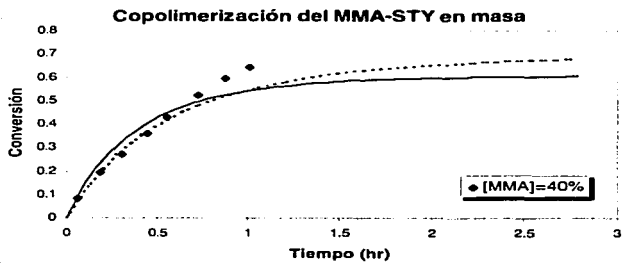


Figura 13. Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento a 150°C con 0.018% en peso de iniciador.

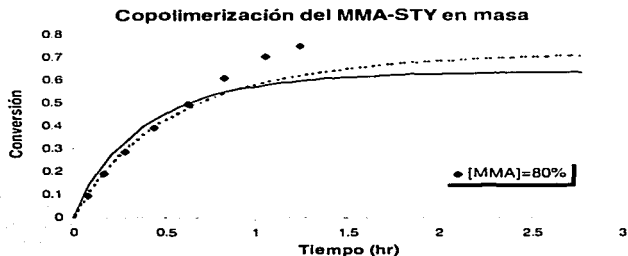


Figura 14. Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento a 150°C con 0.018% en peso de iniciador.

Se puede observar que aunque no se obtuvieron los resultados esperados en todos los casos, por lo menos se pudo simular de manera adecuada los experimentos a 100 y 120°C con las dos concentraciones de iniciador propuestas. En cambio, a la temperatura de 150°C, se nota que la conversión predicha por el simulador se encuentra por debajo de la experimental. En la mayoría de los casos esta diferencia es pequeña a conversiones bajas y medias, sin embargo crece conforme la conversión aumenta. Esto puede ser debido a que el mecanismo de reacción incluye el modelo terminal a pesar de que es bien conocido que el sistema MMA/STY es un sistema no ideal que se ajusta mejor al modelo penúltimo, además también incluye la iniciación térmica del STY con un orden de 3, lo cual puede no ser correcto. Por otro lado, este modelo no toma en cuenta los efectos difusionales, obteniendo como resultado que las conversiones predichas por el modelo sean menores a las experimentales, sobre todo cuando la viscosidad del sistema aumenta en gran medida (conversiones altas). Por lo tanto, se puede concluir que el modelo es aceptable para conversiones bajas o medias pero para conversiones altas no se obtienen resultados veraces, aunque sí se conserva la tendencia que los datos experimentales presentan.

3.5 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

La estimación de parámetros, al igual que en el capítulo anterior, se llevó a cabo por medio de las hojas de datos y los datos experimentales disponibles. Debido a que para este caso sólo se cuenta con la conversión total como dato experimental, también se utilizaron como datos la conversión parcial del Estireno y Metacrilato de Metilo, obtenidas directamente de las simulaciones realizadas con los parámetros cinéticos reportados en las tablas 2, 3, 4 y 5 que son los valores iniciales que se tomaron para realizar la estimación. Se escogieron estas conversiones como datos experimentales debido a que están fuertemente vinculadas con la conversión total ya que si el simulador es capaz de predecir de manera correcta la conversión total del sistema, de igual manera es capaz de predecir la conversión parcial de los monómeros. Este artificio se realizó con el fin de obtener intervalos de confianza y probar el simulador en este aspecto. La estimación se realizó de dos maneras, la primera fue ajustando todos los parámetros y en la segunda se fijaron los parámetros considerados confiables (tomados de la referencia 20 y 25), ajustando sólo los desconocidos.

Tabla 7. Parámetros cinéticos estimados para el sistema MMA-STY. Todas las constantes cinéticas están en $L mol^{-1} s^{-1}$

Parámetro	Valor Inicial	Valor Estimado	Int. Confianza (+/-)
r_1	$1.27 \exp\left(\frac{-876}{RT}\right)$	$1.0016 \exp\left(\frac{-509}{RT}\right)$	A: 0.7071 Ea: 337.353
r_2	$1.83 \exp\left(\frac{-904}{RT}\right)$	$1.9914 \exp\left(\frac{-963}{RT}\right)$	A: 0.7238 Ea: 211.21
k_{p11}	$4.9167 * 10^5 \exp\left(\frac{-4350}{RT}\right)$	$4.5864 * 10^5 \exp\left(\frac{-4301}{RT}\right)$	A: 2.2451x10 ⁴ Ea: 524.21
k_{p22}	$2.7900 * 10^9 \exp\left(\frac{-10620}{RT}\right)$	$1.2945 * 10^9 \exp\left(\frac{-10224}{RT}\right)$	A: 3.7470x10 ⁷ Ea: 1.1683x10 ³
kt_{11}	$2.4963 * 10^7 \exp\left(\frac{-642}{RT}\right)$	$4.3526 * 10^7 \exp\left(\frac{-372}{RT}\right)$	A: 4.6391x10 ⁴ Ea: 0.51603
kt_{011}	$6.0177 * 10^{10} \exp\left(\frac{-4714}{RT}\right)$	$6.4954 * 10^{10} \exp\left(\frac{-4851}{RT}\right)$	A: 1.2347x10 ⁹ Ea: 520.60
kt_{22}	$4.8390 * 10^{13} \exp\left(\frac{-8700}{RT}\right)$	$5.2678 * 10^{13} \exp\left(\frac{-8786}{RT}\right)$	A: 2.2785x10 ¹² Ea: 2.1778x10 ³
kt_{222}	0	0	0

Tabla 8. Parámetros cinéticos estimados del iniciador AIBN. (*)El intervalo de confianza incluye al cero.

Constante	Valor Inicial	Valor Estimado	Int. Confianza (+/-)	Observaciones
k_d	3.5508×10^{-5}	3.5508×10^{-5}	$1.5656 \times 10^{-3(*)}$	A 100°C (s ⁻¹)
	3.5254×10^{-4}	3.5254×10^{-4}	2.0765×10^{-4}	A 120°C (s ⁻¹)
	1.0026×10^{-3}	1.0026×10^{-3}	$1.5384 \times 10^{-3(*)}$	A 150°C (s ⁻¹)
f	0.5	0.49941	8.4725×10^{-3}	

Tabla 9. Parámetros cinéticos estimados del iniciador AIBN. Los intervalos de confianza de estas constantes es cero.

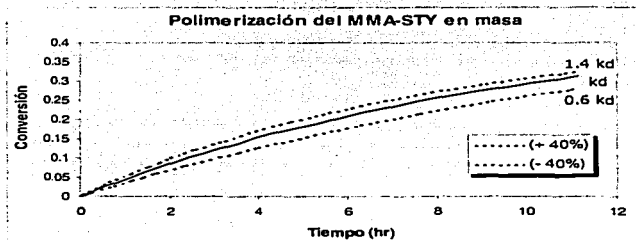
Constante	Valor Inicial	Valor Estimado	Observaciones
kit_1	2.0943×10^{-10}	2.0943×10^{-10}	A 100°C (s ⁻¹)
	4.0000×10^{-10}	4.0000×10^{-10}	A 120°C (s ⁻¹)
	3.5200×10^{-9}	3.5200×10^{-9}	A 150°C (s ⁻¹)
kit_2	3.1584×10^{-11}	3.1584×10^{-11}	A 100°C (s ⁻¹)
	1.1248×10^{-10}	1.1248×10^{-10}	A 120°C (s ⁻¹)
	3.4250×10^{-10}	3.4250×10^{-10}	A 150°C (s ⁻¹)

Tabla 10. Parámetros cinéticos estimados, fijando los valores confiables. El intervalo de confianza incluye al cero.

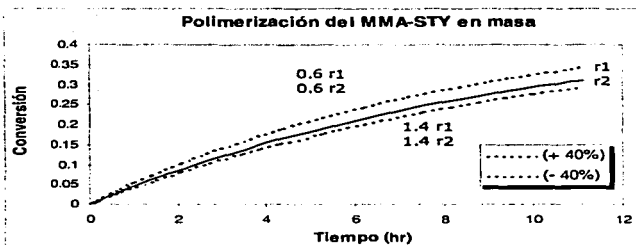
Constante	Valor Inicial	Valor Estimado	Int. Confianza (+/-)	Observaciones
k_d	3.5508×10^{-5}	3.0014×10^{-5}	0	A 100°C (s ⁻¹)
	3.5254×10^{-4}	6.0000×10^{-4}	0	A 120°C (s ⁻¹)
	1.0026×10^{-3}	9.0001×10^{-4}	0	A 150°C (s ⁻¹)
r_1	$1.27 \exp\left(\frac{-676}{RT}\right)$	$1.0531 \exp\left(\frac{-532}{RT}\right)$	A: 329.26 Ea: 9.6522x10 ³	
r_2	$1.83 \exp\left(\frac{-894}{RT}\right)$	$2.0130 \exp\left(\frac{-960}{RT}\right)$	A: 88.171 Ea: 1.7986x10 ⁴	

Se puede observar en la tabla 7 que cuando se estiman todos los parámetros no existe una gran diferencia entre los valores reportados por Guerrero Sánchez²¹ (calores iniciales) y los estimados por el simulador. Además, en las tablas 8 y 9 vemos que las constantes k_d , kit_1 y kit_2 quedan iguales. Esto es debido a que como se estimaron todos los parámetros, estas constantes en comparación con las demás variables que se ajustan tiene una influencia menor en la reacción, provocando muy poca variación en

resultados de la simulación a pesar de que dichas constantes cambien. Sin embargo, cuando se fijan las variables consideradas confiables y se estiman las demás, se observa que la constante con mayor influencia sobre la reacción es la constante de disociación seguida por los cocientes de reactividad, mientras las constantes de iniciación térmica quedan relegadas a un segundo plano (Tabla 10). Por lo tanto, podemos decir que las constantes con mayor influencia en la reacción son las constantes de disociación del iniciador, así como los cocientes de reactividad. En cambio, las constantes de iniciación térmica alteran poco la reacción, en los intervalos de temperatura analizados. Para soportar esta afirmación se realizó una análisis de sensibilidad paramétrica, donde se realizaron varias simulaciones variando los valores de las constante de disociación del iniciador (k_d), los cocientes de reactividad (r_1 y r_2) y las constantes de iniciación térmica (k_{it_1} y k_{it_2}).

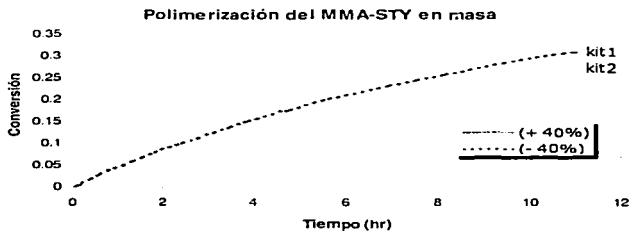


a)



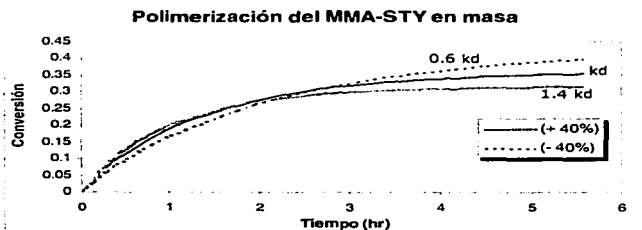
b)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



c)

Figura 15. Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento a 100°C con 0.009% en peso de iniciador y 10% en peso de MMA.



a)

TESIS CON
FALLA DE CONTEN

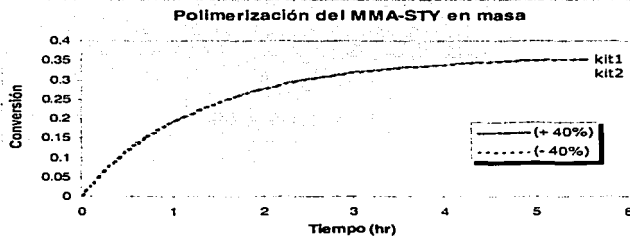
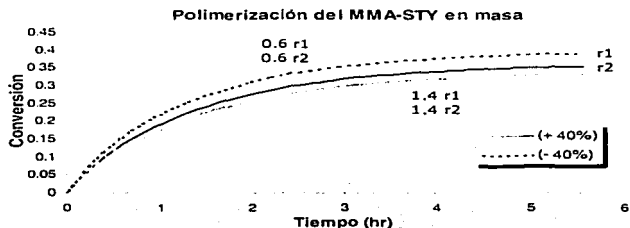


Figura 16. Gráfica de conversión vs. tiempo para el experimento a 120°C con 0.009% en peso de iniciador y 10% en peso de MMA.

Con los resultados (Figura 15 y 16), podemos corroborar que la mayor influencia la tienen tanto k_d como los cocientes de reactividad, mientras que las constantes de iniciación térmica influyen poco en la reacción. Aunque cabe destacar que la influencia de la constante de disociación cambia conforme cambia la temperatura ya que a una temperatura de 100°C, entre mayor es la constante se alcanza una mayor conversión a un tiempo dado. En cambio a 120°C, al inicio la conversión aumenta entre mayor es el valor de dicha constante, pero aproximadamente a un tiempo 1.5 horas y una conversión de 0.25 esta tendencia varía de tal forma que ahora la curva con el valor

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

mayor de k_d se encuentra debajo de la curva con el valor menor de dicha constante. Esto puede deberse a que el iniciador se termina rápidamente, por lo que la conversión después de este tiempo cambia lentamente. Para verificarlo, se graficó la concentración del iniciador vs. tiempo (Figura 17), donde se observa que aprox. al tiempo mencionado anteriormente la concentración de iniciador a 100°C es mayor que la que se tiene al mismo tiempo a 120°C. Además, en el experimento a 100°C la concentración de este varía durante toda la reacción mientras que en el experimento a 120°C y 150°C prácticamente se termina antes de las primeras 2 horas dando como resultado que la forma en que varía la conversión a 100 y 120°C cambiando k_d , difiera.

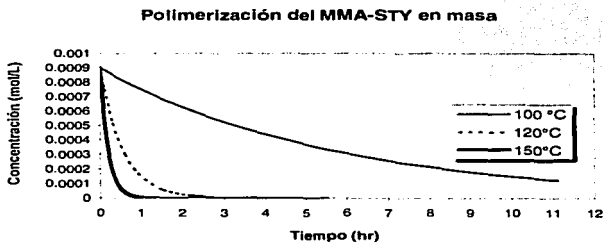


Figura 17. Gráfica de concentración vs. tiempo con un valor de 1.4 k_d .

Por otro lado, se observa en los resultados de las tablas 7 y 10, que los intervalos de confianza están divididos en dos: uno para el factor pre-exponencial y otro para la energía de activación, cada uno identificado por la letra A y E_a , respectivamente. La forma de los resultados es debido a que cuando el parámetro está en la forma de Arrhenius, el simulador es capaz de estimar el factor y la energía de activación por separado. En cambio, cuando el parámetro es una constante da un valor único.

Estos intervalos de confianza obtenidos para los parámetros estimados son buenos en la mayoría de los casos, ya que no incluyen el cero dentro del intervalo posible de valores que podría tener el parámetro, por lo que se pueden considerar confiables desde el punto de vista estadístico. Esto era de esperarse debido a que se utilizaron como datos experimentales la conversiones parciales de los monómeros tomados de los resultados obtenidos en el simulador, por lo que en cierta manera se forzó al simulador para obtener una buena estimación de los parámetros.

CAPÍTULO 4. POLIMERIZACIÓN RADICALICA CONTROLADA²⁶

La polimerización por radicales libres convencional, como ya se mencionó, presenta problemas en el control del peso molecular debido a que los radicales formados reaccionan entre sí con gran frecuencia, o se propagan con rapidez; dando como resultado que la polidispersidad sea muy grande.

Estos inconvenientes han originado que en los últimos años, se hayan desarrollado nuevas técnicas con mecanismos de reacción alternos que ayudan a controlar la estructura del material. Estos mecanismos son los llamados mecanismos de *polimerización radicalica controlada*, los cuales están basados en darle un carácter pseudo-viviente a los radicales en crecimiento, es decir, se alarga la vida del radical. La polimerización radicalica controlada ha abierto una nueva ruta versátil en la síntesis de polímeros bien definidos, con baja polidispersidad y con diferentes tipos de arquitecturas.

En un proceso viviente ideal, sólo existen dos reacciones: *Iniciación y propagación*. Las cadenas en crecimiento permanecen activas durante el transcurso de la reacción ya que no hay cadenas muertas a causa de la ausencia de las reacciones de terminación y transferencia. Sin embargo, se ha observado que, en el caso de radicalica controlada, las cadenas que se propagan, se encuentran en equilibrio con cadenas durmientes, que posteriormente se activan de nuevo. Cuando ocurren estas reacciones de intercambio, la polimerización se conoce como "*pseudo-viviente o controlada*" ya que siguen existiendo las reacciones de terminación y transferencia pero se ven desfavorecidas por el intercambio polímero viviente - polímero durmiente.

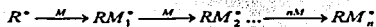


Figura 1. Esquema de un mecanismo viviente

Algunos de los sistemas pseudo-vivientes más importantes son:

1. "Atom Transfer Radical Polymerization" (ATRP); esta basada en halocompuestos/ metal de transición/ ligando orgánico.
2. "Nitroxide Mediated Radical Polymerization" (NMRP); basada en compuestos de nitróxido.

3. "Reversible Addition Fragmentation Transfer" (RAFT); se encuentra basada en la combinación de un radical iniciador con un agente de transferencia reversible
4. "Iniferter"; basada en un compuesto que puede actuar como iniciador, agente de transferencia de cadena y como terminador reversible, simultáneamente.

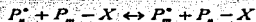
Cada uno tiene características particulares como lo es el sistema de iniciación, el tipo de especies químicas que inhiben o duermen momentáneamente al radical polimérico, aunque la mayor diferencia entre estos sistemas radica en el mecanismo específico de las reacciones reversibles de intercambio entre el polímero durmiente y el radical polimérico.

El mecanismo básico común para las diferentes variantes de polimerización del tipo radicalica controlada está basado en un proceso alternante de activación-desactivación como se muestra en las siguientes reacciones:

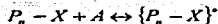
- 1) Desactivación de un radical propagante con una especie estable a través de la formación reversible de una especie durmiente, seguida por su rompimiento homolítico.



- 2) Transferencia degenerativa reversible, fundamentada en las reacciones de intercambio entre radicales propagantes y especies durmientes.



- 3) Desactivación reversible de una especie durmiente con una especie química para formar un radical persistente durmiente.



En presencia del monómero M, el radical propagante P_n^* , continuará en propagación hasta que sea desactivado en una especie durmiente $P_n - X$. Este ciclo es repetido suficientes veces de tal manera que cada cadena tenga la misma probabilidad de crecer.

En la polimerización radicalica controlada, se deben cumplir ciertas condiciones, como son: una iniciación rápida, es decir que el iniciador se consuma por completo al principio de la reacción, y que el intercambio entre especies durmientes y vivientes sea rápido en comparación con la propagación y la terminación.

La evidencia más simple para identificar una polimerización radicalica controlada, es el incremento lineal del logaritmo de la conversión con el tiempo de reacción y del peso molecular promedio numeral con la conversión.

4.1 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA MEDIADA POR NITRÓXIDOS

El nombre del sistema NMRP fue tomado de las siglas de "Nitroxide Mediated Radical Polymerization". En este capítulo se usa el mecanismo de reacción y los datos experimentales reportados por Bonilla et. al.²⁷. El mecanismo de reacción incluye las reacciones de iniciación química, descomposición reversible del nitroxietér, dimerización del monómero, iniciación térmica, propagación, formación de la alcoxiamina polimérica y monomérica, descomposición de la alcoxiamina, transferencia al monómero y al dímero, así como la terminación por combinación y desproporción convencional.

El caso de estudio, en este capítulo, se trata de la polimerización en masa del estireno, en presencia de nitroxidos, con dos variaciones importantes en el mecanismo de reacción:

- Usando un iniciador tradicional junto con un radical de nitroxido estable, que provee el carácter pseudo-viviente a la reacción (Proceso Bimolecular).
- Usando un nitroxietér o alcoxiamina que pueda romperse homolíticamente, generando dos tipos de radicales: un radical iniciador y un radical estable (Proceso Monomolecular).

Tabla 1. Esquema cinético para la polimerización controlada del Estireno²⁷

<i>Mecanismo</i>	<i>Cinética</i>
Iniciación Química	$I \xrightarrow{k_i} 2fR^*$
Descomposición del Nitroxietér	$NO_E \xrightleftharpoons{k_{d1}} R^* + NO_x^*$
Dimerización	$M + M \xrightarrow{k_{d2}} D$
Iniciación Térmica	$D + M \xrightarrow{k_i} M^* + D^*$
Primera propagación (radicales primarios)	$R^* + M \xrightarrow{k_p} P_1^*$

Primera propagación (radicales monoméricos)	$M^* + M \xrightarrow{k_p} P_1^*$
Primera propagación (radicales díméricos)	$D^* + M \xrightarrow{k_p} P_1^*$
Propagación	$P_n^* + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^*$
Intercambio viviente-durmiente (alcoxiamina monomérica)	$M^* + NO_x \xrightleftharpoons{k_{dt}} MNO_x$
Intercambio viviente-durmiente (alcoxiamina polimérica)	$P_n^* + NO_x \xrightleftharpoons{k_{dt}} P_nNO_x$
Descomposición de la alcoxiamina	$MNO_x \xrightarrow{k_{descomp}} M + HNO_x$
Reacción de mejora de rapidez de reacción	$D + NO_x \xrightarrow{k_{h_2}} D^* + HNO_x$
Transferencia al monómero	$P_n^* + M \xrightarrow{k_{tr}} M^* + D_n$
Transferencia al dímero	$P_n^* + D \xrightarrow{k_{tr}} D^* + D_n$
Terminación por combinación	$P_n^* + P_m^* \xrightarrow{k_{tc}} D_{(n+m)}$
Terminación por desproporción	$P_n^* + P_m^* \xrightarrow{k_{td}} D_n + D_m$

4.2 PROCESO BIMOLECULAR

El proceso bimolecular fue propuesto por primera vez por el grupo de investigación de Xerox²⁶, donde un iniciador convencional como el Azo-bis-isobutirinitrilo (AIBN) ó el peróxido de benzóilo (BPO), es utilizado junto con un radical estable del tipo nitroxídico, como el TEMPO, que le da el carácter pseudo-viviente a la reacción de polimerización.

Para estudiar este proceso, se analizó la polimerización en masa del estireno con peróxido de benzóilo (BPO) como iniciador y un radical estable llamado "AT-298", sintetizado por Ciba, en un reactor batch a una temperatura de 130°C. La simulación de este proceso se realizó con los valores iniciales de las constantes cinéticas reportadas por Bonilla et. al.²⁷, las cuales se muestran en la tabla 2.

4.3 PROCESO MONOMOLECULAR

El proceso unimolecular fue propuesto por Solomon et. al.²⁹ donde un compuesto (una alcoxiamina o un nitroxíeter) produce por descomposición, un radical iniciador y un radical estable, el cual provee de carácter pseudo-viviente a la polimerización

En el caso de estudio para este proceso, se analizó la polimerización en masa del estireno en un reactor batch a 130°C, y un nitroxietere llamado NO_E-299, sintetizado por Ciba, donde dos concentraciones de este compuesto fueron consideradas ([NO_E-299]₀=1% y 0.1% en mol). La simulación de este proceso se realizó con los valores iniciales de los parámetros cinéticos reportados por Bonilla et. al.²⁷, los cuales se muestran en la tabla 3.

Tabla 2. Parámetros cinéticos iniciales del estireno para el proceso bimolecular ²⁷. Todos los valores están en L mol⁻¹ s⁻¹, excepto k_{tr}, k_{dt} y k_{decomp} que están en s⁻¹

<i>Constante o Función</i>	<i>Valor</i>
k _{dt}	9.26x10 ⁻³
k _{aim}	5.00x10 ⁻⁵
k _i	3.00x10 ⁻⁷
k _p	2.00x10 ⁻³
k _d	1.00x10 ⁻⁸
k _a	8.00x10 ⁻³
k _{decomp}	1.50x10 ⁻⁵
k _{h3}	1.00x10 ⁻²
k _{tc}	8.00x10 ⁻⁸
k _{td}	0
k _{tm}	0
k _{td}	0

Tabla 3. Parámetros cinéticos iniciales del estireno para el proceso monomolecular²⁷. Todos los valores están en $L mol^{-1} s^{-1}$, excepto k_{tr} , k_{a2} , k_{d1} y k_{decomp} que están en s^{-1}

Constante o Función	Valor
k_{s2}	8.00×10^{-3}
k_{d2}	1.00×10^{-9}
k_{dim}	5.00×10^{-5}
k_i	3.00×10^{-7}
k_p	2.00×10^{-3}
k_d	1.00×10^{-8}
k_a	8.00×10^{-3}
k_{decomp}	1.50×10^{-5}
kh_3	1.00×10^{-2}
k_{tc}	8.00×10^{-8}
k_{td}	0
k_{rm}	0
k_{fd}	0

4.4 PREDICCIÓN DE LA CONVERSIÓN Y PESOS MOLECULARES

Después de alimentar el esquema propuesto de reacción en el simulador e introducir las constantes cinéticas, se procedió a simular las condiciones experimentales disponibles para los procesos monomolecular y bimolecular, mostrando los resultados en las figuras 1 a la 15. Además, también se muestran gráficas de las concentraciones predichas por el simulador para varias especies que intervienen en la reacción. Las líneas sólidas son las predicciones del simulador realizadas con los valores iniciales de los parámetros reportados por Bonilla et. al.²⁷ (tablas 2 y 3), las líneas punteadas son las simulaciones realizadas con los parámetros estimados en este trabajo y los puntos son los datos experimentales. Cabe señalar que existen figuras con más de una especie representada en la misma gráfica, donde se señala qué representa cada línea. Además, en las figuras 5,6,14 y 15 los marcadores representados con triángulos, asteriscos y equis representan datos que fueron simulados por el equipo de Bonilla, mientras que las líneas son las simulaciones realizadas en este trabajo. Por otro lado, el proceso bimolecular fue simulado por los dos métodos de los que dispone PREDICI® que son el método de momentos (utilizado para todas las simulaciones realizadas en el presente trabajo) y el método de

Tabla 4. Condiciones experimentales.²⁷ Homopolimerización en masa del STY mediante nitróxidos.

Proceso	Condiciones	Observaciones
Bimolecular	$T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ $[\text{AT-298}]_0=1\text{ \% mol}$ $[\text{BPO}]_0=0.77\text{ \% mol}$ $[\text{M}]_0=8.7\text{ mol/L}$	Figura 1
		Figura 2
		Figura 3
		Figura 4
		Figura 5
		Figura 6
		Figura 7
		Figura 8
		Figura 9
Monomolecular	$T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ $[\text{NO}_E\text{-299}]_0=1\text{ \% mol}$ $[\text{M}]_0=8.7\text{ mol/L}$	Figura 10
		Figura 11
		Figura 12
Monomolecular	$T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ $[\text{NO}_E\text{-299}]_0=0.1\text{ \% mol}$ $[\text{M}]_0=8.7\text{ mol/L}$	Figura 13
		Figura 14
		Figura 15

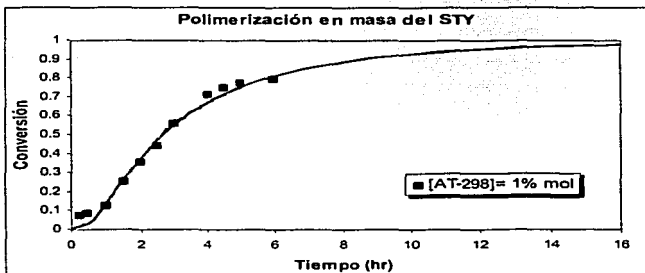


Figura 1. Gráfica de conversión vs. tiempo para el proceso bimolecular

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

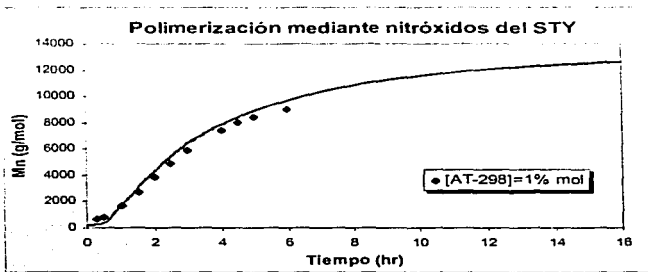


Figura 2. Gráfica de peso molecular promedio en número vs. tiempo para el proceso bimolecular

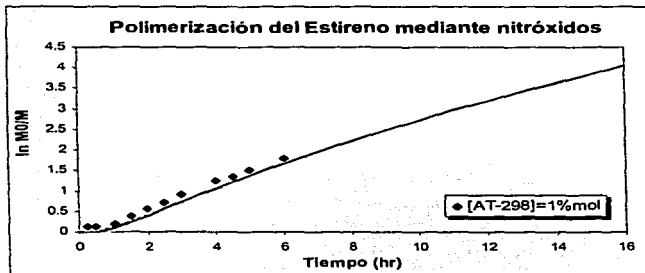


Figura 3. Gráfica de la cinética de polimerización radicalica controlada para el proceso bimolecular.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

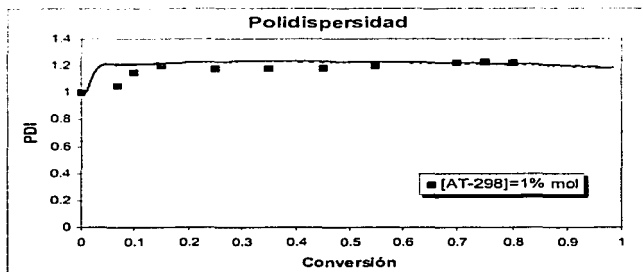


Figura 4. Gráfica de polidispersidad vs. conversión para el proceso bimolecular

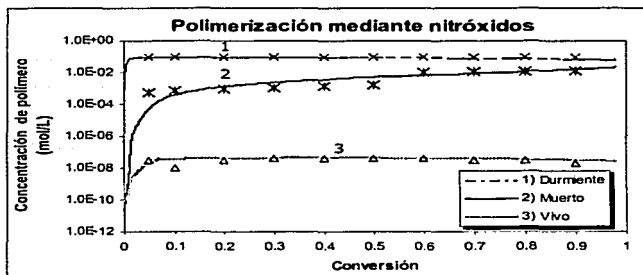


Figura 5. Gráfica de concentración vs. conversión de diferentes especies de polímero para el proceso bimolecular.

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

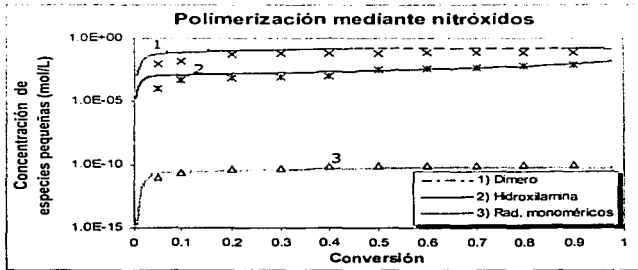


Figura 6. Gráfica de concentración vs. conversión de especies de bajo peso molecular para el proceso bimolecular

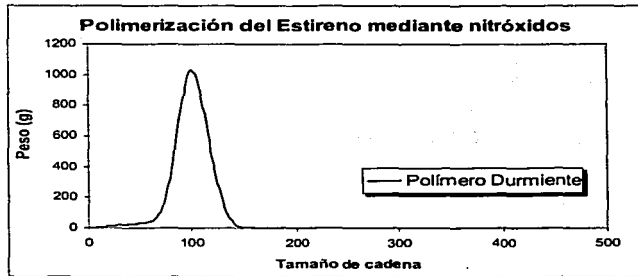


Figura 7. Gráfica de la distribución completa del tamaño de cadena del polímero durmiente para el proceso bimolecular.

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

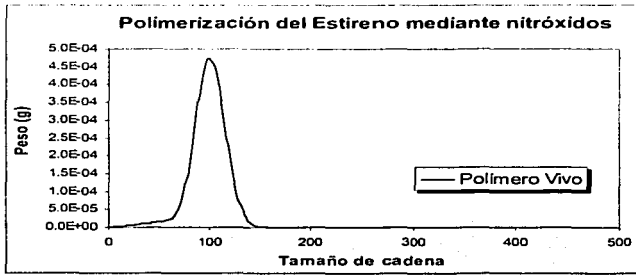


Figura 8. Gráfica de la distribución completa del tamaño de cadena del polímero vivo para el proceso bimolecular.

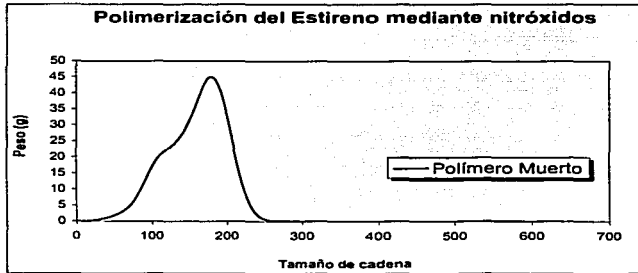


Figura 9. Gráfica de la distribución completa del tamaño de cadena del polímero muerto para el proceso bimolecular.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

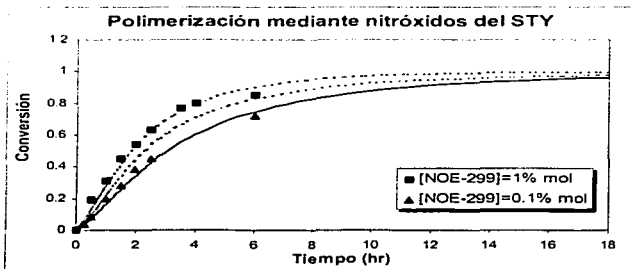


Figura 10. Gráfica de conversión vs. tiempo para el proceso monomolecular

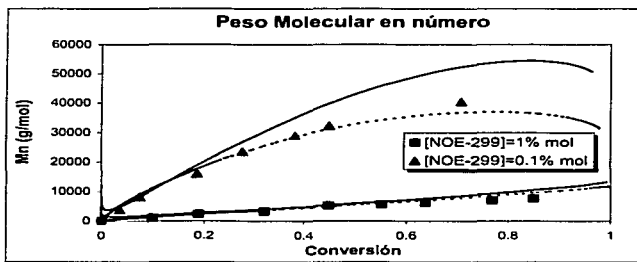


Figura 11. Gráfica de peso molecular promedio en número vs. conversión para el proceso monomolecular.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

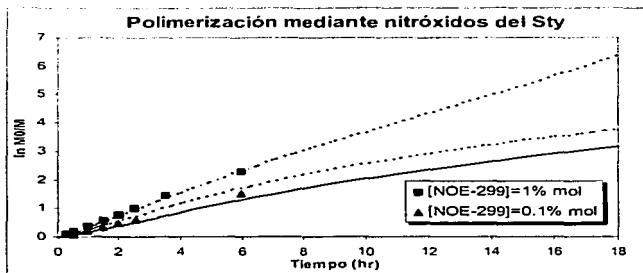


Figura 12. Gráfica de la cinética de polimerización radicalica controlada para el proceso monomolecular.

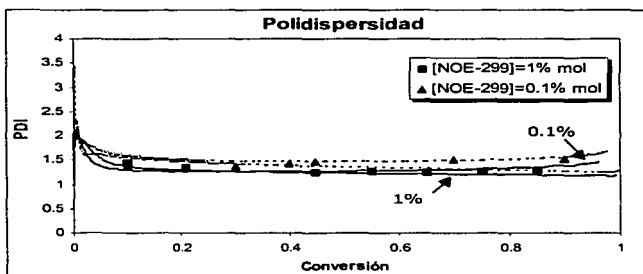
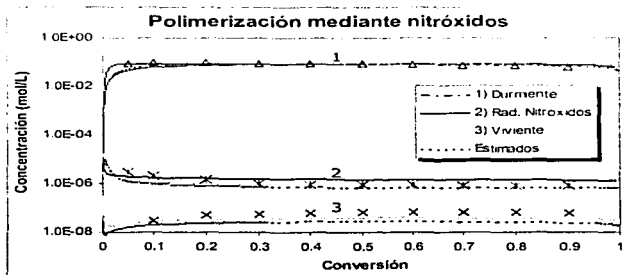
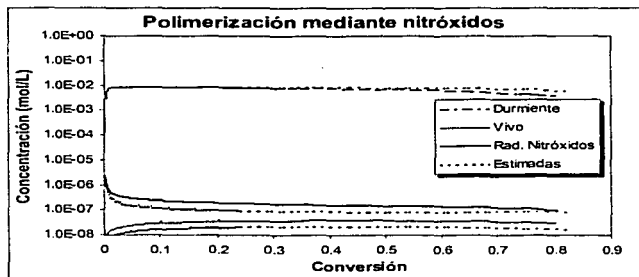


Figura 13. Gráfica de polidispersidad vs. conversión para el proceso monomolecular.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



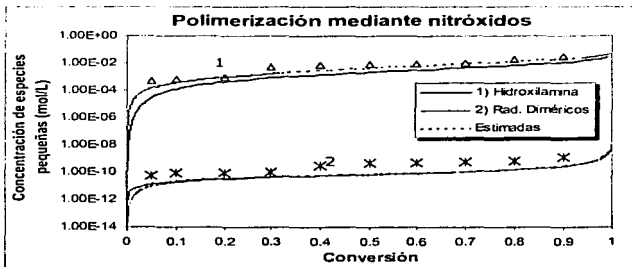
a) Proceso Monomolecular $[NOE-299]=1\% \text{ mol}$ a $130^{\circ}C$



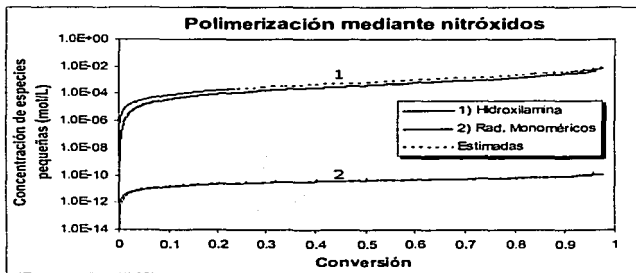
b) Proceso Monomolecular $[NOE-299]=0.1\% \text{ mol}$ a $130^{\circ}C$

Figura 14. Gráfica de concentración vs. conversión para el proceso monomolecular a diferentes concentraciones.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



a) Proceso Monomolecular [NOE-299]=1% mol a 130°C



b) Proceso Monomolecular [NOE-299]=0.1% mol a 130°C

Figura 15. Gráfica de concentración vs. conversión para el proceso monomolecular a diferentes concentraciones.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Los resultados obtenidos fueron satisfactorios ya que como se puede observar las predicciones del simulador son muy buenas, sobre todo en el proceso bimolecular donde prácticamente no existe diferencia significativa entre los datos experimentales y los simulados. Sin embargo, se observa una diferencia mucho más marcada en la

predicción de la cinética de polimerización mostrada en la figura 3. Ello podría deberse a error experimental, a estimados inadecuados de alguna constante cinética, o a alguna reacción mal representada en el mecanismo de reacción. Todas las concentraciones simuladas por el equipo de Bonilla et. al.²⁷ de las diferentes especies para este proceso coinciden de manera aceptable con las simulaciones realizadas en este trabajo, dándonos un buen indicio de que el mecanismo de reacción es adecuado. Como se puede observar en las figuras 1 y 2, hay un pequeño periodo de inducción, el cual esta relacionado con el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio entre las especies activas e inactivas. Las predicciones del modelo y los datos experimentales son razonablemente buenas. Por lo tanto, para el proceso bimolecular se puede decir que la concordancia es buena a conversiones bajas intermedias y altas, aunque son evidentes las desviaciones en el periodo de inducción. Estas desviaciones pueden ser relacionadas a una estimación inexacta de la constante de equilibrio para la descomposición del controlador.

Por otro lado, en el proceso monomolecular se puede observar que la concordancia es bastante buena a concentraciones bajas de NOE-299, y medianamente bueno a concentraciones altas. Se observa en ambos perfiles que las desviaciones significativas ocurren a conversiones altas. También se puede observar que existe una diferencia mayor entre los datos experimentales y los resultados obtenidos con el simulador. Esto puede ser debido a que en el proceso anterior se introduce un iniciador tradicional y un radical estable. Esto implica que no se lleva a cabo la reacción de descomposición del nitroxietilero, la cual es reversible y por lo tanto es un poco más compleja de predecir su cinética de manera adecuada. Aunque los datos no coinciden exactamente con los simulados, se observa una aproximación que se puede tomar como buena pues no se observa ninguna incoherencia en cuanto a la tendencia que éstos tienen. Además es posible tener este tipo de discrepancias debido a que la cinética de los procesos no es absoluta, sino que se trata de explicar a partir de un modelo, el cual fue satisfactorio pues reproduce de manera adecuada los datos experimentales.

Las figuras que pertenecen a las concentraciones de las diferentes especies nos dan una buena referencia en cuanto al poder de predicción del simulador, ya que los datos tomados del artículo de Bonilla et. al.²⁷ y las simulaciones realizadas son muy parecidos, demostrando de esta manera que el simulador resuelve las ecuaciones cinéticas de manera adecuada así como de que el modelo es aceptable.

4.5 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

La estimación de parámetros para estos casos de estudio se realizó de la misma manera que en los capítulos anteriores. Para el proceso bimolecular sólo se contaba con una corrida experimental con la cual se realizó la estimación. En cambio, para el proceso monomolecular se construyeron dos hojas de datos con las dos condiciones experimentales con que se contaba. Cabe mencionar que se realizaron dos estimaciones por cada proceso; una donde se estimaron todos los parámetros y otra donde se fijaron los parámetros confiables (tomados de la referencia 25 y 30) y sólo se estimaron los desconocidos. A continuación se muestran los valores estimados obtenidos y la comparación con los datos de los que se partieron.

Tabla 5. Parámetros cinéticos estimados del estireno para el proceso bimolecular. Todos los valores están en $L mol^{-1} s^{-1}$, excepto k_a , k_{di} y k_{decomp} que están en s^{-1} .

<i>Constante o Función</i>	<i>Valor Inicial</i>	<i>Valor Estimado</i>	<i>Inf. de Confianza (+/-)</i>
k_{di}	9.26×10^{-3}	9.2599×10^{-3}	2.1199×10^{-4}
k_{dim}	5.00×10^{-7}	3.4727×10^{-7}	1.2487×10^{-5}
k_i	3.00×10^{-7}	6.0481×10^{-7}	2.0441×10^{-5}
k_p	2.00×10^{-3}	2.0701×10^{-3}	3.3927×10^{-3}
k_d	1.00×10^{-8}	1.1377×10^{-8}	5.3449×10^{-8}
k_a	8.00×10^{-3}	8.8253×10^{-3}	4.3788×10^{-2}
k_{decomp}	1.50×10^{-5}	2.7436×10^{-5}	4.6443×10^{-5}
k_{H_2}	1.00×10^{-2}	1.0079×10^{-2}	3.6928×10^{-1}
k_{tc}	8.00×10^{-8}	8.5552×10^{-8}	6.2639×10^{-8}
k_{td}	0	3.5832	2.0152×10^{-2}
k_{fm}	0	0	0
k_{rd}	0	0	0

Tabla 6 Parámetros cinéticos estimados del estireno para el proceso bimolecular, fijando los parámetros confiables. Todos los valores están en $L mol^{-1} s^{-1}$, excepto k_a , k_{di} y k_{decomp} que están en s^{-1}

Constante o Función	Valor Inicial	Valor Estimado	Int. de Confianza (+/-)
k_{dim}	5.00×10^{-7}	3.6494×10^{-7}	6.8581×10^{-6}
k_i	3.00×10^{-7}	5.7750×10^{-7}	5.1466×10^{-5}
k_d	1.00×10^{-8}	1.0023×10^{-8}	1.114×10^{-10}
k_a	8.00×10^{-3}	8.0040×10^{-3}	2.5258×10^0
k_{decomp}	1.50×10^{-5}	1.5001×10^{-5}	1.7343×10^{-5}
kh_3	1.00×10^{-2}	9.4069×10^{-3}	4.9145×10^0

Tabla 7. Parámetros cinéticos estimados del estireno para el proceso monomolecular. Todos los valores están en $L mol^{-1} s^{-1}$, excepto k_a , k_{a2} , k_{di} y k_{decomp} que están en s^{-1}

Constante o Función	Valor Inicial	Valor Estimado	Int. de Confianza (+/-)
k_{a2}	8.00×10^{-3}	9.899×10^{-3}	5.5058×10^{-3}
k_{d2}	1.00×10^{-9}	4.5505×10^{-8}	1.9530×10^{10}
k_{dim}	5.00×10^{-7}	3.8210×10^{-7}	1.5441×10^{-4}
k_i	3.00×10^{-7}	1.1045×10^{-6}	3.6266×10^{-4}
k_p	2.00×10^{-3}	2.065×10^{-3}	1.9889×10^{-5}
k_d	1.00×10^{-8}	9.1013×10^{-9}	3.6348×10^{11}
k_a	8.00×10^{-3}	2.2158×10^{-3}	2.9950×10^{-1}
k_{decomp}	1.50×10^{-5}	6.4148×10^{-6}	1.9324×10^{-6}
kh_3	1.00×10^{-2}	1.0777×10^{-1}	4.2966×10^{-2}
k_{ic}	8.00×10^{-8}	3.2950×10^9	5.7096×10^{10}
k_{id}	0	0	0
k_{im}	0	0	0
k_{id}	0	0	0

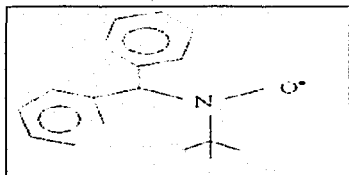
Los resultados de las estimaciones para los procesos bimolecular y monomolecular se muestran en las tablas 5 y 7, respectivamente, junto con los parámetros iniciales, gráficamente se pueden observar con líneas punteadas en las figuras mostradas anteriormente. Para el caso bimolecular no existe una gran diferencia entre los parámetros estimados y iniciales pues la simulación realizada con los dos valores muestran que prácticamente las líneas se enciman debido a la mínima diferencia entre

dichos parámetros. Estos valores además se compararon con los obtenidos en la referencia 27 para corroborar que estos valores están dentro del rango de valores mostrados en dicha referencia.

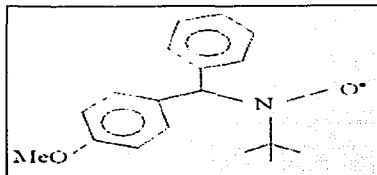
Para el proceso monomolecular, las diferencias entre los parámetros son más notorias debido a que las curvas simuladas y los datos experimentales difieren más que en el caso bimolecular. Esto es debido a que la cinética de este proceso es más complicada que la del primero, dando como consecuencia que las simulaciones difieran. Además, los parámetros estimados para este proceso monomolecular son muy similares a los parámetros estimados que son reportados en la referencia 27. Esto queda claramente demostrado en las gráficas (10-15) donde se nota un poco más de discrepancia entre la línea punteada, la sólida y los puntos experimentales.

En términos generales, la estimación de parámetros para el sistema estireno mediante nitróxidos resultó bastante buena ya que da valores aceptables que coinciden con los reportados en el artículo de Bonilla et. al.²⁷, dándonos una buena referencia en cuanto al alcance y limitaciones con las que cuenta el simulador. Sin embargo, los parámetros estimados no son del todo confiables ya que si vemos su intervalo de confianza, la mayoría incluyen al "cero", lo cual significa que es importante contar con un mayor número de datos experimentales para que se pueda realizar una estimación confiable desde el punto de vista estadístico. Además, cuando se fijan los parámetros confiables y se estiman las constantes restantes (Tabla 6), se observa que se obtienen valores muy cercanos de los que se partieron, sin embargo los intervalos de confianza siguen incluyendo al cero.

Por otro lado, como ejemplo complementario se anexa la estimación realizada para la polimerización del Estireno mediante nitróxidos a 120°C con AIBN como iniciador y dos nitróxidos desarrollados y sintetizados en la Facultad de Química, por el grupo de investigación de la Dra. Martha Albores, para estimar la constante de equilibrio de la reacción de intercambio durmiente-viviente (k_d y k_a). Para realizar la estimación, se utilizaron los datos experimentales proporcionados por Edgar Espinoza³¹ (N-2) y Rubén Cuatrecotz³² (N-1), provenientes de sus tesis de maestría y doctorado desarrolladas en la UNAM, respectivamente, que consistían en datos de conversión, peso molecular promedio numeral, peso molecular promedio ponderal y la concentración de nitróxidos, a diferentes condiciones de reacción. Las estructuras químicas de los nitróxidos usados por Espinoza y Cuatrecotz (ambos sintetizados por el grupo de la Dra. Martha Albores de la Facultad de Química) son:



2-N-óxido-1,1-difenil-3,3-dimetil-azabutano
(N-1)

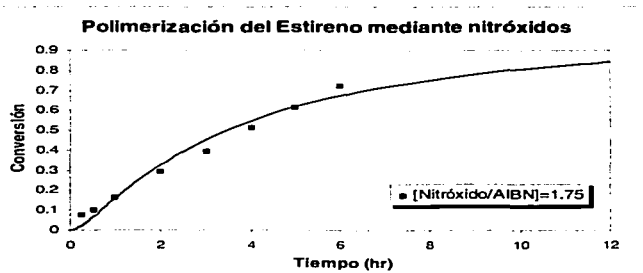


2-N-óxido-1,1(p-metoxidifenil)-3,3-dimetil-azabutano
(N-2)

Cabe mencionar que se utilizó tanto el modelo como las constantes cinéticas del artículo de Bonilla et. al.²⁷, presentado aquí. Para realizar la estimación, se dejaron todas las constantes fijas excepto k_d y k_a que son las que se reportan en la siguiente tabla.

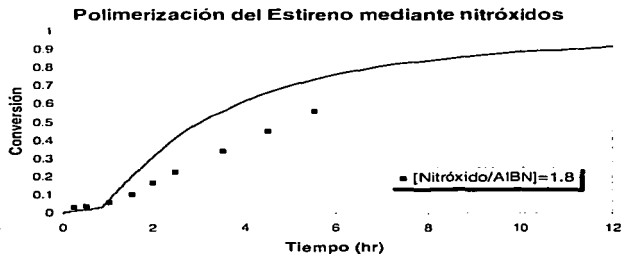
Tabla 8 Parámetros cinéticos estimados del estireno para el proceso bimolecular.

Constante o Función	Valor Inicial	Valor Estimado	Int. de Confianza (+/-)
k_d (s^{-1})	1.00×10^{-8}	2.5883×10^{-8}	2.9531×10^{-7}
k_a (s^{-1})	8.00×10^{-3}	2.4308×10^{-3}	2.9140×10^{-4}
K_{eq}	8.00×10^{-11}	9.3915×10^{-12}	-



a) Proceso bimolecular con una relación de $[Nitroxido/AIBN]=1.75$

TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN



b) Proceso bimolecular con una relación de $[\text{Nitroxido}/\text{AIBN}] = 1.8$

Figura 17. Gráfica de conversión vs. tiempo para la polimerización del estireno a una temperatura de 120 °C con $[M]=8.7 \text{ mol/L}$, usando N-1.

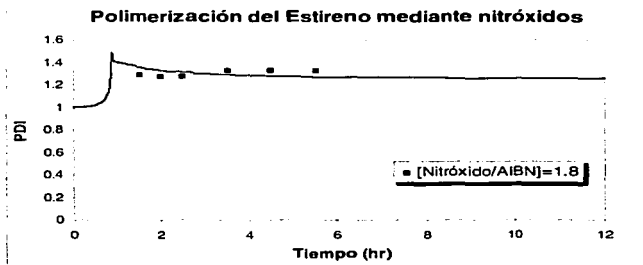


Figura 18. Gráfica de polidispersidad vs. tiempo para el proceso bimolecular a una temperatura de 120°C con $[M]=8.7 \text{ mol/L}$, usando N-1.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

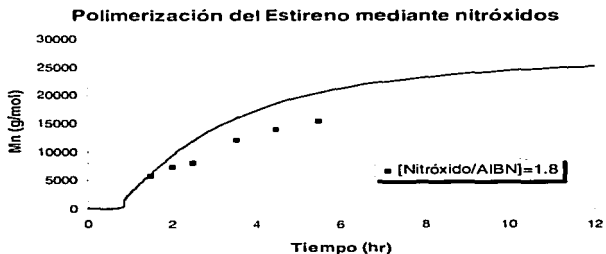
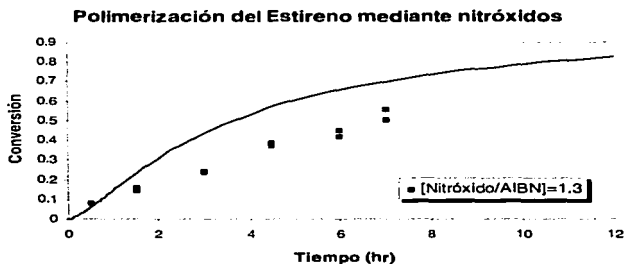
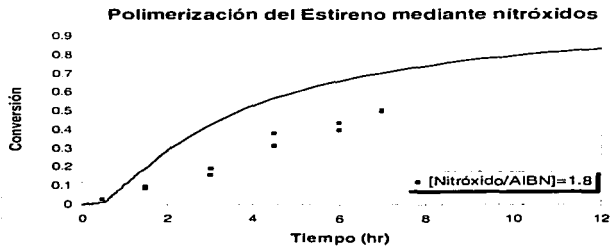


Figura 19. Gráfica de peso molecular promedio en número vs. tiempo para el proceso bimolecular a una temperatura de 120°C con $[M]=8.7$ mol/L, usando N-1.



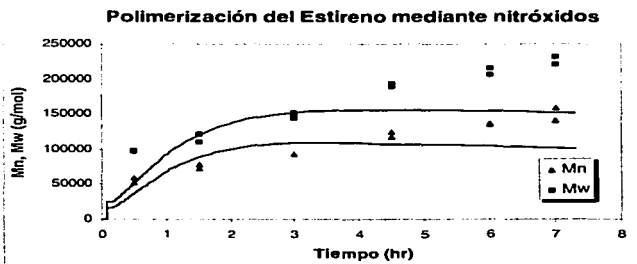
TESIS CON
 PALETO DE APROBACION

a) Proceso bimolecular con una relación de $[Nitróxido/AIBN]=1.3$



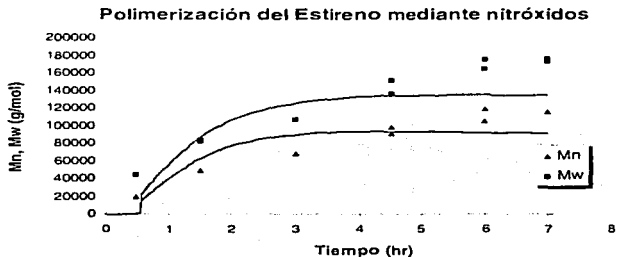
b) Proceso bimolecular con una relación de [Nitróxido/AIBN]=1.8

Figura 20. Gráfica de conversión vs. tiempo para la polimerización del estireno a una temperatura de 120°C con una $[M]=7.8$ mol/L, usando N-2.



a) Proceso Bimolecular con una relación de [Nitróxido/AIBN]=1.3

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



b) Proceso bimolecular con una relación de $[Nitróxido/AIBN]=1.8$

Figura 21. Gráfica de peso molecular vs. tiempo para la polimerización del estireno a una temperatura de 120°C con $[M]=7.8 \text{ mol/L}$, usando N-2.

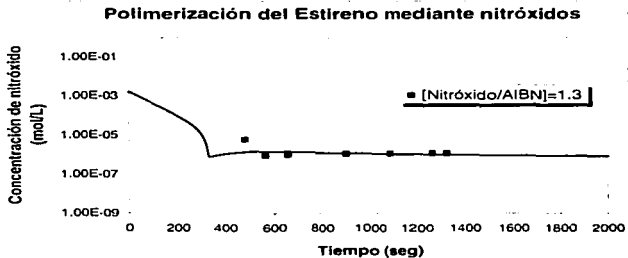


Figura 22. Gráfica de concentración del nitroxido vs. tiempo para la polimerización del estireno a una temperatura de 120°C con $[M]=7.8 \text{ mol/L}$, usando N-2.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para este ejemplo, se puede observar en la tabla 8 que los dos parámetros estimados son confiables debido a que ninguno pasa por cero, esto se logró debido a que se disponía de suficientes datos experimentales para realizar una buena estimación. Las simulaciones realizadas con los parámetros estimados se encuentran graficadas en las figuras 17-22 junto con los datos experimentales que se utilizaron para realizar la estimación, y aunque no se nota una gran predicción por parte del modelo, lo cual puede ser debido alguna reacción mal planteada en el mecanismo, tampoco se nota una discrepancia en la tendencia que siguen los datos. A pesar de esto, la estimación puede considerarse exitosa basándose en los valores obtenidos en los intervalos de confianza. Por lo tanto, se puede ver que la diferencia entre el contar y no contar con suficientes datos experimentales se ve reflejada en la confiabilidad de los parámetros estimados.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

De acuerdo a los objetivos planteados al inicio del presente trabajo y a los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

1. Los sistemas escogidos para ser simulados, permitieron evaluar al simulador en diferentes condiciones de reacción, dando una gran variedad de resultados que engloban y demuestran la capacidad del simulador de predecir de forma veraz el curso de las reacciones de polimerización ya que en la mayoría de los casos el programa de simulación reproduce bastante bien los datos experimentales. Además no mostró problemas a largo de las simulaciones realizadas.
2. Se logró realizar la estimación de parámetros de los diferentes modelos estudiados con una gran facilidad e incluso confiabilidad, ya que son muy parecidos a estimados obtenidos experimentalmente. Sin embargo, el simulador tiene la desventaja de no poder introducir la varianza de los datos experimentales en los archivos utilizados para la estimación, lo cual limita la confiabilidad de los parámetros estimados.
3. Con ayuda de las librerías del simulador, se realizó de manera exitosa la implementación de efectos difusionales en la polimerización en masa y solución del MMA así como la realización de un sistema controlado y de la mayoría de las gráficas requeridas para realizar la comparación.
4. El simulador tiene un gran alcance ya que es posible modelar diferentes tipos de sistemas en diferentes condiciones como la homopolimerización y copolimerización por el mecanismo de radicales libres convencional o con un sistema controlado, además de poder reproducir los diferentes métodos de polimerización que se utilizan para realizar los polímeros a nivel industrial.
 - Homopolimerizaciones y Copolimerizaciones por radicales libres
 - Polimerización en pasos
 - Polimerización radicalica viviente y controlada
 - Polimerización de sistemas homogéneos (masa y solución)
 - Polimerización de sistemas heterogéneos (precipitación, emulsión y suspensión)

5. El simulador permite calcular la distribución completa de pesos moleculares, usando el método de Galerkin, o sólo calcular los momentos, dependiendo del grado de detalle que necesite o requiera el usuario.
6. Las limitaciones que presentó fueron al modelar sistemas más complejos que tenían que ver con la forma de resolver las ecuaciones diferenciales cinéticas, pues el simulador procesa automáticamente el sistema y no permite que el usuario pueda interferir en la forma de resolverlo. Aunque el simulador presenta la opción de formar uno mismo su propio sistema de ecuaciones para que lo resuelva, se necesita un mayor conocimiento en el área de modelado para poder utilizar correctamente dicha opción.
7. Entre las desventajas que presenta el simulador PREDICI® es el hecho de que el proceso de polimerización queda como una caja negra debido a que la cinética de la reacción y la forma de resolver el sistema de ecuaciones resultante nunca se ve, sino que el usuario introduce datos y el simulador devuelve resultados sin que uno conozca la manera de cómo se llegó a esos resultados. Otra desventaja es que el simulador presenta problemas de restricción en la licencia de uso del simulador además de que es muy costoso y a menos de que se justifique el gasto en la compra del software, el precio es poco accesible para la mayoría de la gente involucrada en el área de polímeros.
8. Las ventajas de mayor importancia que proporciona el manejo del simulador son: la facilidad para aprender a utilizarlo y manejarlo, la realización de un gran número de simulaciones en corto tiempo, hasta que se obtenga de la simulación, lo que se desea; permite el diseño y la validación de modelos de una manera rápida y sencilla además de optimizar los procesos. También se puede obtener mayor información del simulador gracias a las diversas opciones con las que cuenta que ayudan a entender mejor el proceso.
9. Entre sus características técnicas destacan el ser un potente simulador de procesos de polimerización con diagramas de flujo que permiten una gran interactividad y un modelado preciso. Posee gráficas dinámicas, herramientas para especificar información del proceso y los cálculos se realizan automáticamente. También se

pueden realizar una gran variedad de tipos de polimerizaciones (radicales libres, policondensaciones, Ziegler-Natta, Radicálica controlada, etc.).

10. Asiste al usuario en el diseño y análisis de los diferentes sistemas de polimerización a lo largo de la simulación dinámica, estado estacionario y estimación de parámetros.
11. De forma general, se puede concluir que el paquete PREDICI® es un simulador amigable que guía al usuario paso a paso para realizar un sistema de reacción, que da resultados veraces y confiables. Se puede programar para realizar sistemas más reales, cuenta con una amplia capacidad para modelar un gran número de mecanismos de reacción, cuenta con un método de estimación de parámetros muy efectivo, tiene una basta variedad de opciones que son de gran utilidad para poder analizar e interpretar los resultados, así como para obtener mayor información que pueda ser de gran ayuda en el entendimiento del proceso.
12. Por ultimo, cabe resaltar la importancia que tienen el uso de los simuladores en conjunto con datos experimentales que ayuden a trazar líneas de investigación enfocadas al desarrollo de un mejor entendimiento de los procesos, ya que no serviría de mucho contar con estas herramientas sino se tuvieran datos para validar lo que se está obteniendo a través de modelos, ni tampoco se podrían entender y manejar de manera adecuada los datos experimentales sino se contara con modelos y programas de simulación.

APÉNDICE 1

GENERALIDADES DEL SIMULADOR

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

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

El núcleo de PREDICI® es el exitoso método de Galerkin para variables discretas para el cálculo de las distribuciones completas de tamaño de cadena de macromoléculas. Este poderoso algoritmo es combinado con la simulación de los componentes adicionales de la reacción y las variables del reactor.

La entrada de datos en PREDICI® consiste en un modelo completo de reacción, incluyendo mecanismo de reacción, los parámetros de reacción y los valores Iniciales. El simulador realiza una integración en tiempo del sistema resultante de ecuaciones diferenciales. Los resultados obtenidos son la distribución del tamaño de cadena del polímero producido, la composición del polímero, la composición de los reactantes (monómero, solvente, iniciador, etc.) así como las variables del reactor.

Los modelos de reacción pueden ser construidos arbitrariamente, ya que no existen restricciones en el software en cuanto al número de macromoléculas, reactantes, reactores o pasos de reacción que debe de tener un esquema. Por esta razón PREDICI® puede ser usado para el desarrollo y simulación de nuevos modelos, mecanismos o procesos en los diferentes campo de polimerización:

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

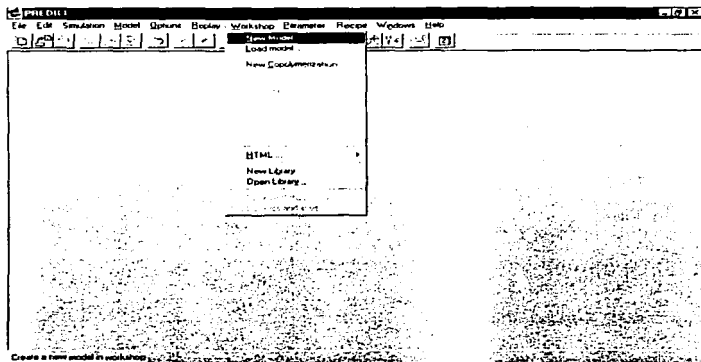
Durante la simulación, los resultados de los componentes de reacción son mostrados gráficamente y en línea, a través de gráficos dinámicos y en una consola, respectivamente.

INICIO DEL PROGRAMA

El programa comienza haciendo doble clic en el icono de PREDICI[®], dentro del menú de inicio, ó buscando con ayuda de Microsoft Explorer el archivo *predici.exe*. Aparece la ventana principal con una barra de menú que incluye: FILE, EDIT, SIMULATION, MODEL, OPTION REPLAY, WORKSHOP, PARAMETER ESTIMATION, RECIPE TANK FLOWSHEET, WINDOWS, HELP.

ENTRADA DE DATOS DEL MODELO

La entrada del modelo es apoyada por la ventana WORKSHOP, la cual consiste en cinco plantillas, donde las características técnicas pueden ser definidas por el usuario. Usualmente para crear un nuevo modelo se selecciona WORKSHOP/NEW MODEL, donde se declaran los reactores, coeficientes, reactantes, pasos de reacción y finalmente todas las opciones definidas en el modelo. Otra manera de crearlo es con el asistente de copolimerización (WORKSHOP/ NEW COPOLYMERIZATION) el cual consiste en declarar directamente el número de monómeros y las reacciones que contiene el modelo, así como guardarlo con algún nombre y extensión *rsy* (ej. MMA.rsy). Escogiendo cualquiera de las dos opciones de entrada explicadas arriba, aparece la ventana principal de dialogo del WORKSHOP con las siguientes opciones, las cuales deben ser llenadas por el usuario.



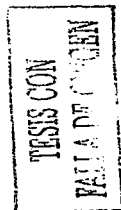
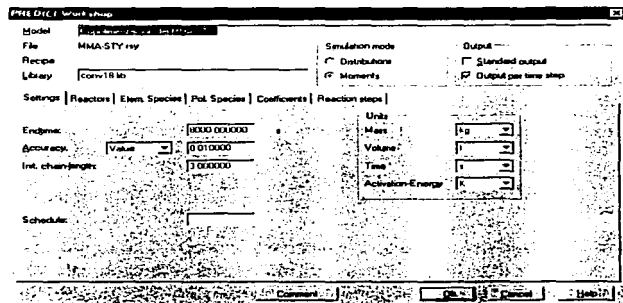
TESIS CON
 PAUTA DE ORIGEN

MODEL: En esta parte se coloca el nombre del modelo, el cual puede ser definido por el usuario. Este nombre aparece en la barra de títulos de Windows durante la simulación.

LIBRARY: Se puede crear una librería para cada modelo. Si el campo de *library* está vacío, se hace un clic con el botón derecho del ratón para crearla. En las librerías se puede programar el simulador para crear funciones, ecuaciones o procedimientos que sirven para modelar el sistema como uno lo requiera. Más adelante se trata a profundidad este tema.

SIMULATION MODE: La característica más importante del simulador PREDICI® radica en el cálculo dinámico de la distribución completa de tamaños de cadena para casi todos los sistemas. También permite monitorear la distribución a partir de sus momentos, por lo que el valor default es la opción de MOMENTS, además cuenta con la ventaja de que la simulación es realizada con mayor rapidez por este método. Pero se debe de tener en mente que para cada paso de reacción implementado no siempre se puede construir el sistema completo de ecuaciones diferenciales para los momentos, por ejemplo si el esquema de reacción incluye pasos tales como la transferencia al polímero o la

degradación, una advertencia es emitida. Por lo tanto, se recomienda que en estos casos se utilice la opción DISTRIBUTIONS.



OUTPUT: Existen dos opciones para definir el modo de salida de los resultados. Con la opción STANDARD OUTPUT se muestran los datos para cada reactante de bajo peso molecular, las variables del reactor, los valores promedio y de momentos de los reactantes de alto peso molecular para el tiempo de reacción final. En cambio, con la opción OUTPUT PER TIME STEP, se muestran gráficas actualizadas durante toda la simulación (gráficas dinámicas).

La entrada del modelo es apoyada por la ventana WORKSHOP, la cual consiste en cinco plantillas, donde las características técnicas pueden ser definidas por el usuario.

Settings

Esta plantilla de la ventana WORKSHOP controla algunos aspectos generales importantes del modelo.

END TIME: Es el tiempo de reacción en el cual la simulación es llevada a cabo.

ACCURACY: Este valor representa la exactitud requerida para llevar a cabo la integración. Su valor default es 0.01.

INIT. CHAIN LENGHT: Es el tamaño de cadena máxima para ser tomada en cuenta en el primer tiempo de simulación. Su valor default es tres.

UNITS: Aquí se declaran el sistema de unidades que se utilizará en todo el modelo, cabe mencionar que se debe tener cuidado que los coeficientes y los archivos de datos estén en unidades consistentes con el sistema seleccionado ya que el simulador no realiza conversiones automáticamente. Los valores por default son kg., L, s y K. Las unidades para la cantidad de materia (Mol) y la temperatura (°C), no pueden ser modificadas.

Masa	kg, g, mg
Volumen	m ³ , L, ml
Tiempo	hr, min, s
Energía de Activación	K, J/mol, cal/mol

REACTORES

Haciendo clic en la etiqueta de *reactors*, aparece la ficha en blanco, por lo que se hace clic en el botón NEW para abrir la ventana de dialogo y se pueda crear un nuevo reactor. Cada reactor puede describirse individualmente con respecto a la temperatura, la presión, el volumen, las corrientes y el modo de operación. Si se encuentra en conexión con un recipiente, los datos son llenados automáticamente.

The screenshot shows a 'New reactor' dialog box with the following fields and options:

- Operation mode:** Radio buttons for batch, semibatch, continuous.
- Dispersed phase:** Checkboxes for Multi phase Gas phase, 2 Phase (Phase), 3 Phase (Phase).
- Temperature:** Input field for 'Initial value (°C)' set to 120.0000.
- Pressure:** Input field for 'Pressure' set to 1.0000E+00 bar.
- Volume:** Input field for 'V0' set to 1.0000E+00 l.
- Feed stream:** Input field for 'Feed stream' set to 0.0000E+00 l/s.
- Exit stream:** Input field for 'Exit stream' set to 0.0000E+00 l/s.
- Volume contraction:** Checkboxes for activated and Use relative density.
- Control operation:** A dropdown menu set to 'none' and a 'switch off after' field set to 0 s.
- Cooperation:** Checkboxes for Completion and Disturbance.
- Buttons:** 'Add', 'Cancel', and 'Help' at the bottom.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

De todas las opciones de entrada que tiene esta plantilla, sólo el nombre del reactor es obligatorio. Aquí se declara el tipo de reactor a utilizar (Batch, Semibatch, Continuo), la fase donde se lleva a cabo la reacción (Fase principal, 1ª y 2ª fase), (esto es especialmente útil cuando se modelan procesos en emulsión, suspensión y dispersión), la temperatura, ya sea como una constante, función o archivo, la presión y el volumen. Además cuenta con las opciones de VOLUME CONTRACTION que controla el volumen para cada paso de reacción si participan sustancias de diferentes densidades, CONTROL STREAM que sirve para regular la corriente de alimentación ó la de salida del reactor para que el volumen dentro esté permanezca constante, y COPOLYMERIZATION que se emplea para indicar que se calculen la densidad y la composición del copolímero.

ESPECIES DE BAJO PESO MOLECULAR

En la ficha de *Elem. Species* se declaran los reactantes de bajo peso molecular, creándolos con el botón de NEW. Los demás botones (EDIT, COPY, DELETE) sólo se activan cuando ya hay especies declaradas en el modelo, y se emplean para modificarlas o eliminarlas, si es necesario.

Model Copolimerización del MMA STY
 File MMA-STY.rtf
 Recipe
 Library com18 lb

Simulation mode
 Discontinuous
 Monomer
 Dimer
 Trimer
 Tetramer
 Polymer

Dynamic control
 Standard control
 Output per time step

Settings | Reactors | Elem. Species | Pol. Species | Coefficients | Reaction steps

Only in Reactor: All

Name	Phase	Reactor	Flow	Concentration	Moles	Buttons
Trigonon	R1	man	0.0000e+00	0.0000e+00	NEW	
B1	R1	man	0.0000e+00	0.0000e+00	EDIT	
B2	R1	man	0.0000e+00	0.0000e+00	DELETE	
Trigonon	R1	man	1.0000e+00	0.0000e+00	NEW	
MMA*	R1	man	0.0000e+00	0.0000e+00	EDIT	
MMA	R1	man	0.0000e+00	0.0000e+00	DELETE	
STY*	R1	man	0.0000e+00	1.0012e+01	NEW	
STY	R1	man	0.0000e+00	0.0000e+00	EDIT	
STY	R1	man	2.0000e+00	1.0400e+01	DELETE	

Buttons: NEW, EDIT, DELETE, COPY, PASTE, CLEAR, PRINT, HELP

Controls: Command, OK, Cancel, Help

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De las opciones que aparecen en la ventana de diálogo, sólo el nombre del reactante y del reactor son obligatorios. Aquí también se declaran la concentración inicial, el peso molecular, la fase en que se encuentra, la densidad, la concentración en la alimentación y el tipo de salida de los datos que se desea.

Temperatura y especies

Nombre: Alias:

Inic. Conc.: mol/l (Volume: main phase)

Molmass: kg/mol

Thermodyn.: 1.00e+00 · 1 · 10 00e+00

T(Copoly): 1.00e+00 · 1 · 10 00e+00

Feed conc.: mol/l

Reactor:

Phase setting

Main phase

Opp phase

Reaction phase

Output options

Graph

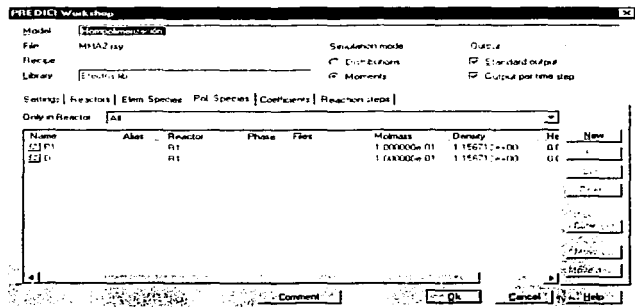
Console

Conversion

TESIS CON
FALLA DE CUBEN

REACTANTES DE ALTO PESO MOLECULAR

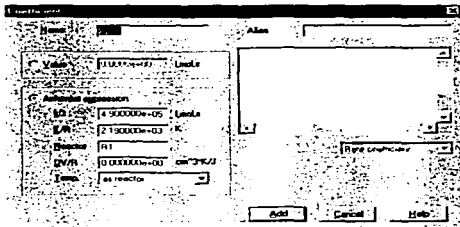
En la ficha de *Pol. Species* se declaran las poblaciones de polímero existentes en el modelo, declarando el nombre, su valor inicial, la densidad, el reactor en que se encuentra, su peso molecular, la fase en que se encuentra y las opciones de salida de los resultados para estas poblaciones. En esta ficha es donde se declaran tanto el polímero muerto, que es el producto de la reacción, como el polímero vivo o radicales poliméricos.



TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

COEFICIENTES

La plantilla de *Coefficients* sirve para declarar los coeficientes o parámetros cinéticos que requiere el sistema. Se crean haciendo clic en el botón NEW, donde aparece la ventana de diálogo para poner los datos referentes a cada coeficiente como el nombre, el valor numérico ó la expresión de Arrhenius del coeficiente. Los coeficientes en forma de Arrhenius se deben relacionar con un reactor y su temperatura, además se introduce el factor pre-exponencial y la energía de activación. Utilizando la estimación de parámetros estas constantes pueden ser estimadas a partir de datos experimentales. En PREDICI®, se tiene la opción del Flow Sheet, la cual permite la visualización simultánea de corrientes de entrada y salida de los reactores así como sus volúmenes reales y otras propiedades.



REACCIONES

En la ficha *Reaction Step* se declara el esquema de reacción, es decir, las reacciones que se llevan a cabo en el modelo. Para crear una reacción se utiliza el botón **NEW**, el cual despliega todas las reacciones que contiene el simulador dando el nombre y la forma esquemática de la reacción.

Name	Pattern	Flow	Mom	Cap	Bale
2% Bal Change	$P(s) \parallel A \parallel \rightarrow Q(s), k1(Fde)$	yes			X
2% Bal Degradationw	$Q(s) \rightarrow k2^*P(s+1) + T(s), k1(Fde)$	yes			X
2% Bal Transition	$Q(s) \parallel P(s) + [p] \parallel D(s) \rightarrow T(s) + Q(s-k) +$	yes			X
2% Bal Inhibition1	$[I] + [M] \rightarrow Q(1), k1(Fde)$	yes			X
2% Bal Inhibition2	$P(s) + [M] \rightarrow Q(1), k1(Fde)$	no			X
2% Bal LCB	$Q(s) \parallel P(s) + T(s) \parallel D(s) \rightarrow T(s+1) + P(s+1)$	yes			X
2% Bal LCB1	$Q(s) \parallel P(s) + T(s) \parallel D(s) \rightarrow T(s+1) + P(s+1)$	yes			X
2% Bal LCB2	$Q(s) \parallel P(s) + T(s) \parallel D(s) \rightarrow T(s+1) + P(s+1)$	yes			X
2% Bal Propagation	$P(s) \parallel [M] \rightarrow Q(s+1), k1(Fde)$	yes			X
2% Bal Propagation1st	$P(s) \parallel T(s) \parallel [M] \rightarrow Q(s+1), k1(Fde)$	yes			X
2% Bal SCB	$P(s) \rightarrow Q(s), k1(Fde)$	yes			X
2% Bal SCB2	$P(s), Q(s) \rightarrow Q(s+1), k1(Fde)$	yes			X
2% Bal Termination1	$P(s) + [Q(s)] \rightarrow D(s+1), k1(Fde), P(s) + [Q(s)]$	yes			X
2% Bal Termination2	$P(s) + [Q(s)] \rightarrow D(s+1), k1(Fde), P(s) + [Q(s)]$	yes			X
Combustion	$P(s) + P(s) \rightarrow D(s+1) [+A], k1(Fde), P(s)$	yes			
Combustion(copoly)	$P(s) + Q(s) \rightarrow D(s+1) [+A], k1(Fde), P(s)$	yes		X	
Combustion(LCB)	$P(s) + D(s) \rightarrow L(s+1) [+A], k1(Fde), P(s)$	no			
Comment					
Condensation	$P(s) + Q(s) \rightarrow D(s+1) [+A], k1(Fde)$	yes			

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Después de seleccionar las reacciones deseadas, se procede a especificar las especies, previamente declaradas, que participan en dicha reacción. Las anotaciones $P(r)$, $Q(r)$, ..., son los nombres para las distribuciones de macromoléculas de grado r , las especies de bajo peso molecular son denotadas por A, B, C y M (para el monómero).

Reaction step

Type: Propagation

Pattern: $P(s) + [M] \rightarrow P(s+1) [+A], k1(Fde)$

Name:

Reaction:

Pattern:

Flow: yes no

Mom: yes no

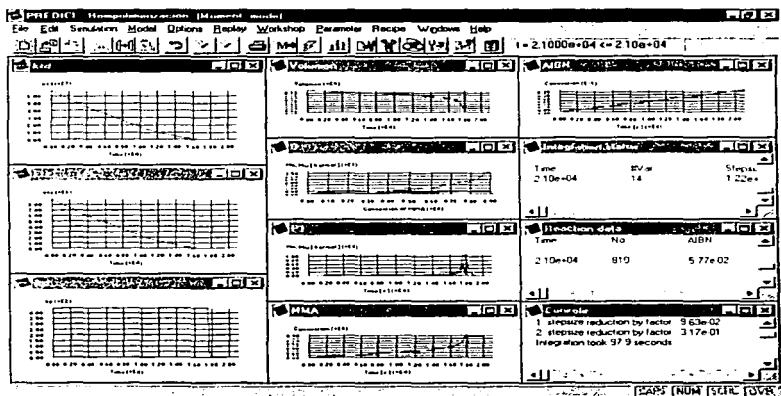
Cap: yes no

Bale: yes no

OK Cancel

SIMULACIÓN

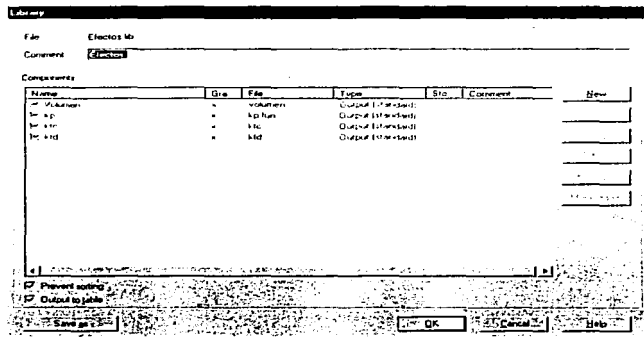
Cuando se ha terminado de declarar el modelo completo, se presiona el botón de OK. Para correr la simulación se utiliza la WORKSHOP/SAVE AND START que hace que el modelo se cargue y aparezcan las ventanas de salida de datos que se escogieron. Posteriormente se usa la orden SIMULATION/INTEGRATION para comenzar la simulación.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

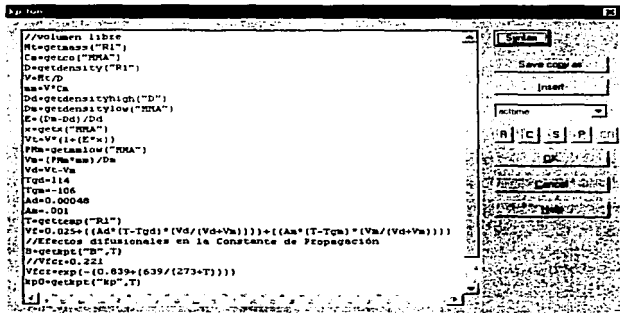
LIBRERÍAS

Las librerías son de gran utilidad debido a que por medio de ellas se pueden especificar modelos que describan la variación de las variables del sistema con funciones o procedimientos, ó crear archivos de resultados y gráficas que el simulador no muestra. Esta opción cuenta con la ventaja de poder ser activada y desactivada para el mismo modelo de trabajo cuando uno lo crea conveniente, así como de un interpretador que codifica las órdenes que se le especifican para que el simulador las entienda. Si alguna orden no la puede entender, marca en una ventana la línea y el posible error que se está cometiendo.



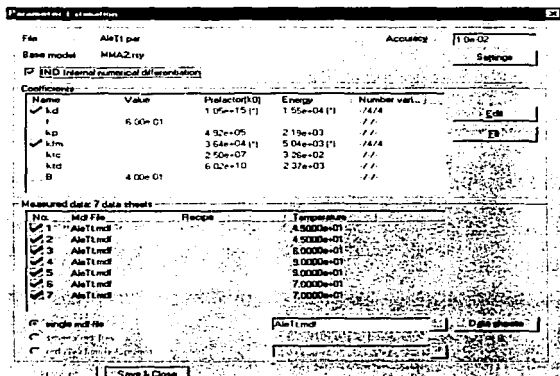
TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

Por ejemplo, se puede programar para que calcule y muestre una gráfica de cómo varía la constante de propagación, si se introducen efectos difusionales durante la reacción. Esto se puede realizar con una sintaxis relativamente sencilla y propia del simulador, la cual da una serie de ordenes que el simulador interpreta y ejecuta.



ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

Para estimar parámetros, se construye de igual manera el modelo pero al momento de correr la simulación, se procede de manera distinta pues después de haber hecho clic en WORKSHOP/SAVE AND START, se va al ítem PARAMETER/NEW MODEL que despliega una ventana de diálogo donde se crea un archivo para la estimación de parámetros (archivos MDF y par)



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Aquí se introduce la tolerancia que se desea, se escogen los parámetros que se quieren estimar y se crean las hojas de datos donde se introducen los datos experimentales con los que se cuentan como la conversión del monómero, el peso molecular del polímero, etc., para realizar la estimación. Todo esto se guarda con la extensión *par*. La siguiente figura muestra la ventana de diálogo para la especificación de los datos experimentales, donde los propósitos principales son:

- Descripción de las condiciones de reacción experimentales.
- Listado de todos los componentes del modelo incluyendo las funciones y procedimientos.

Data sheet Alt1.mdf Active

Exp. Date: Alt1.mdf

Measured reactants

AIBN 1.540E+02

I⁺ 0.0000E+00

MMA 9.5190E+00

Exp. Accuracy: 1.0000E+01

Measured distributions

Number mean Moles mean

Mn as sum of P1 Mn

Mw D Mw

Mz Mz

My0 My0

Distribution:

exp. Accuracy: 1.0000E+00

Recipe

Initial temperature of reactor in °C

R1: 7.0000E+01

Interpret functions measured

Volumen

kp

ktc

Chemical distribution of:

Data sheet < > 6 / 7 Data sheet < >

TESIS CON
 FALTA DE CUBIEN

En esta ventana se declaran los componentes de los que se tienen datos experimentales con su respectiva exactitud experimental. En las hojas de datos se introducen los datos por medio de los archivos MDF que tienen una estructura específica. Por ejemplo, la primer línea de la hoja corresponde al nombre de dicha hoja, después continua con la palabra STRUCTURE y finaliza con la palabra END, mientras los datos experimentales se acomodan en columnas entre estas dos palabras claves.

Alt1.mdf

```

// Comment to data sheet 5
STRUCTURE
lines AIBN MMA Mn
END
414 0.014 7.6693 600
480 0.0186 7.3834 603
140 0.01368 7.3358 615
720 0.01314 6.5393 623
900 0.0126 5.9191 630
1020 0.0122 5.5258 650
1140 0.0118 5.2352 685
1200 0.0117 3.1723 740
1620 0.01044 0.4477 850

// Comment to data sheet 6
STRUCTURE
lines AIBN MMA Mw Mn
END
570 0.014 8.9125 5000 1500
884 0.0186 8.6379 4950 1405
1911 0.01368 7.6475 4950 1218
1608 0.01314 5.7437 8300 2100

// Comment to data sheet 7
    
```

R C S P

Estas columnas de datos deben seguir las siguientes reglas para que puedan ser interpretadas correctamente:

1. La primer columna debe contener los datos de tiempo, así como estar acomodados cronológicamente.
2. El orden de aparición de las otras columnas puede ser arbitrario. Para cada componente declarado en la ventana de dialogo mostrada anteriormente, le corresponde una columna.
3. Cada columna debe contener el nombre correspondiente al componente que representa, por ejemplo la columna del tiempo debe tener en el primer renglón la palabra time.

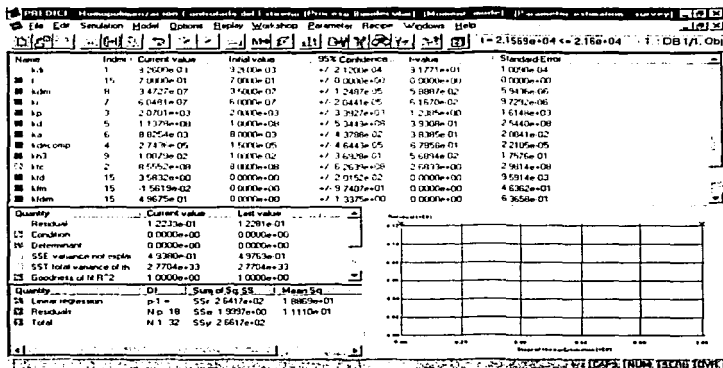
Teniendo un modelo dado, el usuario puede realizar la estimación de parámetros, donde se puede definir arbitrariamente el número de hojas de datos. Cada una de éstas describe la entrada de las variables del modelo (concentraciones iniciales, temperatura del reactor, etc.) según las condiciones bajo las que fueron medidas. Los datos medidos pueden ser las concentraciones de los reactantes de bajo peso molecular, los valores promedio y la distribución completa de peso molecular, y cualquier función definida por el usuario. Los datos medidos se muestran durante la estimación de parámetros y comparado a los datos simulados que le permiten al usuario observar el progreso del algoritmo hacia la convergencia.

La estimación de parámetros contiene numerosas opciones y características:

- Estimación de parámetros de Arrhenius (el factor pre-exponencial o la energía de activación, o ambos).
- Las hojas de datos para la estimación simultánea de las constantes con respecto a diferentes condiciones experimentales (concentraciones iniciales, temperaturas, recipientes).
- Estimación completa de las distribuciones de peso molecular.
- Estimación de las funciones definidas por el usuario.
- Estimación de las distribuciones de composición.

El código de optimización llevado a cabo es un algoritmo especial de Gauss-Newton, éste incorpora el tratamiento de exactitud experimental y da información valiosa sobre la validez de un modelo a través de la comparación de los datos experimentales con los resultados obtenidos.

Para correr la simulación, se va al ítem del menú PARAMETER/START ESTIMATION donde se pide el nombre del archivo con el que se va a realizar la simulación. La única diferencia de cómo se presentan los resultados, es que abre una nueva ventana donde muestra el nombre de los coeficientes estimados, su valor inicial y el estimado, los intervalos de confianza, el error estándar y el valor de la prueba t-student.



**TESIS CON
FALLA DE CUBIEN**

A continuación se muestran las gráficas de resultados que se obtienen en una simulación típica realizada en PREDICI®.

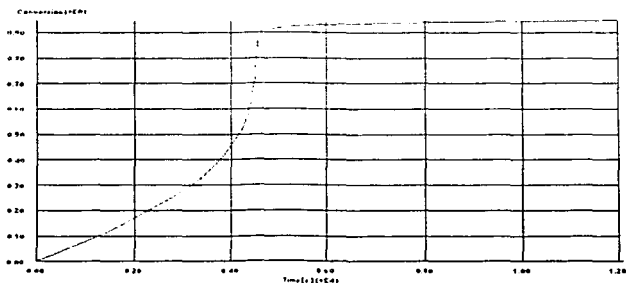


Figura 1. Gráfica de conversión vs. tiempo de la simulación del MMA en masa a 90°C

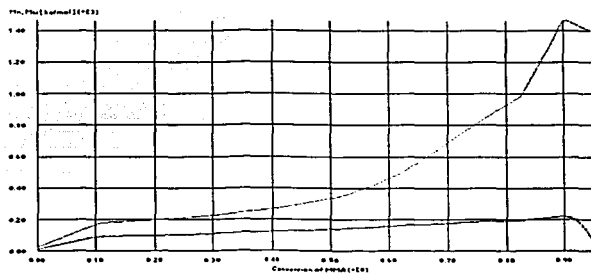


Figura 2. Gráfica de pesos moleculares vs. conversión para el sistema de MMA en masa a 90°C

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

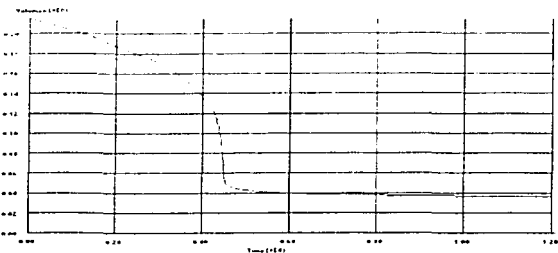


Figura 3. Gráfica de volumen libre vs. tiempo para el sistema de MMA en masa

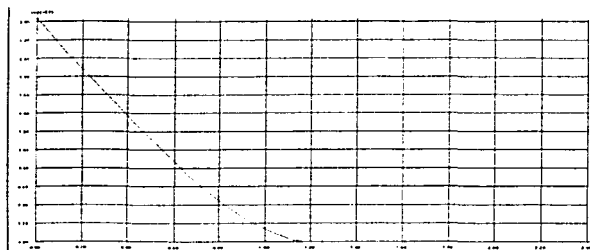


Figura 4. Gráfica de ktd vs. tiempo para el sistema de MMA en masa

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

APÉNDICE 2

ALGORITMOS DE PROGRAMACIÓN

Volumen Libre para una polimerización en masa

```

Mt = getmass("R1")
Cm = getco("MMA")
D = getdensity("R1")
V = Mt/D
mm = V*Cm
Dp = getdensityhigh("D")
Dm = getdensitylow("MMA")
E = (Dm-Dp)/Dp
x = getx("MMA")
Vreal = V*(1+(E*x))
PMm = getmmlow("MMA")
Vm = (PMm*mm)/Dm
Vp = Vreal-Vm
T = gettemp("R1")
Tgp = 114
Tgm = -106
Ad = 0.00048
Am = 0.001
Vf = 0.025+(Ap*(T-Tgp)*(Vp/(Vp+Vm)))+(Am*(T-Tgm)^(Vm/(Vp+Vm)))
    
```

Volumen Libre para una polimerización en solución

```

Mt = getmass("R1")
Cm = getco("MMA")
D = getdensity("R1")
V = Mt/D
Vs = (getmmlow("S")*V*getco("S"))/getdensitylow("S")
VO = V-Vs
//VO es el volumen del monómero + el volumen del polímero
mm = V*Cm
Dd = getdensityhigh("D")
Dm = getdensitylow("MMA")
E = (Dm-Dd)/Dd
x = getx("MMA")
Vt = VO*(1+(E*x))
PMm = getmmlow("MMA")
Vm = (PMm*mm)/Dm
Vd = Vt-Vm
Tgd = 114
Tgm = -106
Tgs = -102
Ad = 0.00048
Am = 0.001
As = 0.001
T = gettemp("R1")
    
```

$$Vf = 0.025 + (Ad * (T - Tgd) * (Vd / (Vd + Vm + Vs))) + (Am * (T - Tgm) * (Vm / (Vd + Vm + Vs))) + (As * (T - Tgs) * (Vs / (Vd + Vm + Vs)))$$

Efectos Difusionales en la Constante de Propagación

```

B=0.4
Vfcr=exp(-(0.839+(639/(273+T))))
kp0=getkpt("kp",T)
if (Vf >= Vfcr) {result1=kp0}
else
{result1=kp0*exp(-B*((1/Vf)-(1/Vfcr)))}
    
```

Efectos Difusionales en la Constante de Terminación

```

A = 1.35
B = 0.4
C0 = 1.117
Vf0 = 0.19974
Vfcr = exp(-(0.839+(639/(273+T))))
ktc0 = getkpt("kct",T)
ktd0 = getkpt("ktd",T)
kp0 = getkpt("kp",T)
if (Vf >= Vfcr) {kp=kp0}
else
{kp=kp0*exp(-B*((1/Vf)-(1/Vfcr)))}
kcrd=kp0*C0*(1-x)
result1=ktc0*exp(-A*((1/Vf)-(1/Vf0)))+ kcrd
result2=ktd0*exp(-A*((1/Vf)-(1/Vf0)))+ kcrd
    
```

Conversión en la Copolimerización

```

C10 = getcin("MMA")
C20 = getcin("STY")
V1 = getvolini("R1")
m10 = Vt*C10
m20 = Vt*C20
C1 = getco("MMA")
C2 = getco("STY")
V = getcontivol("R1")
m1 = C1*V
m2 = C2*V
result1=(m10+ m20- m1- m2)/(m10+ m20)
    
```

NOMENCLATURA

A	Factor de efectividad que da razón del traslape de volumen libre y separación de radicales activos
ATBN	2,2-azo-bis(isobutironitrilo) Iniciador
AT-298	Compuesto de radicales nitróxidos estables
B	Parámetro ajustable para la dependencia del volumen libre
BPO	Peróxido de Benzoilo (Iniciador)
C_{rd}^0	Factor de proporcionalidad para la constante de terminación por difusión reactiva, $L mol^{-1}$
D	Dímero
D^*	Radical dimérico
DPM	Distribución de pesos moleculares
f	Eficiencia del iniciador
HNO_2	Hidroxilamina
I	Iniciador
[I]	Concentración de iniciador $mol L^{-1}$
$[I]_0$	Concentración inicial de iniciador $mol L^{-1}$
k_{a1}	Constante cinética del intercambio durmiente-viviente, s^{-1}
k_{a2}	Constante cinética del intercambio durmiente-viviente, s^{-1}
k_d	Constante cinética de descomposición del iniciador, s^{-1}
k_{d1}	Constante cinética de la descomposición del nitroxiléter, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_{d2}	Constante cinética de la descomposición del nitroxiléter, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_{decomp}	Constante cinética de la descomposición de la alcoxiamina, s^{-1}
k_{dim}	Constante cinética de dimerización, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_{rd}	Constante cinética de transferencia al dímero, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_{rm}	Constante cinética de transferencia al monómero, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_{rp}	Constante cinética de transferencia al polímero, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_t	Constante cinética de iniciación térmica, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_{t1}	Constante cinética de descomposición térmica del monómero j, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_{h3}	Constante cinética de la reacción de mejora, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_p	Constante cinética de propagación, $L mol^{-1} s^{-1}$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

k_{p11}	Constante cinética de copolimerización para propagación en los que participan un radical libre perteneciente al monómero i y uno del monómero j, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_{tc}	Constante cinética de terminación por combinación, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_{tcn}	Constante cinética de terminación promedio en número por combinación, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_{terd}	Constante cinética de terminación por difusión reactiva, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_{tcw}	Constante cinética de terminación promedio en peso por combinación, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_{td}	Constante cinética de terminación por desproporción, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_{tdn}	Constante cinética de terminación promedio en número por desproporción, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_{tdw}	Constante cinética de terminación promedio en peso por desproporción, $L mol^{-1} s^{-1}$
k_{tj}	Constante cinética de copolimerización para la terminación en los que participan un radical libre perteneciente al monómero i y uno del monómero j, $L mol^{-1} s^{-1}$
M	Monómero
M*	Radicales monoméricos
[M]	Concentración total de monómero, $mol L^{-1}$
[M] ₀	Concentración inicial total de monómero, $mol L^{-1}$
MMA	Metacrilato de metilo
MNO _x	Alcoxiamina monomérica
N _i	Numero de moléculas, $mol molécula^{-1}$
NO _E	Nitroxiéter
NO _E -299	Compuesto Nitroxiéter
NO _x *	Radicales de nitróxidos
PDI	Polidispersidad
P _m	Molécula de polímero con m-unidades de monómero
P _{m,n}	Molécula de polímero con m-unidades de monómero 1 y n-unidades de monómero 2
P _n	Promedio en número del tamaño de cadena
P _n NO _x	Alcoxiamina polimérica
P _w	Promedio en peso del tamaño de cadena

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

$P_n \cdot X$	Polímero durmiente
R	Constante universal de los gases, $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
r_1	Cociente de reactividad (k_{11}/k_{12})
r_2	Cociente de reactividad (k_{22}/k_{21})
R_{in}^*	Radical primario de la descomposición del iniciador
$R_{m,n,i}^*$	Radical polimérico con m-unidades de monómero 1 y n-unidades de monómero 2 y con el centro activo localizado en la unidad de monómero i.
STY	Estireno
T	Temperatura, °C
T_{g_i}	Temperatura de transición vítrea de la especie i, °C
Trigonox	1,1-bis(ter-butilperoxy)-3,3,5-trimetil ciclohexano (Iniciador)
V	Volumen, L
V_f	Volumen libre fraccional, adimensional
$V_{f_{crd}}$	Volumen libre fraccional para efecto vítreo, adimensional
V_i	Volumen de la especie i, L
V_0	Volumen inicial, L
V_t	Volumen total, L
x	Conversión total del monómero

LETRAS GRIEGAS

α_i	Coefficiente de expansión para la especie i, °C ⁻¹
ρ_m	Densidad del monómero, g cm ⁻³
ρ_p	Densidad del polímero, g cm ⁻³

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

REFERENCIAS

1. Billmeyer, F.W. Textbook of Polymer Science. 3^{da} edición, John Wiley & Sons, U.S.A., 1978.
2. Hamielec, A.E. y Tobita, H. (1992). Polymerization Processes. Vol. A21 de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^a edición, VCH Publishers U.S.A.
3. Odian G. Principles of Polimerization. 3^a edición, John Wiley & Sons Inc., U.S.A., 1991.
4. Rodríguez, Ferdinand. Principles of Polymer Systems. 3^{ra} ed. Hemisphere, New York, 1989.
5. Angulo Sánchez, J.L. Caracterización Físicoquímica de Polímeros. Limusa-Noriega, México, 1994.
6. Seymour R.B. Introduction of Polymer Chemistry. Reverte, U.S.A., 1995.
7. García Pérez Rosalba (2000). Tesis de Licenciatura, Modelamiento de la Cinética y Pesos Moleculares en la Copolimerización con Entrecruzamiento de Metacrilato de Metilo/ Etilen Glicol Dimetacrilato. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F.
8. Guzmán Martín G. El mecanismo de las reacciones de polimerización. Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid, 1959.
9. Konstadinidis, K., D.S. Achillas y C. Kiparissides (1992b). Development of a Unified Mathematical framework for Modelling Molecular and Structural Changes in Free-Radical Homopolymerization reactions. Polymer, Vol. 33, 5019-5031.
10. Hutchinson, R.A. (1993). Modeling of Free-Radical polymerization Kinetics With Crosslinking For Methyl Methacrylate/ Ethylene Glycol Dimethacrylate. Polymer Reaction Engineering, Vol. 1, 521-577.

11. Panke D. (1986). Polymerization of Methyl Methacrylate up to High Degrees of Conversion Model Calculations Considering the Presence of Prepolymer. Makromol. Chem., Rapid. Commun, Vol. 7, 171-174.
12. Panke D. (1995). Modelling the Free-radical polymerization of Methyl Methacrylate Over the Complete Range of Conversion. Macromol. Theory Simul. Vol. 4, 759-772.
13. Marten, F.L. y A.E. Hamielec (1982). High Conversion Diffusion Controlled Polymerization of Styrene. J. Appl. Polym. Sci., Vol 27, 489-505.
14. Panke, D. M. Stickler, W. Wunderlich (1983). Zur Polymerisation von Methylmethacrylat bis zu Hohen Umsatzen: Experimentelle Untersuchungen Zur Theorie des Trommsdorff-Effektes nach Cardenas und O'Driscoll. Makromol. Chem., Vol. 184, 175-191.
15. Vivaldo-Lima, E., Hamielec, A.E. y Wood P.E. (1994). Auto-Acceleration Effect in Free Radical Polymerization. A Comparison of the CCS and MH Models. Polym. React. Eng., Vol. 2, 17-85.
16. Ito, K (1975). Initiator Concentration Dependence of the Autoacceleration of Polymerization rate. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., Vol. 13, 401-413.
17. Balke, S.T. y A.E. Hamielec (1973). Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate. J. Appl. Polym. Sci., Vol. 17, 905-949.
18. Carswell, T.G., D.J.T. Hill, D.I. Landero, J.H. O'Donell, P.J. Pomery y C.L. Winzor (1992). Kinetic Parameters for Polymerization of Methyl Methacrylate at 60°C. Polymer, Vol. 33, 137-140.
19. Shultz, G. V. y G. Harborth.(1947). Makromol. Chem., Vol. 1, 106-112.

20. Bevermann, S. Buback, M., Davis, T.P., Gilbert, R.G., Hutchinson, R.A., Olaj, O.F., Rusell, G.T., Schweer, J., Van Herk, A. M. (1997). Critically Evaluated Rate Coefficients for Free Radical Polymerization 2. Propagation Rate Coefficients for Methyl Methacrylate. *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 198, 1545-1560.
21. Guerrero Sánchez C. A. (1999). Tesis de Licenciatura. Modelamiento y Simulación de Sistemas de Copolimerización por Radicales libres, Casos Masa y Emulsión. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.
22. Biesenberger, J. A. y D.H. Sebastian. *Principles of Polymerization Engineering*, Wiley-Interscience, New York, 1983.
23. Hul, A.W. y Hamielec, A.E. (1972). Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures: An Experimental Study. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 16, 749-769.
24. Stickler, M. y G. Meyerhoff (1981). *Polymer* Vol. 22, 839-842.
25. Buback, M., Gilbert, R.G., Hutchinson, R.A., Klumperman, B., Kuchta, F.D., Manders, B.G., O'Driscoll, K. F., Rusell, G.T., Schweer, J. (1995). Critically Evaluated Rate Coefficients for Free Radical Polymerization I. propagation Rate Coefficients for Styrene. *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 196, 3267-3280.
26. Greszta, D., D. Mardue y K. Matyjaszewski (1994). Living Radical Polymerization. Possibilities and Limitations. *Macromolecules*, Vol.27, 638-644.
27. Bonilla, J., Saldívar, E., Flores-Tlacuahuac, A., Vivaldo-Lima, E., Pfaendner, R. y F. Tiscareño-Lechuga. (2002). Detailed Modeling, Simulation and Parameter Estimation of Nitroxide Mediated Living Free Radical Polymerization of Styrene. *Polym. React. Eng.*, Vol. 10, 193-226.

28. Georges, K. M., Vergin, R.P.N., Kazmaier, P.M. y Hammer, G.K. (1993). Narrow Molecular Weight Resins by a Free Radical Polymerization Process. *Macromolecules*, Vol 26, 2987-2988.
29. Solomon, D.H. E. Rizzardo, E. Cacioli, (1986). P.U.S. Patent 4, 581-429.
30. Buback, M., Kowalik, C. Kurtz, C. Wahl, A. (2000) Termination Kinetics of Styrene Free Radical Polymerization Studied by Time-Resolved Pulsed Laser Experiments. *Macromol. Chem. Phys.* Vol. 201, 464-469.
31. Espinoza, Edgar. Tesis de maestría (en desarrollo), Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, IIM-UNAM, México, 2003.
32. Cuatrecasas, Rubén. Tesis de Doctorado (en desarrollo), Posgrado en Ciencias Químicas, FQ-UNAM, México, 2003.