

01149

UNAM
POSGRADO
11



Universidad Nacional Autónoma de México.

**Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería.
Facultad de Química.**

Cálculo de la distribución completa de pesos moleculares en polimerización por radicales libres con mecanismo controlado tipo ATRP usando colocación ortogonal y el simulador Predici.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

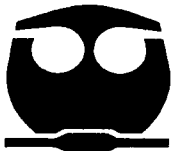
MAESTRO EN INGENIERÍA.

ÁREA: POLÍMEROS

PRESENTA:

I.Q. OMAR DELGADILLO VELÁZQUEZ.

Asesor: Dr. Eduardo Vivaldo Lima.



México, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2003

1



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.

PAGINACIÓN DISCONTINUA

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

Me es grato informarle que el alumno **DELGADILLO VELÁZQUEZ OMAR** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestro en Ingeniería, Campo de Conocimiento Ingeniería Química Área Materiales Campo Disciplinario Polímeros (Clave 4039), ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Enrique Saldívar Guerra (CID GIRSA)
Vocal:	Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez (FES C)
Secretario:	M. en C. Francisco López Serrano Ramos (FQ)
Primer Suplente:	Dr. Antonio Flores Tlacuáhuac (U Iberoamericana)
Segundo Suplente:	M. en C. Carlos Guzmán de las Casas (FQ)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarte un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 27 de marzo de 2003.

El Coordinador


DR. WILFRIDO RIVERA GÓMEZ FRANCO

C.c.p. Integrantes del Jurado.
C.c.p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química.
C.c.p. Interesado.
*ggm.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Rafael Velázquez S.

In memoriam.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante el periodo de enero de 2001 a enero de 2003, así como a los proyectos CONACyT 31170-U y U40259-Y.

Agradezco a la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) por la beca complementaria otorgada durante el periodo de septiembre de 2002 a enero de 2003.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A mi universidad, la UNAM, y a mi Facultad de Química, por haberme ofrecido tanto en todos los aspectos de mi vida; mi deuda y agradecimiento son infinitos.

A Irma L. Velázquez, por todo su cariño, confianza y apoyo.

Menciono con gran afecto a mis amigos y compañeros de la universidad: Mónica J. P.; Beti Mora; René V.; Edson H.; Carmina M.; Martha Roa, y Ruy C.

Un agradecimiento y dedicatoria muy especiales a Irais A. Quintero y Mauricio Mora, por su invaluable y sincera amistad, y por su compañía en todos estos años.

Agradezco también:

A Enrique Chávez Castellanos, querido amigo y profesor.

A los asesores de esta tesis; Dr. Eduardo Vivaldo Lima y Dr. Enrique Saldívar Guerra, a las sugerencias y comentarios: M en C. Carlos Guzmán de las Casas, M. En C. Francisco López Serrano Ramos, Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez y Dr. Antonio Flores Tlacuáhuac.

Dedico además esta tesis:

A mis abuelos Miguel, Bernardo y Catita, con profundo cariño y respeto.

A Laura E. Garza, por su cariño, comprensión, apoyo y compañía.

A mis familiares: mis hermanos Agustín, Lizzet y Monse; mis tíos Miguel y Martha, Ricardo y Alma; mis primos Hugo, Miguel, Ricardo, Rodrigo, Alejandro, Liliana, y Mariana.

A José A. Gómez P, por su apoyo y aliento en los momentos más difíciles; y Arturo G. por su gran amistad.

A Guillermo Martínez Álamo, por todo su apoyo y enseñanzas.

A la Dra. Marisela Ayala F, por su interés y ayuda en el desarrollo de esta tesis.

A Jaime Delgadillo R

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ÍNDICE.

Prologo.

iii

Introducción.

vi

Motivación. / *vi*

Objetivos. / *vii*

Estructura de la Tesis. / *vii*

CAPITULO 1. Polimerización Viviente y Radicálca Controlada.

1

1.1. Generalidades de la Polimerización Aniónica. / 1

1.2. Polimerización Radicálca Controlada. / 3

1.2.1. Aspectos notables de la Polimerización por Radicales Libres. / 3

1.2.2. Polímero durmiente y desactivación reversible del radical. / 4

1.2.3. Nitróxidos (NMP). / 6

1.2.4. RAFT. / 8

1.2.5. Iniferter. / 10

1.2.6. ATRP. / 11

CAPÍTULO 2. Método de Colocación Ortogonal

18

2.1. Métodos de Residuos Ponderados. / 19

2.1.1. Método de Colocación. / 20

2.2. Colocación Ortogonal. / 21

2.2.1. Raíces de los polinomios de Jacobi. / 23

2.2.2. Diferenciación de los polinomios de Jacobi. / 24

2.2.3. Polinomio de interpolación de Lagrange. / 26

2.2.4. Antecedentes del método de colocación ortogonal
en la Ingeniería Química. / 27

CAPITULO 3. Modelo Cinético

29

3.1. Desarrollo del modelo cinético. / 30

3.2. Dependencia difusional de las reacciones en ATRP. / 33

3.3. Implementación del Método de Colocación Ortogonal. / 36

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 4. Análisis de resultados para el proceso ATRP.	42
4.1. Aspectos cinéticos. / 42	
4.1.1. Análisis de sensibilidad de la DTC. / 43	
4.1.2. Evolución de la DTC para la polimerización de Metacrilato de Metilo en solución. / 49	
a) Sin reacciones de terminación ni efectos difusionales. / 50	
b) Con reacción de terminación. / 52	
c) Con reacción de terminación y efectos difusionales. / 54	
d) Comparación de \bar{R}_n y pdi vs. datos experimentales. / 61	
4.1.3. Evolución de la DTC en la polimerización de Acrilato de Metilo en masa. / 64	
a) Sin reacciones de terminación ni efectos difusionales. / 65	
b) Con reacción de terminación. / 66	
c) Con reacción de terminación y efectos difusionales. / 69	
d) Comparación de \bar{R}_n y pdi vs. datos experimentales. / 73	
4.2. Aspectos numéricos. Comparación entre el método de colocación global y PREDICI. / 75	
4.1.1. Simulaciones para Metacrilato de Metilo (MMA) en solución. / 75	
4.1.2. Simulaciones para Acrilato de Metilo (MA) en masa. / 82	
CAPITULO 5. Resultados para otros procesos usando PREDICI.	88
5.1. Polimerización aniónica. / 88	
5.2. RAFT. / 90	
5.3. INIFERTER. / 95	
5.4. Nitróxidos. / 97	
5.5. ATRP. / 103	
5.6. Comparación entre las distribuciones de los diferentes mecanismos. / 106	
Conclusiones y Recomendaciones	110
Apéndice I. Descripción general del simulador PREDICI	115
Apéndice II. Nomenclatura.	118
Bibliografía.	122

Prólogo

Dentro de la revolución científica y tecnológica de los siglos XX y XXI, sobresalen los avances referentes al descubrimiento, mejora y aplicaciones de las macromoléculas (o polímeros como de aquí en adelante las denominaremos); de hecho, esto ha ocasionado de alguna manera, cierta influencia en el estilo de vida de los seres humanos desde entonces. Aunque tenemos que reconocer que tales efectos no son del todo positivos, porque la acumulación de materiales plásticos no biodegradables en el ambiente, en comparación con los esfuerzos por una tecnología de reciclado o biodegradación, es y será un problema para la sociedad.

La producción de polímeros, hasta pasada la primera mitad del siglo pasado, tenía como objetivo sustituir materiales como el acero o la madera; de hecho los primeros avances dieron como resultado la rápida comercialización de plásticos de uso común, (t. ing. de *commodity plastics*) e. g. polietileno, poliestireno y nylon. Siguió la introducción de copolímeros aleatorios con el propósito de mejorar las propiedades físicas como dureza, elasticidad, tenacidad o compresibilidad; sin embargo, las características de la síntesis de estos materiales no podía compararse con la precisión de algunos procesos naturales en los cuales la polimerización ocurre por adición de unidades monoméricas de forma controlada, una a la vez en los extremos de las cadenas crecientes. Por consiguiente, era necesario tratar de aproximar esta manera tan sofisticada de la naturaleza mediante nuevas técnicas de síntesis.

A mediados del siglo pasado, la tendencia en la síntesis de polímeros era controlar la estructura de las cadenas así como su crecimiento, con el fin de obtener copolímeros de bloque, o alternados, y cadenas que tengan tamaño uniforme. En las últimas tres décadas han habido bastantes innovaciones en la síntesis de polímeros *bien definidos* (t. ing. de *well-defined polymers*). Estas nuevas técnicas de síntesis permiten obtener materiales cuyas cadenas posean la estructura química para que responda el material a aplicaciones específicas. Estos últimos se clasifican como *polímeros de especialidad* (t. ing. de *specialty polymers*).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Sólo por citar algunos ejemplos de polímeros bien definidos, podemos mencionar a copolímeros o terpolímeros de bloque, polímeros cuya secuencia de unidades monoméricas en la cadena sea la deseada, polímeros con estructura de estrella; es decir, a partir de un núcleo multifuncional crecen ramas en dirección radial adoptando ésta forma, copolímeros injertados, polímeros estereo-regulares, o polímeros con grupos funcionales en los extremos o colgantes a lo largo de la cadena^{1,2,3,4}. En muchas aplicaciones de homopolímeros, se requiere que el índice de polidispersidad (pdi) sea menor a 2, esto significa que la distribución de pesos moleculares (DPM) es estrecha, por lo que los promedios del peso molecular en peso, \overline{M}_w y en número \overline{M}_n sean muy parecidos. Entre las técnicas de síntesis para obtener polímeros con estructura controlada, existen, por un lado, la polimerización viviente, representada principalmente por la polimerización aniónica, y por el otro, la polimerización radicalica controlada (CRP, *controlled radical polymerization*), y que como se verá con más detalle en el desarrollo de la tesis, la representan cuatro mecanismos principales: ATRP (*atom transfer radical polymerization*), RAFT (*reversible addition-fragmentation-transfer*), nitroxidos (NMP, por sus siglas en inglés) e Iniferter (*initiation-transfer-termination*). Una de las metas de la homopolimerización radicalica controlada es que la pdi sea cercana a la que se obtiene por medio de la polimerización aniónica, que es ligeramente superior a 1. Por lo tanto el conocimiento de la DPM sirve como una herramienta más para la caracterización de estos nuevos materiales.

Como no se puede prescindir de los avances de la informática en el desarrollo de la ciencia de materiales, son necesarios el uso y elaboración de programas de computo que permitan predecir tanto propiedades de polímeros, así como procesos de polimerización; tal como dichos avances se incorporan en la mecánica de fluidos, química molecular, bioquímica, astronomía y otras ramas de la ciencia.

Si retomamos un poco lo referido a la importancia del conocimiento y predicción de la DPM en un proceso; en el presente trabajo se elabora un modelo matemático, que mediante el método de colocación ortogonal, es capaz de calcular la distribución completa de pesos moleculares (DPM) para el proceso de radicalica controlada conocido como ATRP. Otro aspecto de la tesis es presentar los resultados que se obtuvieron utilizando un paquete comercial de reacciones de polimerización (PREDICI ®, by M. Wulkow, CiT, Germany), y compararlos con el método de colocación ortogonal. También se presentan

simulaciones en PREDICI de la DPM para los procesos de polimerización radicalica controlada, ATRP, RAFT, nitroxidos e Iniferter; se hace además, una comparación con la DPM obtenida en el proceso de polimerización aniónica. De lo anterior, podemos concluir que la aportación del trabajo será proporcionar otra manera de obtener información acerca del proceso de polimerización radicalica controlada, toda vez que a la par se generen datos experimentales para complementar el estudio de estos sistemas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Introducción

Motivación.

La polimerización viviente ha cobrado mucha importancia para obtener polímeros bien definidos, posteriormente se ha visto que ciertos métodos de síntesis orgánica en los que participan radicales libres, se pueden aplicar a procesos de poliadición vía radicales libres para disminuir las reacciones de terminación entre ellos y de transferencia de cadena con otras moléculas; de ello resultan los procesos de polimerización radicalica controlada (CRP).

Experimentalmente la DPM puede determinarse por cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés), o cromatografía de exclusión de tamaño (SEC, por sus siglas en inglés). Si se cuenta, por un lado con dichos datos experimentales; y si por el otro, se tiene un modelo que permita calcular la distribución, representaría una ventaja, ya que al combinar ambos aspectos; el teórico y el experimental, se pueden ajustar los parámetros del modelo, y si éste tiene poder predictivo, podría servir como una herramienta útil en la simulación y optimización de las variables de los procesos de polimerización. En cuanto al polímero, se ha visto que la DPM influye sobre ciertas de sus propiedades⁵; es decir, la respuesta a pruebas de esfuerzo-deformación como elongación, tensión, esfuerzo de cedencia, o el módulo de deformación dependen de la DPM; lo mismo sucede para pruebas de impacto, fatiga, creep y relajación de esfuerzos; así como también la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión se ven afectadas por la DPM. Por lo tanto, calcular la DPM del material es una herramienta para poder predecir sus propiedades.

Existen líneas de investigación que correlacionan la DPM con el módulo de relajación, G , y desarrollan modelos de viscoelasticidad que permiten obtener ecuaciones constitutivas para lograr un mejor entendimiento de las propiedades reológicas del material, sin embargo, el enfoque de este trabajo y el alcance de la tesis, no abarcan estos aspectos.

El interés global del presente trabajo, es estudiar de manera teórica la distribución de tamaños de cadena (DTC) para el proceso de homopolimerización radicalica controlada tipo ATRP. Por consiguiente, es oportuno en este punto aclarar los alcances de la tesis y definir los objetivos centrales.

Objetivos.

- Desarrollar un modelo matemático que permita aproximar la distribución de tamaños de cadena (DTC) en ATRP.
- Implementar el método de colocación ortogonal utilizando un polinomio global en todo el intervalo de tamaños de cadena.
- Evaluar la capacidad del método para resolver el modelo
- Comparar resultados con el simulador comercial PREDICI.
- Incorporar efectos difusionales al modelo mediante una ecuación semi empírica.
- Observar la influencia de los efectos difusionales en la forma de la DTC.
- Observar la influencia de las variaciones en las constantes cinéticas de reacción, concentraciones iniciales de catalizador e iniciador en la forma de la DTC.
- Comparar la DTC entre otros mecanismos propuestos de CRP y la Polimerización aniónica.

Estructura de la Tesis.

El contenido del presente trabajo está dividido en cinco capítulos y dos apéndices, en el capítulo primero, se explican los principios fundamentales de los procesos de polimerización radicalica convencional, aniónica, y CRP, se plantean los esquemas de reacción correspondientes con el fin de sentar las bases para el desarrollo del modelo cinético que concierne a la tesis; y por último, se presenta una revisión más profunda de los trabajos de síntesis para el mecanismo de polimerización radicalica controlada de nuestro interés, ATRP.

El capítulo segundo cubre de manera general los fundamentos matemáticos sobre el método numérico utilizado en la solución del modelo.

El planteamiento del problema, desarrollo de las ecuaciones de balance del proceso ATRP a condiciones isotérmicas, implementación del método de colocación usando polinomios ortogonales⁶, y la incorporación de efectos difusionales^{7, 8} se explican en el capítulo tercero.

El cuarto capítulo consta de un apartado en donde se discuten los aspectos cinéticos del proceso, y otro concerniente a los aspectos numéricos del trabajo. En el primero, se presenta el análisis de sensibilidad, en donde se muestra cómo cambia la forma de la DTC con las variables del proceso; además, se discute la simulación de la homopolimerización de metacrilato de metilo en solución y acrilato de metilo en masa. Posteriormente, se realiza un estudio de los efectos difusionales en la forma de la DTC; y por último, se comparan, tanto la longitud de cadena promedio en número (\bar{R}_n), como el índice de polidispersidad (*pdi*), correspondientes a la DTC obtenida a partir del modelo, con datos experimentales y el método de momentos. En la segunda parte del capítulo se evalúa la capacidad del método de colocación ortogonal global para resolver el modelo; es decir, se observa la forma de la DTC a diferentes valores de conversión para determinar el desempeño de éste método. Lo anterior, se hace con base en la comparación entre los resultados del modelo desarrollado y los resultados obtenidos con el simulador PREDICI.

En el quinto capítulo, se presentan simulaciones hechas en PREDICI para la homopolimerización de estireno por RAFT⁹, Nitróxidos¹⁰ e Iniferter¹¹. Las DTC obtenidas con los procesos anteriores, fueron comparadas con el caso de la polimerización aniónica ideal, donde bajo ciertas condiciones, puede considerarse iniciación instantánea¹²⁻¹⁴.

Posteriormente se presentan las conclusiones del trabajo, contrastando los resultados obtenidos con los objetivos planteados, además de algunas recomendaciones y observaciones adicionales sobre el método empleado.

En el Apéndice I se hace una descripción general del algoritmo empleado en el simulador PREDICI, a fin de poder entender la complejidad de este y contrastarlo con la implementación del método de colocación ortogonal, que es más simplificada.

Se anexa glosario con la terminología utilizada en toda la tesis.

CAPITULO 1. Polimerización Viviente y Radicálica Controlada.

Con anterioridad, se ha mencionado que los principales procesos para la síntesis de polímeros bien definidos son: el iónico y radicálica controlada (CRP), sin embargo, cada método tiene sus ventajas y desventajas; el éxito de cualquiera de estos métodos depende – en mayor medida para unos y en menor para otros – de las propiedades químicas del monómero que se desee polimerizar, la temperatura, o el tipo de proceso (masa, solución, emulsión). Para comprender mejor lo antes expuesto, se presenta de manera concisa las características más relevantes de la polimerización iónica y radicálica controlada.

1.1. Generalidades de la Polimerización aniónica¹².

Los tipos de monómeros que pueden polimerizarse por esta vía son estirénicos, butadienos, metacrilatos, acrilatos, óxido de etileno, y lactonas¹

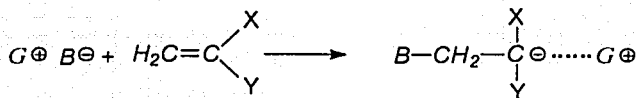


Figura 1-1. Esquema de iniciación en polimerización aniónica

En el caso de los monómeros vinílicos, la iniciación tiene lugar por medio de una adición nucleofílica al alqueno, como se muestra en la Figura 1-1. Según las características de solvatación del iniciador y de la polaridad del disolvente, el centro activo ($C \cdots G^+$), puede estar dado tanto por iones libres como pares iónicos, o ambos¹³. El centro activo interactúa con otra molécula de monómero para formar un enlace covalente carbono-carbono ($C-C$), y después regenerar el centro activo, pero ahora en la nueva molécula añadida; al repetirse la adición de otras moléculas de monómero, la cadena de polímero aumenta sucesivamente su tamaño (Figura 1-1a).

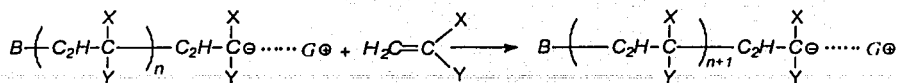


Figura 1-1a. Crecimiento de la cadena polimérica

El sustituyente Y del alqueno debe estabilizar al carbanión; ya sea por resonancia o inducción. Entre las características fundamentales de la polimerización aniónica, destaca el que no haya reacciones de terminación y transferencia; de aquí que se le denomine como *polimerización viviente*, porque mientras existan moléculas de monómero, todas las cadenas presentes continúan creciendo. Esto representa una ventaja cuando se requiere que la cadena crezca de un tamaño determinado, sin embargo, las cadenas pueden *terminar* cuando en el sistema existan impurezas (como agua); puede haber incluso transferencia de un protón de otra molécula, de disolvente o del polímero. En algunos monómeros polares como metacrilato de metilo (MMA), o acrílo nitrilo (AN), existen sustituyentes que pueden reaccionar con nucleófilos; esto puede provocar reacciones secundarias como *back biting*. En particular, con monómeros no polares en disolventes no polares, y además en ausencia de agentes inhibidores del carbanión, no se han observado tales reacciones de terminación y transferencia.

Otra característica de esta polimerización, es que se ha determinado experimentalmente (SEC o GPC) que el valor del índice de polidispersidad (pdi) está en el rango de 1.01-1.10¹⁵. Esto significa que la mayoría de las cadenas tienen la misma longitud, ya que si la rapidez de iniciación es mucho mayor a la de propagación, la mayoría de las cadenas "nacen" aproximadamente al mismo tiempo, es decir, al inicio de la polimerización, por lo que estas crecen simultáneamente; por consiguiente, el peso molecular promedio en número, \overline{M}_n , crece linealmente con la conversión; lo que sugiere un crecimiento controlado de las cadenas poliméricas. La distribución de tamaños de cadena de un polímero sintetizado por la vía aniónica, es de tipo *Poisson*^{16, 17}.

Para preservar el carácter viviente de las cadenas, hay que tomar en cuenta principalmente la pureza del monómero, el disolvente adecuado y la temperatura de

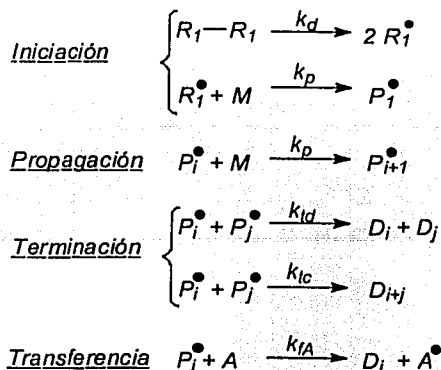
reacción, la cual en general, debe ser baja, en comparación con la polimerización por radicales libres. De lo anterior, puede decirse que para prolongar la vida de las cadenas poliméricas es necesario una rigurosa purificación de los reactivos, disolventes y recipientes de reacción; paralelamente es necesario tener conocimiento de la química del disolvente y el monómero para asegurar que el mecanismo de propagación perdure. Estas condiciones de reacción hacen que los costos de proceso, así como la realización del mismo sean siempre un factor a considerar para la elaboración de polímeros por esta vía¹⁸.

1.2. Polimerización radicalica controlada^{3,4}.

Recientemente, los procesos de polimerización radicalica controlada (CRP) han llamado la atención como vías alternas para la síntesis de polímeros. Actualmente, ya pueden encontrarse libros orientados a los principios de la química de polímeros en los que se les dedica un apartado en el capítulo correspondiente a polimerización por radicales libres¹⁹; además, de las revisiones sobre éste tema que aparecen en artículos científicos y revistas especializadas en este ámbito^{1, 3, 4, 20-22}.

1.2.1. Aspectos notables de la polimerización por radicales libres.

Vale la pena resaltar algunos aspectos convenientes de la homopolimerización por radicales libres¹⁴, porque el proceso de radicalica controlada es una particularidad de éste último. Podemos resumir el mecanismo por radicales libres de la siguiente manera:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1-2. Esquema general de una polimerización por radicales libres

El iniciador puede ser un peróxido como el *peróxido de benzoilo* (BPO, por sus siglas en inglés), o un compuesto *azo*, como *azobisisobutilonitrilo* (AIBN, por sus siglas en inglés). La naturaleza del radical primario, R_1^* , no ejerce influencia alguna en la estereoquímica del polímero, o la selectividad de la polimerización; lo anterior, depende del tipo de monómero y las condiciones en la reacción. En contraste, la naturaleza del iniciador, el tipo de disolvente, o la temperatura determinan las características anteriores en la polimerización aniónica.

La reacción entre dos radicales origina una cadena inactiva, comúnmente llamada polímero muerto, ya sea por desproporción, combinación. Por transferencia a una molécula pequeña. A (monómero, impureza, disolvente, o agente de transferencia), también puede producirse una molécula inactiva. Estas reacciones no se pueden evitar en ninguna polimerización por radicales libres; el resultado es que la reacción de propagación compite con las de terminación: esto significa que los radicales poliméricos tienen un periodo de vida corto, pero por la gran reactividad del radical polimérico con la doble ligadura del alqueno, en dicho intervalo de tiempo, muchas moléculas de monómero se incorporan a la cadena antes de que este radical encuentre a otro y forme la cadena inactiva. Por estas razones, desde el inicio de la polimerización existen cadenas muy grandes de polímero inactivo y la concentración estacionaria de radicales poliméricos es del orden de 10^{-7} M.

En la DPM, éste efecto se ve reflejado en un ensanchamiento de la misma, por que no hay un control del tamaño de las cadenas, debido a las reacciones de terminación y transferencia, pero además, dicha uniformidad en el tamaño de las cadenas se pierde por que la iniciación es lenta e ineficiente (en la cinética de iniciación es necesario incluir un factor de eficiencia). En la polimerización aniónica, las cadenas activas (aniones) no reaccionan entre sí.

1.2.2. Polímero durmiente y desactivación reversible del radical²³.

En la polimerización viviente, sólo hay dos mecanismos involucrados: iniciación y propagación, no hay terminación; todas las cadenas están activas, creciendo simultáneamente. Una manera de controlar la polimerización por radicales libres es desactivando reversiblemente el radical polimérico, convirtiéndolo en polímero durmiente, el cual no reacciona con monómero, hasta que reversiblemente se activa para formar el

radical polimérico; estas reacciones de activación-desactivación son la característica central de los procesos de radicación controlada y su propósito consiste principalmente en los siguientes puntos: primero, proteger al radical, es decir, reducir la concentración de radicales poliméricos en el medio de reacción y con esto evitar que las reacciones de terminación tengan lugar mayoritariamente. En segundo lugar, la desactivación del radical polimérico tiene que ocurrir más rápido que la propagación o terminación, para que, por cada periodo de activación, sólo unas cuantas moléculas de monómero se añadan a la cadena, lo que origina que la mayoría de las cadenas crezcan uniformemente.

La desactivación reversible del radical polimérico se ilustra en la figura 1-3, las propiedades químicas de la especie Y^* determina el tipo de proceso de radicación viviente.

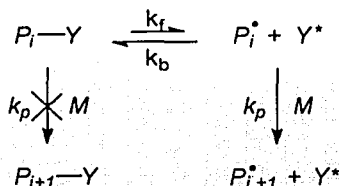


Figura 1-3. Reacciones reversibles de activación-desactivación

Como la cadena desactivada, P_iY , no puede reaccionar con el monómero, no existe por tanto reacción de propagación en este sentido. Dependiendo de la estructura de Y , la intervención de catalizadores, o de la química del mecanismo, se conocen tres procesos principales de activación-desactivación reversible, de los que se derivan los siguientes procesos controlados: polimerización mediada por nitróxidos (NMP, por sus siglas en inglés), por transferencia de un átomo de halógeno al radical, catalizada por un metal de transición (ATRP, por sus siglas en inglés), transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT, por sus siglas en inglés); además del uso de *iniferters*. Cada mecanismo se caracteriza por la formación de un enlace covalente ($C-O$, $C-X$, $C-C$, o $C-S$,) para desactivar al radical; mientras que la reacción reversible de activación es la ruptura homolítica de este enlace covalente.

Existe además, un intercambio directo entre cadenas activas y durmientes, denominado *transferencia degenerativa*⁴, ver Figura 1-4, que se observa en RAFT y que ha sido propuesto en Iniferter¹¹.

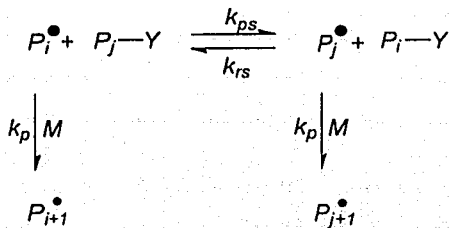


Figura 1-4. Reacciones de transferencia degenerativa

1.2.3. Nitróxidos (NMP)^{3, 20}.

El proceso fue propuesto por Georges, et.al.²⁴ El control de la polimerización se caracteriza por la formación de un enlace covalente, $C-O-N$, entre el radical polimérico y el nitróxido:

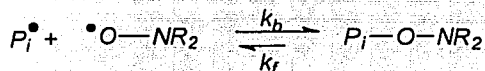
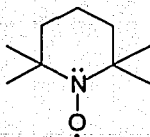


Figura 1-5. Mecanismo de activación-desactivación reversible por nitróxidos

La especie radical $\bullet ONR_2$, en la figura 1-5, comúnmente utilizada es *TEMPO* (1-oxil-2,2,6,6-tetrametil piperidina)²⁵⁻²⁷ (Figura 1-5a).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1-5a. Estructura TEMPO

Existen dos sistemas de iniciación; el primero se conoce como iniciación bimolecular y se muestra en la figura 1-5b[†]. El sistema de iniciación consiste en una mezcla de un iniciador convencional, v.gr. BPO, que provee los radicales para la iniciación; y el nitróxido TEMPO, el cual participa en las reacciones de intercambio de la figura 1-5.

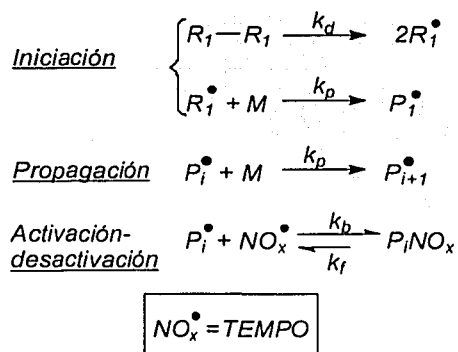


Figura 1-5b. Esquema del proceso bimolecular en Nitróxidos

El segundo sistema de iniciación, se muestra en la figura 1-5c y se conoce como proceso monomolecular porque el sistema de iniciación, se conforma por una alcoxiamina, la cual contiene el enlace $C-ON$ en su estructura. Dicha alcoxiamina se descompone en dos radicales; el primer radical, R^\bullet , inicia la polimerización, mientras que el segundo, $^\bullet ON_x$, desempeña el papel de controlador en las reacciones de activación-desactivación.

Se ha reportado el modelado del proceso de nitróxidos para estireno (120°C) utilizando tanto el proceso monomolecular como bimolecular¹⁰.

Para polimerizar estireno, el nitróxido empleado comúnmente es TEMPO; para el proceso monomolecular, la alcoxiamina (NO_x) puede tener la estructura que se muestra en la figura 1-5d.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

[†] En los esquemas de CRP aquí presentados, por simplicidad, están omitidas las reacciones de terminación bimolecular y transferencia al monómero, para un esquema completo, hay que considerar dichas reacciones.

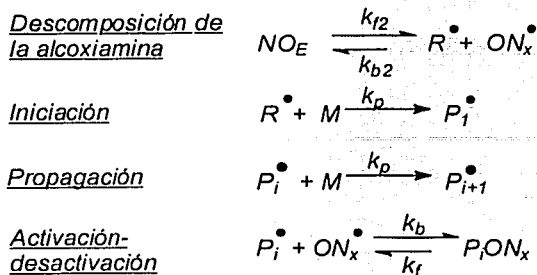


Figura 1-5c. Esquema del proceso monomolecular en Nitróxidos

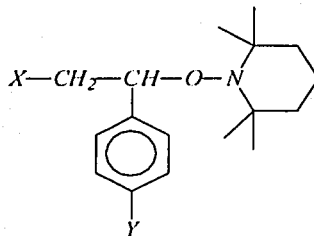


Figura 1.5d. Estructura de la alcoxiamina.

1.2.4. RAFT¹.

Este proceso, basado en transferencia degenerativa, fue desarrollado por el grupo CISRO, encabezado por Ezio Rizzardo²⁸. Mediante ésta técnica, se han polimerizado monómeros como estireno, acrilatos y metilacrilato (MA)²⁹. El modo de iniciación corresponde a un sistema convencional de radicales libres; sin embargo, el control del crecimiento de las cadenas se efectúa al añadir al sistema un agente *RAFT*, cuya estructura general es un compuesto tipo ditiocarbonil (Figura 1-6).

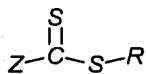


Figura 1-6. Estructura del agente RAFT.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El sustituyente Z determina en gran medida la velocidad de adición de los radicales a las especies durmientes, mientras que el grupo saliente ($-R_2$) determina la velocidad de fragmentación del intermediario³⁰.

El mecanismo de adición, fragmentación, ha sido propuesto de la siguiente manera³¹:

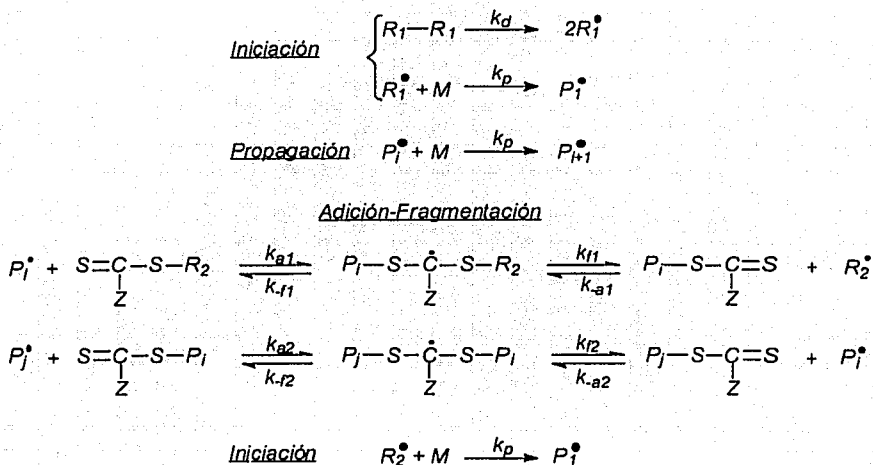


Figura 1-6a. Esquema del mecanismo RAFT

La estructura del sustituyente Z determina la reactividad del carbonilo en el agente RAFT; es decir, si Z es un grupo fenilo, se favorece la adición del radical polimérico, porque el grupo fenilo estabiliza los electrones del doble enlace $\text{C}=\text{S}$; de este modo el radical polimérico puede atacar tal enlace. Esto conlleva a la adición del radical y da lugar al enlace covalente $\text{C}-\text{S}$; la fragmentación del intermediario ocurre con el grupo saliente ($-R_2$). Entre más inestable sea el enlace $\text{S}-R_2$, cuanto más se favorece la fragmentación y formación del radical R_2^\bullet ; el cual eventualmente, puede reaccionar con una molécula de monómero para iniciar otra cadena polimérica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De acuerdo al esquema de la Figura 1-6a, el polímero durmiente sigue un mecanismo similar de adición-fragmentación y así se establece el equilibrio entre especies durmientes y activas.

1.2.5. Iniferter^{2, 20}.

Bajo el término *iniferter* nos referimos a compuestos que reúnen en polimerización por radicales libres el triple carácter de iniciador-agente de transferencia-“terminador”. Otsu, et. al.³² propuso el uso de *iniferters* en polimerización por radicales libres. Para este proceso, el mecanismo general se ilustra en la Figura 1-7. En un principio, se propuso que el iniciador genera dos radicales, por termólisis o por fotólisis, los cuales inician la polimerización, la propagación y la terminación durmiente; posteriormente, al mecanismo le han sido añadidas mas reacciones: transferencia a una molécula pequeña, transferencia degenerativa y terminación bimolecular¹¹.

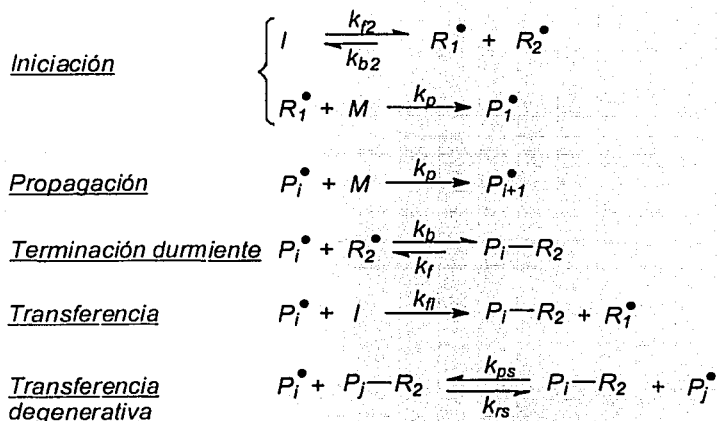


Figura 1-7. Esquema del mecanismo Iniferter.

Para la polimerización de MMA se ha empleado como agente *iniferter* el compuesto fenil azo trifenil metano, enlace $N-C$ (Figura 1-7a); el disulfuro de tetra- etil- tuirano (figura 1-7b) se ha utilizado para la polimerización de estireno, aunque se ha visto que el

bencil N,N- dietil ditiocarbamato (Figura 1-7c) genera radicales más reactivos al romperse el enlace C-S.

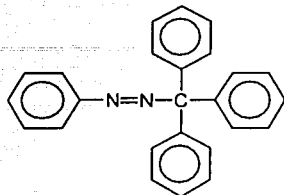


Figura 1-7a. Fenil azo trifenil metano.

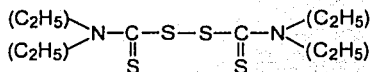


Figura 1-7b. Disulfuro de tetra-etil-tiurano.

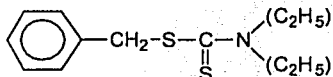


Figura 1-7c. Bencil N,N dietil ditiocarbamato.

1.2.6. ATRP^{3, 4}

El proceso fue desarrollado por Matyjaszewski, et. al. y se basa en un método de síntesis orgánica conocido como *ATRA* (atom transfer radical addition)³³. Por este mecanismo, el enlace carbono-halógeno se rompe homolíticamente con ayuda de metales de transición M^n como *Ru (II)*, o *Cu (I)*. El metal deberá estar coordinado con un ligante (*Lx*). La iniciación consiste en un proceso redox en donde un haluro de alquilo (iniciador) “cede” el átomo de halógeno al metal de transición, el cual cambia a un estado de oxidación mayor M^{n+1} , y se genera un radical primario R^{\bullet} (etapa 1) por la ruptura del enlace C-X (donde *X* puede ser *Cl* o *Br*). El radical formado reacciona con el alqueno para dar origen al

radical RM^\bullet (etapa 2); este a su vez “toma” el alcano del metal oxidado para dar lugar a la especie durmiente RMX y a la reducción del metal. La especie durmiente puede activarse de nueva cuenta por medio de la reacción reversible para regenerar RM^\bullet y M_i^{n+1} (etapa 3); de esta manera, el monómero se adiciona a los radicales poliméricos, como en una polimerización convencional por radicales libres, para posteriormente, desactivarse. Dicho mecanismo de activación- desactivación, es el que caracteriza al proceso ATRP.

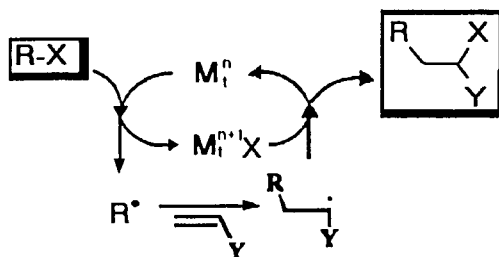
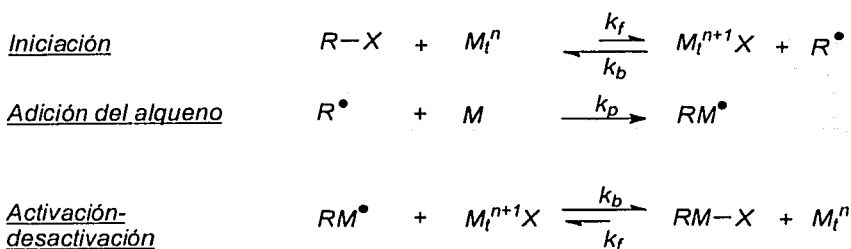


Figura 1-8. Esquema de iniciación del mecanismo ATRP.

Entre los iniciadores más comunes podemos mencionar al bromuro de 1-fenil etilo, cloruro de p-toluen sulfonilo, o 2-bromo propionato; estos compuestos se muestran en la Figura 1-8a.

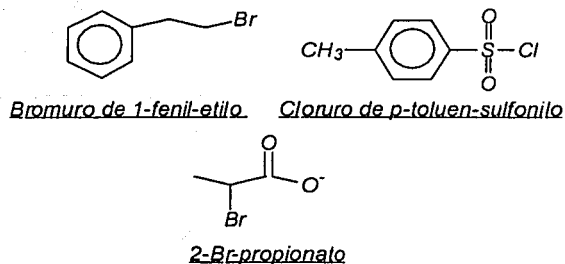


Figura 1-8a. Iniciadores típicos en ATRP.

Los ligantes más comunes son 2,2'-bipiridina y sus derivados, por ejemplo 4,4'-di(5-nonil)-2-2'-bipiridina (dNbipy) (figura 1-8b).

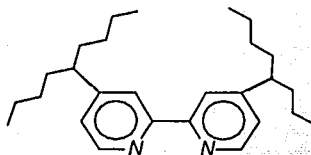


Figura 1-8b. 4,4'-di(5-nonil)-2,2'-bipiridina (dNbipy).

Las estructuras del catalizador oxidado y reducido se han propuesto de acuerdo a lo indicado a la Figura 1-8c³.

Para este proceso, se hizo una revisión más detallada de gran parte de los trabajos publicados tanto para homopolimerización, como copolimerización, los cuales se enlistan en las Tablas 1-1 y 1-2 respectivamente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

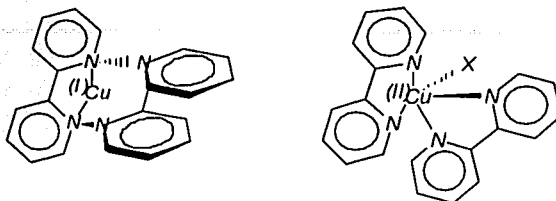


Figura 1-8c. Catalizador acomplejado (M_1^0); catalizador oxidado (M_1^{n+1}).

Tabla 1-1. Homopolimerización tipo ATRP para varios monómeros.

Monómero	Iniciador	Catalizador/Ligante	Referencia	
St	1-PEBr	CuBr/dNbyp CuBr/dIbyp CuI3r/dTbyp	34	
St	AIBN	CuCl ₂ /bpy	35	
St	1-Cl-1 phenylethane	CuCl/bpy	36	
St	DCDPS	FeCl ₃ /PPh ₃	37	
St	1-PEBr	CuTC/dNbyp	38	
St	RCCL ₃	CuCl/bpy	39	
St	1-PECl	CuCl/bpy	40	
MA	2-EPNCl	CuCl/bpy		
"	1-PEBr	CuBr/bpy		
"	2-MPNBr	CuBr/bpy		
"	1-EPNBr	CuBr/bpy		
MMA	2EiBBR	CuBr/bpy		
BuA	2-MPNBR	CuBr/bpy		
St	MA	1-PEBr	CuBr/bpy	41
MMA				
MA	MBrP	CuBr/dNbyp	42	
St	MA	RSO ₂ Cl	CuCl/bpy	43
MMA				
MMA	p-TsCl	CuCl/dNbyp	44	
MMA	MBPA	CuBr/HMTETA	45	
MA	2-EBP	CuBr/Me ₆ TREN	46	
MMA	2-EiBBR	RuCl ₂ /(PPh ₃) ₃	47	
MMA	MBPA	CuBr/HMTETA	48	
MMA	MBPA	CuBr/HMTETA	49	

Tabla 1-1 Continuación.

Monómero	Iniciador	Catalizador/Ligante	Referencia
MMA MA	CCl ₃ CH ₂ OH CCl ₃ CH ₂ CF ₂ Cl CCl ₄ CCl ₃ CO ₂ CH ₃ CH ₃ CCl ₂ CH ₃ HCCL ₂ CH ₂ OH	CuCl/bpy	50
MMA	2-EiBBr p-TsCl p-TsCl Ph ₂ CHCl 1-PECl 1-PEBr	CuBr/dNbyp " CuCl/dNbyp " " "	51
2-OHEtA	DEMBM	CuBr/bpy	52
DMAA t-BAA HPMA	MCIP	CuCl/Me ₆ TREN	53
PEGDMA	MBPA	CuBr/HMTETA	54
DMAEMA	ABIB ATCA	CuBr/BA ₆ TREN CuBr/BA ₆ TREN	55
MMA St DMAEMA	VBiB " "	CuBr/HMTETA	56
MMA DMAEMA	VTCA "		

Nomenclatura

St: Estireno

MMA: Metacrilato de metilo

MA: Acrilato de metilo

BuA: Acrilato de butilo

2-OHEtA: 2-hidroxietyl acrilato

DAMA: N,N-dimetil acril amida

t-BAA: N-tertbutilamida

HPMA: N-(2-hidroxiopropil) metacrilamida

PEGDMA: (polietilén glicol) dimetacrilato

DMAEMA: 2-(dimetilamino)etil metacrilato

1-PEBr: Bromuro de 1-fenil etilo

AIBN: Azobisisobutylonitrilo

DCDPS: Dimetil 2,3-diciano-2,3-difenil succinato

RCCl₃: Tricloro alcanos

1-PECl: Cloruro de 1-fenil etilo

MBrP: Metil 2-bromo propionato

RSO₂Cl: R es un grupo aromático o alifático

p-TsCl: Cloruro de p-toluen sulfonio

MBPA: Metil-alfa-bromofenil acetato

2-EiBP: Etil-2-bromopropionato

2-EiBBr: Etil 2-bromo isobutirato

Ph₂CHCl: Cloruro de benzhidrilo

DEMBM: Dietil 2-metil-2-bromopropionato

MCIP: Metil 2-cloro propionato

ABIB: Alil 2-bromo isobutirato

ATCA: Alil tricloro acetamida

VBiB: 2 viniloxietil 2-bromo isobutirato

VTCA: 3 viniloxipropil tricloro acetamida

CuBr: Bromuro de cobre (I)

CuCl: Cloruro de cobre (I)

CuCl₂: Cloruro de cobre (II)FeCl₃: Cloruro de Hierro (III)RuCl₂: Cloruro de rutenio (II)

bpy: 2,2' bupiridina

dNbyp: 4,4'-di-(5-nonil)-2,2' bupiridina

dTbyp: 4,4'-di-tert butil-2,2' bupiridina

PPh₃: Trifenil fosfina

HMTETA: Hexametil trietilen tetramina

Me₆TREN: Tris [2-(dimetilamino)etil] aminaBA₆TREN: Tris [2-di(butil acrilato)amino etil] amina

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Tabla 1-2. Copolimerización en ATRP

Monómeros	Iniciador	Cat./Ligante	Copolímero	Arquitectura	Ref
BuA/St	1, 2-bis (2-bromopropionilo)etano	CuBr/PMDETA	P(BuA-co-St)	bloque	57
MA/St St/MMA St/MA	1-PECl 2-EiBBr 2-EiBBr	CuCl/bpy CuBr/bpy CuBr/bpy	P(MA-co-St) P(MMA-co-St) P(MA-co-St)	bloque gradiente gradiente	58
PSI/ PMA/ PMMA	hexakis(bromoetil) benceno	CuBr/bpy	P(St-co-MA-co-MMA)	estrella	
PNVP/ PSt-mm	Cloroacetato de vinilo	CuCl/dNbyp	P(NVP-co-St)	injertado	
PLac/ 2-OHEtMA		CuCl/dNbyp	P(MA-co-Lac)	injertado	59
PMMA-mm/ BuA	MBrP	CuBr/dNbyp	P(BuA-co-MMA)	injertado	
PE-mm/BuA	MBrP	CuBr/PMDETA	P(BuA-co-E)	injertado	
MMA/BuA	CCl ₄	(Ni(NCN'))	P(MMA-co-BuA)	bloque	60
PSt-mm/NVP	2-EiBBr	CuCl/bpy	P(NVP-co-St)	injertado	61
St	1-PEBr	CuBr/PMDETA	PSt-ml	macroiniciador	62
PSt-ml/tBA			P(St-co-tBA)	bloque	
P(E-co-GMA)	CIAA		PE-Cl-ml	macroiniciador	
P(E-co-GMA)	BiBA		PE-Br-ml	macroiniciador	
PE-Cl-ml/St		CuCl/dNbyp	P(E-co-St)	injertado	63
PE-Br-ml/ MMA		CuCl/dNbyp	P(E-co-MMA)	injertado	
BA/MMA	MBrP	CuCl/HMTETA CuBr/PMDETA	P(BA-co-MMA)	bloque bloque	64

Nomenclatura.

PSt: Poliestireno

PMA: Poliacrilato de metilo

PMMA: Polimetacrilato de metilo

PNVP: Poli(N-vinil pirrolidinona)

PSt-mm: Macromonómero de poliestireno

2-OHEtMA: 2-hidroxietil metacrilato

PMMA-mm: Macromonómero de polimetacrilato de metilo

PE-mm: Macromonómero de polietileno

PECl-ml: Macroiniciador de PE con grupos funcionales de Cl

PEBr-ml Macroiniciador de PE con grupos funcionales de Br

P(E-co-GMA): Poli(etileno-co-glicidilmetacrilato)

CCl₄: Tetra cloruro de carbono

PLac: Polilactona

NVP: N-vinil pirrolidinona

PSt-ml: Macroiniciador de poliestireno

tBA: tert-butil acrilato

CIAA: Ácido cloroacético

BiBA: Ácido 2-bromoisobutírico

PMDETA: Pentametil dietilén triamina

Ni(NCN'): [Ni(O,O'(CH₂NCH₂)₂C₆H₅)Br]

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Dentro del creciente interés en describir y entender los procesos de polimerización radicalica controlada, se encuentran la propuesta de modelos matemáticos y la simulación de éstos procesos; por lo tanto, la revisión de la Tabla 1-3 muestra las publicaciones más sobresalientes en este ámbito.

Tabla 1-3. Modelado de polimerización controlada.

Mecanismo	Método de solución	Autores	Referencia
ATRP (copolimerización)	solución analítica de la cinética.	Heuts, et.al. 1998	65
ATRP	momentos	Delgadillo-Velázquez, et.al. 2002	8
ATRP	momentos	Zhu 1999	66
NMP, ATRP	momentos	Zhu 1999	67
NMP, ATRP	momentos	Zhang, et.al. 2002	68
NMP, ATRP	Solución analítica para la pdi	Zhu, et.al. 1999	69
Iniferter	momentos	Kranjen, et.al. 2001	70
LRP	momentos	Yan, et.al. 1996	71
NMP, ATRP	momentos	Zhang, et.al. 2002	72
ATRP	Predici	Lutz, et.al. 2002	73
ATRP	Predici	Shipp, et.al. 2000	74
NMP	Predici	Greszta, et.al. 1996	75
ATRP	Predici	Greszta, et.al. 1996	76
Polimerización Catiónica	Predici	Puskas, et.al. 1999	77
NMP	solución numérica de todas la ecuaciones de balance	Jonson, et.al. 1990	78
RAFT	momentos	Zhang, et.al 2001	79
Iniferter	momentos	Vivaldo-Lima, et.al. 2002	11
RAFT	Predici	Barner-Kowollik, et.al. 2001	9
RAFT	Balances de población en variable discreta	Butté, et.al. 2001	80
NMP	momentos	Bonilla, et.al. 2002	10
NMP, ATRP	momentos	Butté, et.al. 1999	81
LRP	momentos	Chang, et.al. 1999	82
NMP	Monte Carlo	He, et.al. 2000	83

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPÍTULO 2. Método de Colocación Ortogonal.

El modelado de procesos de polimerización requiere el planteamiento de las ecuaciones de balance de las distintas especies químicas participantes; las especies poliméricas consideradas en este trabajo, radicales poliméricos, polímero durmiente e inactivo; podrán de esta manera, ser descritas por medio de un número "infinito" de ecuaciones diferenciales. Para resolver el sistema de ecuaciones resultante, existen muchas aproximaciones las cuales se caracterizan por la manera en que la longitud de cadena (ν) es considerada.

Una manera es considerar la longitud de cadena como variable continua y resolver el conjunto de ecuaciones integro-diferenciales⁸⁴⁻⁸⁸. Otros métodos trabajan directamente con la longitud de cadena como variable discreta, por ejemplo el método de momentos estadísticos, donde normalmente bajo cierta manipulación analítica de las ecuaciones se obtienen los momentos de la distribución. Existen otros métodos como son la función generadora y la transformada Z ⁸⁹; Pero frecuentemente se requiere la inversión numérica de la transformada⁹⁰.

Se ha reportado la solución del problema considerando una ecuación diferencial por cada reacción de propagación⁷⁸. Todas las ecuaciones resultantes se resolvieron para un tamaño máximo de cadena dado (hasta 10^8). Lo anterior trae consigo muchas ventajas ya que se preserva la naturaleza discreta del problema; no obstante, fue necesario emplear una supercomputadora (*Cyber 205*) debido al tiempo de cómputo generado y para almacenar la gran cantidad de datos.

Se han empleado técnicas probabilísticas para calcular la DPM como Monte Carlo⁹¹ o cadena de Markov^{92, 93}

Mediante una técnica que permite discretizar las ecuaciones para balance de poblaciones⁹⁴⁻⁹⁶, aplicada a la distribución de tamaños de partícula; se ha calculado la DPM completa en radicales libres⁹⁷; utilizando ésta técnica, el mismo grupo ha reportado la solución de la DPM completa para el proceso RAFT en miniemulsión^{80, 98}.

Este problema ya ha sido abordado también empleado métodos de residuos ponderados (WRM, por sus siglas en inglés) tanto para variable discreta⁹⁹⁻¹⁰² como para el caso de variable continua⁸⁶⁻⁸⁸. Uno de estos métodos, es el método de colocación ortogonal; el cual es la herramienta de trabajo en esta tesis.

El objetivo central de la tesis consiste en resolver la DTC completa para el proceso de homopolimerización radicalica viviente ATRP. Para lograr esto, primero, a la ecuación de balance de radicales poliméricos, se hizo la aproximación de la longitud de cadena (cuya naturaleza es discreta) a variable continua, con lo que se obtuvo un sistema de ecuaciones diferenciales parciales (EDP) en tiempo (t) y longitud de cadena (r). Posteriormente, se discretizó en r , mediante el método de colocación ortogonal. Por lo que las EDP se transformaron en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) en t y discretas en r . El procedimiento anterior se explica en el siguiente capítulo; en el presente desarrollo, se describe el fundamento matemático de los métodos de residuos ponderados y se ahonda en el método de colocación ortogonal.

2.1. Métodos de residuos ponderados.^{2,101, 103, 104}

En todos estos métodos se aproxima la solución exacta en un espacio de dimensión infinita por la solución numérica perteneciente a un subespacio de dimensión finita. La solución aproximada es una combinación lineal de funciones base del subespacio, por lo que puede considerarse como una proyección de la solución exacta en dicho subespacio. Por lo tanto, las funciones base deben ser linealmente independientes.

Para ejemplificar lo anterior, considerar el siguiente conjunto implícito de ecuaciones diferenciales

$$F[u, x] = 0 \quad 2-1$$

Con condiciones de frontera asociadas

$$B[u] = 0 \quad 2-2$$

La solución $u(x)$ está definida en un dominio S y pertenece a un espacio de Hilbert H definido por el producto interno

$$\langle f, g \rangle = \int_S f(x)g(x) dx \quad 2-3$$

Considérese también que en H existe el sistema de funciones base $\{\phi_j(x)\}_{j=0}^{\infty}$. La solución exacta se representa mediante la serie de Fourier

$$u(x) = \sum_{j=0}^{\infty} u_j \phi_j(x) \quad 2-4$$

Mientras que la solución aproximada, queda definida de la forma

$$\tilde{u}_N(x) = \sum_{j=0}^N b_j \phi_j(x) \quad 2-5$$

$\tilde{u}_N(x)$ es la proyección en el subespacio de dimensión $N+1$ generado por $N+1$ funciones base $\{\phi_j(x)\}_{j=0}^N$.

Sustituyendo $\tilde{u}_N(x)$ en la ecuación 2-1, se obtiene el residuo R

$$F[\tilde{u}, x] = R \quad 2-6$$

También se puede interpretar a R como el error de la solución aproximada. Para la solución exacta $R=0$, sin embargo, para la solución aproximada R no es idénticamente nulo. El criterio fundamental de los métodos de residuos ponderados es que se cumplan las condiciones de ortogonalidad

$$\langle R, w_j(x) \rangle = 0, \quad j=0, \dots, N \quad 2-7$$

Es decir, R es ortogonal a $N+1$ funciones peso, $w_j(x)$, o dicho de otra manera, se requiere que el valor medio del residuo ponderado $R \cdot w_j$ sea cero en el volumen S . Al sustituir la expansión 2-5, por medio del residual (2-6) en la condición 2-7, el sistema de $N+1$ ecuaciones algebraicas se resuelve para los coeficientes b_j , luego entonces se puede construir la aproximación 2-5. De acuerdo a la elección de la función peso w_j en la condición de ortogonalidad 2-7, se denomina el tipo de método de residuos ponderados¹⁰³.

2.1.1. Método de Colocación.

Cuando se escoge la función delta de Dirac (δ_j) como función peso, del criterio de ortogonalidad 2-7 se deduce que

$$R(x_j) = 0 \quad 2-8$$

La ecuación diferencial debe cumplirse en los puntos de colocación x_j

2.2. Colocación Ortogonal.

Las diferencias principales al usar este método con respecto al método de colocación de la sección 2.1.1. son: las funciones base son polinomios ortogonales, los puntos de colocación se toman como las raíces de dichos polinomios (por eso el nombre de colocación ortogonal) y las variables dependientes son los valores de la función evaluada en los puntos de colocación.

De acuerdo a lo anterior, como funciones base $\{\phi_j(x)\}_{j=0}^N$ en la aproximación 2-5, se seleccionan polinomios ortogonales, estos polinomios están asociados con una función peso W_N para satisfacer la condición¹⁰¹.

$$\langle W_i Q_i(x) Q_k(x) \rangle = \gamma_i \delta_{ik} \quad 2-9$$

Donde $Q_i(x)$ y $Q_k(x)$ son polinomios de grados i , k , respectivamente; y W_N es una función peso que depende de la variable x . En comparación con el método de colocación ortogonal, el método de *Galérkin* en variable discreta, utiliza la definición anterior de ortogonalidad de la ecuación 2-9 para establecer la aproximación

$$\tilde{u}_N(x) = W_N \sum_{j=0}^N b_j Q_j(x) \quad 2-10$$

Por lo pronto, sólo nos limitaremos en decir que para este método, es preferible que la función peso W_N se aproxime a la solución lo mejor posible, por lo que se necesita conocer *a priori* el sistema. Se sabe que cuando se trata de polimerización por radicales libres, la distribución se asemeja a la distribución de tipo *Schulz-Flory*¹⁷, los polinomios ortogonales asociados a esta distribución son los polinomios de Laguerre^{102, 105, 106}. En el Apéndice I se retomará esta idea para definir el algoritmo de PREDICI.

Para el método de colocación ortogonal, se puede considerar la ecuación 2-5 de la siguiente forma

$$y_N(x) = \sum_{i=1}^{N+1} b_i P_{i-1}(x) \quad 2-11$$

Donde las funciones base $P_m(x)$, que son polinomios de grado $i-1$ y orden $N+1$, están definidas por

$$P_N(x) = \sum_{i=0}^N (-1)^{N-i} \gamma_i x^i \quad ; \gamma_0 \equiv 1 \quad 2-12$$

Se puede demostrar que los polinomios definidos en la ecuación 2-12 satisfacen la siguiente condición de ortogonalidad⁶

$$\int_0^1 x^\beta (1-x)^\alpha P_j(x) P_l(x) dx = C_j \delta_{jl} \quad 2-13$$

$$\int_0^1 x^\beta (1-x)^\alpha P_j(x) P_N(x) dx = 0 \quad ; j = 0, 1, \dots, N-1 \quad 2-14$$

En este trabajo, se utilizaron $\alpha=1$ y $\beta=0$, con estos valores, los polinomios asociados en la ecuación 2-13 se denominan polinomios de *Jacobi* y cuyas raíces, x_1, \dots, x_N , son reales, diferentes entre sí y están definidas en el intervalo $[0, 1]$ ^{6, 104}.

Por otra parte, se puede aproximar la integral en la ecuación 2-13 o 2-14 mediante una fórmula de cuadratura

$$\int_0^1 W(x) F(x) dx \approx \sum_1^M w_j F(x_j) \quad j = 0, 1, \dots, M-1 \quad 2-15$$

Nótese que $W(x) = x^\alpha (1-x)^\beta$, $F(x)$ es un polinomio de grado $\leq 2M-1$ en x . Por otra parte, la cuadratura es exacta para una selección óptima de puntos x_1, \dots, x_M , que corresponden a las M raíces del polinomio de *Jacobi*, $P_M^{(\alpha, \beta)}(x)$ ^{6, 107, 108}; es decir, al escoger las raíces de $P_M^{(\alpha, \beta)}(x)$ como puntos de colocación para la cuadratura, se satisface la condición de ortogonalidad establecida por las ecuaciones 2-13 o 2-14.

La diferencia de usar polinomios ortogonales como funciones base es que en lugar de ortogonalizar el residuo de manera directa en los puntos de colocación, el polinomio $P_N^{(\alpha, \beta)}(x)$ se hace cero al evaluarlo en dichos puntos de colocación; es decir, para que la cuadratura en la ecuación 2-15 sea cero, el polinomio $F(x_j)$ debe estar evaluado en sus raíces (puntos de colocación).

En el desarrollo de este trabajo, se utilizó el polinomio $P_N^{(1,0)}(x)$ por que la solución es comparable con la obtenida utilizando el método de Galérkin (para $N=3$); ya que la serie en la ecuación 2-11 converge rápido con estos polinomios⁶.

Para facilitar la implementación del método de colocación en el algoritmo, es preferible que las ordenadas evaluadas en las N raíces (la función evaluada en esos puntos) se tomen como las variables independientes; en lugar de los coeficientes de la expansión.

Esto es una de las ventajas de usar el método de colocación ortogonal que se mencionaron a principios de esta sección.

2.2.1. Raíces de los polinomios de Jacobi.

La subrutina *JCOBI*[†] permite calcular las raíces de $P_N^{(\alpha, \beta)}(x)$; para esto, se sugiere representar al polinomio mediante la formula de recurrencia

$$p_N = [x - g_N(N, \alpha, \beta)]p_{N-1} - h_N(N, \alpha, \beta)p_{N-2} \quad 2-16$$

Con $p_0^{(\alpha, \beta)}(x) = 1$; los coeficientes h_N y g_N se determinan de la siguiente forma:

$$g_N = \begin{cases} \frac{\beta+1}{\alpha+\beta+2} & N=1 \\ \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\alpha^2 - \beta^2}{(2N + \alpha + \beta - 1)^2 - 1} \right] & N > 1 \end{cases} \quad 2-17$$

$$h_N = \begin{cases} 0 & N=1 \\ \frac{(\alpha+1)(\beta+1)}{(\alpha+\beta+2)^2(\alpha+\beta+3)} & N=2 \\ \frac{(N-1)(N+\alpha-1)(N+\beta-1)(N+\alpha+\beta-1)}{(2N+\alpha+\beta-1)(2N+\alpha+\beta-2)^2(2N+\alpha+\beta-3)} & N > 2 \end{cases} \quad 2-18$$

La primera raíz, x_1 se calcula con el método iterativo de *Newton* con $x_1^{(0)} = 0$

$$x_i^{(k+1)} = x_i^{(k)} - \frac{p_N}{p_N^{(k)}} \quad 2-19$$

$p^{(1)}[x_i']$ y $p[x_i']$ se obtienen usando la ecuación 2-16

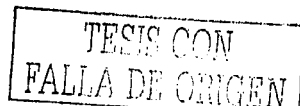
$$p_j = [x_i' - g_j(N, \alpha, \beta)]p_{j-1} - h_j(N, \alpha, \beta)p_{j-2} \quad 2-20$$

$$p_j^{(1)} = [x_i' - g_j(N, \alpha, \beta)]p_{j-1}^{(1)} - h_j(N, \alpha, \beta)p_{j-2}^{(1)} + p_{j-1} \quad j = 1, 2, \dots, N \quad 2-21$$

$p_0 = 1, p_0^{(1)} = 0$, y $p_{-1} = p_{-1}^{(1)}$ por arbitrariedad

Una vez determinada la primera raíz, el paso siguiente es calcular una por una las demás raíces, al reducir sucesivamente el orden del polinomio (*polynomial deflation*); esto con el fin de evitar que el proceso iterativo converja hacia una de las raíces anteriores.

[†] La descripción de la obtención de las raíces y el algoritmo de la subrutina *JCOBI*, se pueden consultar respectivamente, en las secciones 3.2 y 3.4.1 de la referencia [6]



$$G_{N-k}(x) = p_N(x) / \prod_{i=1}^k (x - x_i) \quad 2-22$$

Al manipular analíticamente G_{n-k} se obtiene

$$\frac{d[\ln G_{N-k}(x)]}{dx} = \frac{G_{N-k}'(x)}{G_{N-k}(x)} = \frac{p_N'(x)}{p_N(x)} - \sum_{i=1}^k \frac{1}{(x - x_i)} \quad 2-23$$

$$\delta(x) = \frac{G_{N-k}(x)}{G_{N-k}^{(0)}(x)} \quad 2-24$$

El esquema iterativo de Newton para calcular las siguientes $k+1$ raíces queda establecido de la siguiente manera:

$$x'_{k+1} = x_{k+1} - \delta[k_{k+1}^{-1}] \quad i=1,2,\dots \quad 2-25$$

2.2.2. Diferenciación de los polinomios de Jacobi.

Otra manera de representar la aproximación y_N es en términos de una expansión de la forma

$$y_N(x) = \sum_{i=1}^{N+1} y_i l_i(x) \quad 2-26$$

$$l_i(x) = \prod_{j=1}^{N+1} \frac{x - x_j}{x_i - x_j} \quad 2-27$$

$l_i(x)$ es el polinomio de interpolación de *Lagrange*, determinado por x_i abscisas; y_i es el valor de la función evaluado en la ordenada correspondiente, $i = 1, 2, \dots, N+1$

Para aplicar el método de colocación ortogonal en el modelo cinético, se necesita obtener la derivada de la solución evaluada en los puntos de colocación, es decir $(dy_N / dx)_{x=y_j}; j = 1, 2, \dots, N+1$

$$\left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=y_j} = \sum_{i=1}^{N+1} \left[\frac{dl_i(x)}{dx} \right]_{x=y_j} y_i \quad 2-28$$

La subrutina $DFOPR^{**}$ calcula la derivada del polinomio de Lagrange evaluada en los puntos de colocación, $l_i^{(1)}(x_j)$; $i = 1, 2, \dots, N+1$, $j = 1, 2, \dots, N+1$; para esto, hay que redefinir $l_i(x)$

$$l_i = \frac{p_{N+1}(x)}{(x-x_i)p_{N+1}^{(1)}(x_i)} \quad 2-29$$

Donde $p_{N+1}(x)$ es el polinomio de grado $N+1$ referido a los nodos x_j (*node polynomial*)

$$p_{N+1}(x) = \prod_{j=1}^{N+1} (x-x_j) \quad 2-30$$

Este polinomio se define mediante la siguiente relación de recurrencia; con $p_0(x) = 1$,

$$p_j(x) = (x-x_j)p_{j-1}(x) \quad j = 1, 2, \dots, N+1 \quad 2-31$$

Diferenciando dos veces la ecuación 2-31, con $p_0^{(1)}(x) = p_0^{(2)} = 0$, se obtienen las siguientes expresiones:

$$p_j^{(1)}(x) = (x-x_j)p_{j-1}^{(1)}(x) + p_{j-1}(x) \quad 2-32$$

$$p_j^{(2)}(x) = (x-x_j)p_{j-1}^{(2)}(x) + 2p_{j-1}^{(1)}(x) \quad 2-33$$

Al evaluar en x_i , $p_j(x_i)$ vale cero para $j \geq 1$, por lo tanto, las ecuaciones 2-32 y 2-33 se reducen a

$$p_j^{(1)}(x_i) = (x_i-x_j)p_{j-1}^{(1)}(x_i) \quad 2-34$$

$$p_j^{(2)}(x_i) = (x_i-x_j)p_{j-1}^{(2)}(x_i) + 2p_{j-1}^{(1)}(x_i) \quad 2-35$$

Con $j = 2, 3, \dots, i-1, i+1, \dots, N+1$ y $p_1^{(1)}(x_i) = 1, p_1^{(2)}(x_i) = 0$.

El procedimiento para obtener $l_i^{(1)}(x_j)$ es a partir de la ecuación 2-29, la cual se reordena para obtener la ecuación 2-36 y posteriormente se deriva con respecto a x

$$\frac{p_{N+1}(x)}{p_{N+1}^{(1)}(x_i)} = (x-x_i)l_i(x) \quad 2-36$$

** En la secciones 3.3 y 3.4.3 de la referencia [6] se describen los fundamentos para la obtención de las derivadas. $l_i^{(1)}(x_j)$; así como el algoritmo de $DFOPR$

$$\frac{p_{N+1}^{(1)}(x)}{p_{N+1}^{(1)}(x_i)} = (x - x_i) l_i^{(1)}(x) + l_i(x) \quad 2-37$$

$$\frac{p_{N+1}^{(2)}(x)}{p_{N+1}^{(2)}(x_i)} = (x - x_i) l_i^{(2)}(x) + 2l_i^{(1)}(x) \quad 2-38$$

La ecuación 2-38 se evalúa en $x=x_i$ para obtener $l_i^{(1)}(x_i)$

$$l_i^{(1)}(x_i) = \frac{1}{2} \frac{p_{N+1}^{(2)}(x_i)}{p_{N+1}^{(1)}(x_i)} \quad 2-39$$

Para calcular $l_i^{(1)}(x_j)$, la ecuación 2-37 se evalúa en $x = x_j \neq x_i$,

$$l_i^{(1)}(x_j) = \frac{1}{(x_j - x_i)} \frac{p_{N+1}^{(1)}(x_j)}{p_{N+1}^{(1)}(x_i)} \quad 2-40$$

$l_i^{(1)}(x_j) = 0$ de acuerdo a la definición del polinomio de Lagrange (ecuación 2-27)

Por último, el vector derivada de la ecuación 2-28

$$y^{(1)} = \left[\left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=x_1}, \left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=x_2}, \dots, \left(\frac{dy}{dx} \right)_{x=x_N} \right] \quad 2-41$$

Se expresa de la siguiente forma

$$\frac{d}{d} (y) = Ay \quad 2-42$$

Donde $A_j = l_i^{(1)}(x_j)$

2.2.3. Polinomio de interpolación de Lagrange.

Se cuenta con NT raíces y sus respectivas ordenadas, entonces para conocer los valores de la función en un punto deseado, $x=x_A$, se utiliza la ecuación 2-26 y el polinomio de interpolación (ecuación 2-27) evaluado en x_A ,

$$y(x_A) = \sum_{i=1}^{NT} l_i(x_A) y_i \quad 2-43$$

$$l_i(x_A) = \frac{p_{NT}(x_A)}{(x_A - x_i) p_{NT}^{(1)}(x_i)} \quad 2-44$$

Los puntos de interpolación, x_i y $p_{NT}^{(1)}(x_i)$ se obtienen de las subrutinas *JCOBI* y *DFOPR*. Por lo que la expresión 2-44 es evaluada en la subrutina *INTRP* ⁶.

Para implementar el método de colocación ortogonal en el sistema de homopolimerización radicalica viviente tipo ATRP, las ecuaciones aquí mostradas se utilizarán en el siguiente capítulo.

2.2.4. Antecedentes del método de colocación ortogonal en la Ingeniería Química.

El método de colocación ortogonal usando polinomios globales, ha sido empleado para resolver modelos que surgen en diferentes procesos de la ingeniería química como son: reacción química con difusión^{107, 108}; procesos de separación, como absorción por etapas¹⁰⁹, columnas de platos^{110, 111}, o columnas de separación empacadas¹¹². Para el caso de una homopolimerización por radicales libres en un reactor continuo (CSTR)⁹⁹, se ha aplicado el método de colocación ortogonal, para el cálculo de la DPM, tratando a la longitud de cadena directamente como variable discreta. En dicho trabajo se modeló un sistema simple, es decir, únicamente se consideraron las reacciones de iniciación, propagación y terminación^{86, 87}. También se ha obtenido la DPM completa para un proceso convencional en emulsión¹¹³, con el método de colocación ortogonal, empleando una técnica que actualiza la función peso¹¹⁴. Recientemente, utilizando el método de *Galärkin* en elementos finitos, en un proceso con ramificación y propagación de dobles enlaces terminales, se obtuvo la DPM¹¹⁵. De igual forma se ha reportado la DPM, para un proceso con ramificación, pero utilizando PREDICI¹¹⁶

Las técnicas de elemento finito en malla fija se aplicaron por vez primera para calcular la DPM en un proceso de radicales libres⁸⁵; sin embargo, para lograr distribuir el error de aproximación en la solución, se han desarrollado técnicas de elemento finito de malla adaptable con refinamiento, las cuales son útiles para resolver problemas en zonas donde la solución es más importante, o donde esta tenga gradientes marcados⁸⁸. De hecho, el algoritmo de PREDICI ocupa el esquema de *Galärkin* en elementos finitos con refinamiento de malla y orden de aproximación en cada elemento de la malla – se recomienda revisar el Apéndice 1 para este punto – por lo que puede obtenerse la DPM completa para una gama amplia de procesos.

Aunque ya no está en los alcances de este trabajo, consideramos que es oportuno mencionar que se han desarrollado técnicas de colocación ortogonal en elementos finitos¹¹⁷. En problemas de polimerización, dichas técnicas se han empleado para resolver la ecuación

de balance de población en la copolimerización convencional de acetato de vinilo con acrilato de butilo¹¹⁸. La aplicación de estas técnicas para resolver la DPM en sistemas de polimerización radicalica controlada, es un problema aún abierto a la investigación.

Solo por citar algunos ejemplos, existen aplicaciones de esta técnica en áreas de la ingeniería química como columnas empacadas¹¹⁹, o columnas de absorción¹²⁰⁻¹²². También se ha aplicado a modelos de reactores batch y tubulares¹²³⁻¹²⁵; o incluso en modelos de bioreactores en procesos de lodos activados¹²⁶.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 3. Modelo Cinético.

Se ha definido en los capítulos anteriores el sistema que es el objeto de estudio de este trabajo: homopolimerización radicalica controlada con mecanismo ATRP. Retomando un poco lo mencionado en el capítulo primero, los métodos de polimerización radicalica controlada han sido estudiados desde casi una década^{3, 21}, los polímeros sintetizados por esta vía, tienen entre sus características más destacadas: estructura controlada y *pdi* entre 1 y 1.5^{2, 4}. La polimerización radicalica controlada tiene además la ventaja sobre la polimerización aniónica de que las síntesis son más económicas para la primera^{13, 127}, ya que para la segunda, los reactivos deben tener un alto grado de pureza, se debe evitar la presencia de moléculas de agua o impurezas en el medio de reacción, por lo que las características del producto, dependen en gran medida del disolvente empleado¹⁸. En algunos casos, se requiere mantener la reacción a baja temperatura^{1, 12}.

Es vasto aún el campo de estudio para los procesos de polimerización radicalica controlada, porque el desarrollo de polímeros de especialidad destaca entre las tendencias en la ciencia y tecnología de materiales. Dichos procesos ofrecen la posibilidad de "controlar" la estructura de los materiales. Por consiguiente, el propósito de la tesis es contribuir al entendimiento del proceso de polimerización radicalica viviente, con mecanismo tipo ATRP. Lo anterior se llevará a cabo, por una parte, mediante el desarrollo de un modelo matemático que calcule una aproximación de la distribución de pesos moleculares, y que será el objeto del presente apartado; y por otro lado, por comparación de los resultados del modelo con los obtenidos en el simulador comercial PREDICI, el cual, como se ha mencionado con anterioridad, puede calcular la DPM para casi cualquier mecanismo de reacción.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.1. Desarrollo del modelo cinético.

El mecanismo de iniciación está definido de acuerdo al esquema de la figura 1-8 (apartado 1.2.6.) En la figura 3-1, se representa el esquema planteado anteriormente para el proceso ATRP⁶⁶. La molécula del alqueno M se adiciona al radical primario, R^\bullet , para formar el radical polimérico, P_1^\bullet . La reacción de propagación consta de la adición de monómero a un radical polimérico de tamaño i (P_i^\bullet). Las reacciones de desactivación (formación de P_iX) y activación (regeneración de P_i^\bullet), están presentes en la reacción, así como también las reacciones de terminación y transferencia, donde la cadena inactiva de tamaño i -ésimo se denomina como D_i .

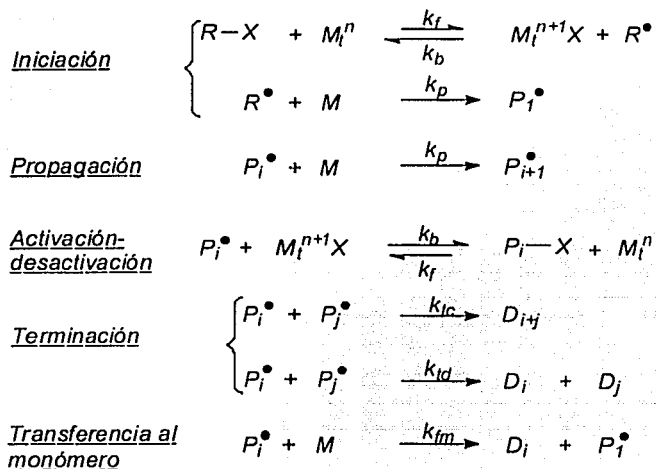


Figura 3-1. Esquema de polimerización ATRP

En este trabajo, se simularán los procesos ATRP para acrilato de metilo en masa a 90°C^{42} y metacrilato de metilo en solución a 90°C^{44} . Se ha visto que para estos monómeros, el mecanismo de terminación por desproporción es el dominante, en lugar de la terminación por combinación¹²⁸; por lo tanto, podemos asumir que el mecanismo de terminación a esta temperatura es únicamente por desproporción, lo cual simplifica el modelo.

El balance para las diferentes especies que participan en la reacción queda definido de la siguiente manera:

Radicales poliméricos P_i^*

$$\frac{d[P_1^*]}{dt} = k_p[M[R^*] - k_b[P_1^*][XC] + k_f[P_1X][C] - k_p[P_1^*]M] - k_{fm}[P_1^*][M] - k_{id}[P_1^*]\sum_{j=1}^{\infty}[P_j^*] \quad i=1 \quad 3-1$$

$$\frac{d[P_i^*]}{dt} = -k_p[M][P_i^* - [P_{i-1}^*]] + k_f[P_iX][C] - k_b[P_i^*][XC] - k_{fm}[M][P_i^*] - k_{id}[P_i^*]\sum_{j=0}^{\infty}[P_j^*] \quad i \geq 2 \quad 3-2$$

Cadenas durmientes P_iX

$$\frac{d[P_iX]}{dt} = k_b[P_i^*][XC] - k_f[P_iX][C] \quad i \geq 1 \quad 3-3$$

Monómero M

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M]\sum_{j=0}^{\infty}[P_j^*] - k_{fm}[M]\sum_{j=0}^{\infty}[P_j^*] \quad 3-4$$

Iniciador RX

$$\frac{d[RX]}{dt} = k_b[R^*][XC] - k_f[RX][C] \quad 3-5$$

Catalizador C/XC^\dagger

$$\frac{d[C]}{dt} = k_b[XC]\sum_{j=0}^{\infty}[P_j^*] - k_f[C]\sum_{j=0}^{\infty}[P_jX] \quad 3-6$$

$$\frac{d[XC]}{dt} = k_f[C]\sum_{j=0}^{\infty}[P_jX] - k_b[XC]\sum_{j=0}^{\infty}[P_j^*] \quad 3-7$$

Radical primario R^*

$$\frac{d[R^*]}{dt} = k_f[RX][C] - k_p[R^*][M] - k_b[R^*][XC] - k_{id}[R^*]\sum_{j=0}^{\infty}[P_j^*] - k_{fm}[R^*][M] \quad 3-8$$

Polímero inactivo por desproporción y transferencia al monómero D_i

[†] M_i^n / M_i^{n+1} , respectivamente. Figura 3-1.

$$\frac{d[D_i]}{dt} = k_{id} [P^*_i] \sum_{j=0}^{\infty} [P^*_j] + k_{jm} [P^*_i] [M] \quad i \geq 1 \quad 3-9$$

Las ecuaciones anteriores están sujetas a las condiciones iniciales siguientes:

$$\begin{aligned} t &= 0; \\ [P^*_i] &= [P_i X] = [D_i] = 0; \quad i \geq 1 \\ [XC] &= [R^*] = 0 \\ [C] &= [C]_0; [RX] = [RX]_0; [M] = [M]_0 \end{aligned} \quad 3-11$$

Las series de sumas en las ecuaciones 3-1, 3-2, 3-4, 3-6, 3-7, 3-8 y 3-9, pueden simplificarse si se emplea en la definición del operador de momentos (ecuación 3-12), el momento cero ($k=0$).

$$[M_k] \equiv \sum_{i=1}^{\infty} i^k, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad 3-12$$

Las concentraciones totales de radicales poliméricos, polímero durmiente y polímero inactivo, quedan definidas de acuerdo a la ecuación 3-12; por el momento cero ($k=0$) en las siguientes ecuaciones:

$$[RQ_0^*] = \sum_{i=0}^{\infty} [P_i^*] \quad 3-13a$$

$$[RQ_0 X] = \sum_{i=0}^{\infty} [P_i X] \quad 3-13b$$

$$[S_0] = \sum_{j=0}^{\infty} [D_j] \quad 3-13c$$

El balance respectivo para los momentos está dado por las siguientes expresiones:

$$\frac{d[RQ_0^*]}{dt} = k_f [C][RQ_0 X] - k_b [XC][RQ_0^*] - k_{jm} [M][RQ_0^*] - k_{id} [RQ_0^*]^2 \quad 3-14$$

$$\frac{d[RQ_0 X]}{dt} = k_b [XC][RQ_0^*] - k_f [C][RQ_0 X] \quad 3-15$$

$$\frac{d[S_0]}{dt} = k_{id} [RQ_0^*]^2 + k_{jm} [M][RQ_0^*] \quad 3-16$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2. Dependencia difusional de las reacciones en ATRP

A medida que transcurre la reacción, las cadenas presentes en el sistema no pueden encontrarse con la misma facilidad para reaccionar, es decir, existen restricciones difusionales; que para las reacciones de terminación, se conocen como efecto *Trommsdorff* o *efecto gel*, y para el caso de la reacción de propagación se les denomina como *efecto vítreo*.

Para estudiar las restricciones difusionales en este trabajo, se partió de un modelo semi-empírico, basado en la teoría de volumen libre de equilibrio, que describe el efecto de autoaceleración en polimerización por radicales libres para la reacción de terminación y el efecto vítreo para la reacción de propagación^{8, 129}. A continuación se hará una descripción de los resultados de aquel modelo que se utilizarán posteriormente en este trabajo.

Primero, se considera que antes de que dos moléculas reaccionen, éstas tienen que difundirse a través del medio para encontrarse; al estar juntas pueden ocurrir dos eventos: que reaccionen, como ya se mencionó; o que se aparten. Si la cinética de acercamiento y alejamiento de las moléculas está en equilibrio, la constante cinética "efectiva" de reacción, k_{ef} , adopta la siguiente forma

$$k_{ef} = k_{quim} \frac{k_{dif}^a}{k_{dif}^s} \quad 3-17$$

Donde k_{quim} corresponde a la constante química, k_{dif}^a y k_{dif}^s , son respectivamente, las constantes de los procesos difusivos de acercamiento y separación entre moléculas. La ecuación 3-17 corresponde a una forma de representar a la constante efectiva de reacción denominada como "en serie", o dicho de otra manera, para que la reacción ocurra, tanto la difusión como la reacción química de las dos moléculas deben ocurrir. La contraparte sería la estructura "en paralelo" v.gr. ecuación 3-18; aunque es usada ampliamente, en este trabajo, no se hará.

$$\frac{1}{k_{ef}} = \frac{1}{k_{quim}} + \frac{1}{k_{dif}} \quad 3-18$$

Retomando la ecuación 3-17, el factor difusivo se representó de acuerdo a la ecuación 3-33 en función de la fracción de volumen libre V_f , del parámetro de volumen libre, β , y de las energías de activación de aproximación, E_a , y separación, E_s . Del

análisis de esta expresión, se hicieron las siguientes consideraciones: en primer lugar, la energía de activación de acercamiento es la misma que de separación; esto es, $E_a = E_s$. En segundo lugar, el parámetro de volumen libre, $\beta = \beta_a - \beta_s$, que está asociado con el espacio mínimo requerido por la molécula para desplazarse de una posición de equilibrio a otra con respecto a otras moléculas, toma en cuenta que las moléculas tienen disponible el mismo volumen libre $V_{fa} = V_{fs}$. El volumen libre inicial V_{f0} , es la fracción de volumen libre al tiempo cero; es decir, al inicio de la reacción.

$$\frac{k_{df}^a}{k_{df}^s} = \exp\left(\frac{E_a - E_s}{RT}\right) \exp\left[-\left(\frac{\beta_a}{V_{fa}} - \frac{\beta_s}{V_{fs}}\right)\right] = \exp\left[-\beta\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}}\right)\right] \quad 3-19$$

Al tomar en cuenta estas observaciones, la constante efectiva para la reacción de propagación, donde participan una molécula grande, un radical polimérico, y una molécula de monómero; tiene la forma,

$$k_p = k_p^0 \exp\left[-\beta_p\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}}\right)\right] \quad 3-20$$

Finalmente, para la reacción de terminación bimolecular, $k_t(n, m)$ (donde n y m son las longitudes de las moléculas participantes), se incorporó el tamaño de cadena en la constante cinética correspondiente mediante valores promedio de $k_t(n, m)$; el promedio en número, k_{tn} , se empleó para calcular la conversión y los momentos cero y uno de las especies poliméricas, ya que de estos momentos es donde se obtiene el tamaño de cadena en número promedio (\bar{r}_n); para calcular el momento dos, que sirve para obtener el tamaño de cadena en peso promedio (\bar{r}_w) se utilizó k_{tw} . Las expresiones para k_{tn} y k_{tw} que se obtuvieron son:

$$k_{tdn} = k_{td}^0 \exp\left[-\beta_t\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}}\right)\right] + k_{tp} \quad 3-21$$

$$k_{tdw} = k_{tdn} \left(\frac{\bar{r}_n}{\bar{r}_w}\right)^{x/2} + k_{tp} \quad 3-22$$

Donde x corresponde a la conversión.

El primer término de las ecuaciones 3-21 y 3-22 es el mecanismo de terminación "traslacional", que propiamente es el que domina; el segundo término representa la terminación residual, o terminación por propagación-difusión, es decir, por restricciones difusionales, en la reacción se llega a un momento en que las cadenas poliméricas prácticamente no pueden moverse para encontrarse y reaccionar, entonces para que dos extremos lejanos se encuentren, tienen que incrementar su tamaño adicionándose moléculas de monómero, por lo tanto se considera que este mecanismo es proporcional a la frecuencia de adición de monómero, $k_p[M]$, si z es la constante de proporcionalidad, la constante de terminación residual, se puede expresar de acuerdo a la siguiente ecuación

$$k_{tr} = zk_p[M] \quad 3-23$$

Anteriormente, se ha modelado el proceso ATRP incluyendo efectos difusionales, con la teoría de volumen libre antes mencionada, en las reacciones de activación-desactivación, y transferencia al monómero^{7, 8}. En las reacciones anteriores participan una molécula grande (radical polimérico o polímero durmiente) y una molécula pequeña (C , XC , o M , según la reacción que se trate), en ese sentido dichas reacciones son análogas a la reacción de propagación; por lo que se propuso que la forma de las constantes efectivas adopte la forma de la ecuación 3-20.

La constante cinética efectiva para la reacción de activación de una cadena durmiente es,

$$k_f = k_f^0 \exp \left[-\beta_f \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad 3-24$$

Para la constante correspondiente a la reacción de desactivación del radical polimérico se tiene,

$$k_h = k_h^0 \exp \left[-\beta_h \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad 3-25$$

En el caso de transferencia al monómero la constante esta dada por la siguiente expresión

$$k_{fm} = k_{fm}^0 \exp \left[-\beta_{fm} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad 3-26$$

En las ecuaciones 3-34, 2-35, 3-38, 3-39 y 3-40, los valores de $k_{p0}, k_{i0}, k_{h0}, k_{f0}$ y k_{fm0} corresponden al factor del proceso químico, mencionado en la ecuación 3-17; los parámetros de volumen libre, $\beta_p, \beta_i, \beta_h, \beta_f$ y β_{fm} , son diferentes entre sí, ya que caracterizan la dependencia difusional de cada reacción en particular⁷. Finalmente, al emplear la ecuación 3-27 para calcular la fracción de volumen libre, V_f , implica que el volumen libre está en equilibrio en todo momento de la reacción.

$$V_f = \sum_{i=1}^{n_{\text{componentes}}} [0.025 + \alpha_i (T - T_{gi})] \frac{V_i}{V_t} \quad 3-27$$

En la ecuación 3-27, el subíndice i denota a cada componente del sistema (monómero, polímero, o disolvente, si lo hay); T_{gi} es la temperatura de transición vítrea, α_i es el coeficiente de expansión y V_i es el volumen; V_t es el volumen total del sistema.

3.3. Implementación del método de colocación ortogonal.

Antes de aplicar el método de colocación ortogonal al modelo que se desarrolló en la sección 3.1., se le hicieron las siguientes modificaciones:

Las definiciones de 3-13a, 3-13b y 3-13c, se sustituyeron en las ecuaciones de balance (3-1.3-2, 3-4, 3-6, 3-7, 3-8 y 3-19); además, para evitar problemas de rigidez en el modelo, se propusieron los siguientes cambios de variable

$$n_i^* = \frac{[P_i^*]}{[RX]_0}; n_i = \frac{[P_i X]}{[RX]_0}; n_{id} = \frac{[Di]}{[RX]_0} \quad i \geq 1$$

$$\varphi = \frac{[RX]}{[RX]_0}; \varphi^* = \frac{[R^*]}{[RX]_0}$$

Por lo que las ecuaciones 3-1 a 3-9 se expresaron de la siguiente forma,

$$\begin{aligned} \frac{dn_i^*}{dt} = & k_p \varphi^* [M] - k_h n_i^* [XC] - k_p n_i^* [M] + k_f n_i [C] \\ & - k_{fm} n_i^* [M] - k_{id} n_i^* [RQ_0^*] \quad i = 1 \end{aligned} \quad 3-28$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_i^*}{dt} = & -k_p [M] (n_i^* - n_{i-1}^*) + k_f n_i [C] - k_h n_i^* [XC] - k_{fm} n_i^* [M] \\ & - k_{id} n_i^* [RQ_0^*] \quad i \geq 2 \end{aligned} \quad 3-29$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\frac{dn_i}{dt} = k_h n_i [XC] - k_f n_i [C] \quad i=1,2,\dots,NT \quad 3-30$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p [M][RQ_0^*] - k_{fm} [M][RQ_0^*] \quad 3-31$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = k_h \varphi^* [XC] - k_f \varphi [C] \quad 3-32$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_h [XC][RQ_0^*] - k_f [C][RQ_0^* X] \quad 3-33$$

$$\frac{d[XC]}{dt} = k_f [C][RQ_0^* X] - k_h [XC][RQ_0^*] \quad 3-34$$

$$\frac{d\varphi^*}{dt} = k_f \varphi [C] - k_p \varphi^* [M] - k_h \varphi^* [XC] - k_{td} \varphi^* [RQ_0^*] - k_{fm} \varphi^* [M] \quad 3-35$$

$$\frac{dn_{i,jd}}{dt} = k_{td} n_i^* [RQ_0^*] + k_{fm} n_i^* [M] \quad i=1,2,\dots,NT \quad 3-36$$

Las condiciones iniciales (ecuación 3-11) con estos cambios de variable quedaron de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} t &= 0; \\ n^*_{i,j} &= n_{i,jd} = 0 \quad i \geq 1; \\ \varphi^* &= 0, \varphi = 1; \end{aligned} \quad 3-37$$

Posteriormente, la diferencia finita de n^* en la ecuación 3-29 se aproximó a variable continua (CVA, por sus siglas en inglés); para esto, se utilizó la serie de Taylor,

$$n^*_{i,j} = n^*_{i-1,j} + \frac{\partial n^*}{\partial r} \Delta r + \frac{\partial^2 n^*}{\partial r^2} \Delta r^2 + O(\Delta r)^m \quad 3-38$$

Al truncarla en el término cuadrático se obtuvo la aproximación de la derivada parcial de n^* con respecto al tamaño de cadena r ,

$$\frac{n^*_{i-1,j} - n^*_{i,j}}{\Delta r} = - \frac{\partial n^*}{\partial r} \quad 3-39$$

Donde $\Delta r = 1$.

Al sustituir 3-39 en la ecuación 3-29, resultó una ecuación diferencial parcial de tipo parabólico para la especie i .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\frac{\partial n_i^*}{\partial t} = k_p \frac{\partial n_i^*}{\partial r} [M] + k_f n_i [C] - k_s n_i^* [XC] - k_{fm} n_i^* [M] - k_{id} n_i^* [RQ_0^*] \quad i \geq 2 \quad 3-40$$

Cuya condición de frontera es el balance para los radicales de tamaño unitario, (ecuación 3-17),

$$\frac{dn_1^*}{dt} = k_p \varphi^* [M] - k_s n_1^* [XC] - k_p n_1^* [M] + k_f n_1 [C] - k_{fm} n_1^* [M] - k_{id} n_1^* [RQ_0^*]; \quad \text{en } r=1 \quad 3-41$$

El método de colocación ortogonal descrito en el capítulo segundo; requiere que el polinomio de Jacobi esté definido en el intervalo [0 1], por lo tanto es conveniente definir la variable ρ en términos de r

$$\rho = \frac{r-1}{r_{\max}-1}; \quad 0 \leq \rho \leq 1; 1 \leq r \leq r_{\max} \quad 3-42$$

Donde r_{\max} es el tamaño máximo de cadena, y es el límite superior de r ; mientras que $r=1$, corresponde al límite inferior y se refiere a cadenas poliméricas de tamaño uno.

La derivada $\partial n_i^* / \partial \rho$ se obtiene por regla de la cadena

$$\frac{\partial n_i^*}{\partial r} = \frac{\partial n_i^*}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial r} = \frac{1}{(r_{\max}-1)} \frac{\partial n_i^*}{\partial \rho} \quad 3-43$$

Con la definición de la ecuación 3-43, al sustituir en la ecuación 3-29 resulta la expresión siguiente

$$\frac{\partial n_i^*}{\partial t} = \frac{k_p [M]}{(r_{\max}-1)} \frac{\partial n_i^*}{\partial \rho} + k_f n_i [C] - k_s n_i^* [XC] - k_{fm} n_i^* [M] - k_{id} n_i^* [RQ_0^*] \quad i \geq 2 \quad 3-44$$

La derivada parcial, $\partial n_i^* / \partial \rho$, se aproxima de acuerdo al método de colocación ortogonal (ecuación 2-28)

$$\frac{\partial n_i^*}{\partial \rho} = \sum_{j=1}^{NT} \left[\frac{\partial l_j(\rho_i)}{\partial \rho} \right] n_j^* \quad 3-45$$

La aproximación de la ecuación 3-45 se sustituyó en la ecuación 3-44 y se obtuvo:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\frac{\partial n_i^*(\rho, t)}{\partial t} = \frac{k_p[M]}{(r_{\max} - 1)} \left(\sum_{j=1}^{NT} \left[\frac{\partial I_j(\rho_i)}{\partial \rho} n_j^* \right] \right) + k_f n_i [C] - k_b n_i^* [XC] - k_{fm} n_i^* [M] - k_{id} n_i^* [RQ_0^*] \quad 2 \leq i \leq NT \quad 3-47$$

La derivada anterior puede expresarse de acuerdo a la definición 2-42,

$$\frac{d(\mathbf{n})}{d\rho} = \mathbf{A} \mathbf{n} \quad 3-46$$

Donde $A_{ij} = I_j^{(i)}(\rho)$. La forma final de la ecuación 3-47 al aplicar el método de colocación ortogonal es,

$$\frac{dn_i^*(\rho, t)}{dt} = \frac{k_p[M]}{(r_{\max} - 1)} \left(\sum_{j=1}^{NT} [A_{ij} n_j^*] \right) + k_f n_i [C] - k_b n_i^* [XC] - k_{fm} n_i^* [M] - k_{id} n_i^* [RQ_0^*] \quad 2 \leq i \leq NT \quad 3-48$$

Los puntos de colocación, ρ_i , y los pesos, A_{ij} , se obtuvieron con las subrutinas *JCOB*⁶, y *DFOPR*⁶.

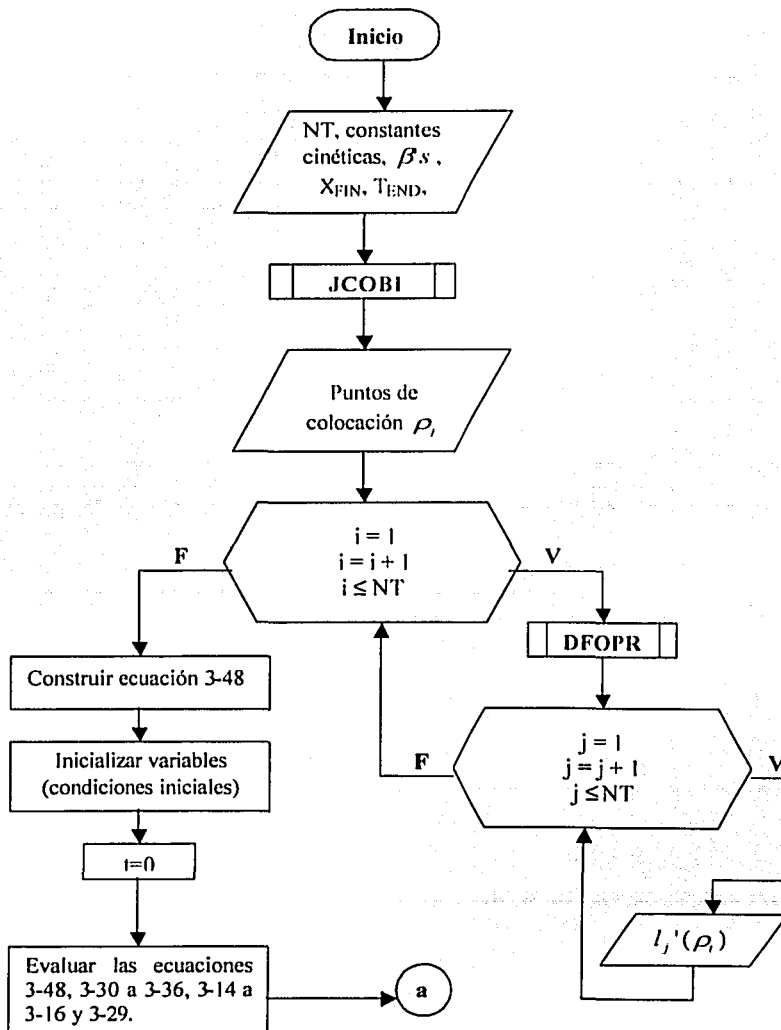
El conjunto de ecuaciones diferenciales parciales en ρ y en t , ecuación 3-44, se redujo a ecuaciones diferenciales ordinarias en t (ecuación 3-48), en donde las variables dependientes, n_i^* , son las ordenadas correspondientes a los puntos de colocación ρ_i . De igual forma, en las ecuaciones 3-30 y 3-36; n_i y n_{id} , corresponden a la solución evaluada en los puntos de colocación, donde $i=1, \dots, NT$. Para representar la solución en otros puntos del dominio ρ y tener más información de la DPM, se empleó el polinomio de interpolación de Lagrange, utilizando la ecuación 2-43 y la subrutina *INTRP*.

El conjunto de ecuaciones está constituido por el sistema de EDO 3-30, 3-31, 3-32, 3-33, 3-34, 3-35, 3-36 y 3-48 (con NT puntos de colocación), 3-14 a 3-16; y por las ecuaciones algebraicas no lineales, 3-20 a 3-27. La solución se obtuvo mediante una subrutina de integración codificada en FORTRAN '95 conocida como *DASSL*^{130, 131}, la cual resuelve sistemas implícitos de ecuaciones diferenciales-algebraicas partiendo del esquema de diferencias finitas hacia atrás.

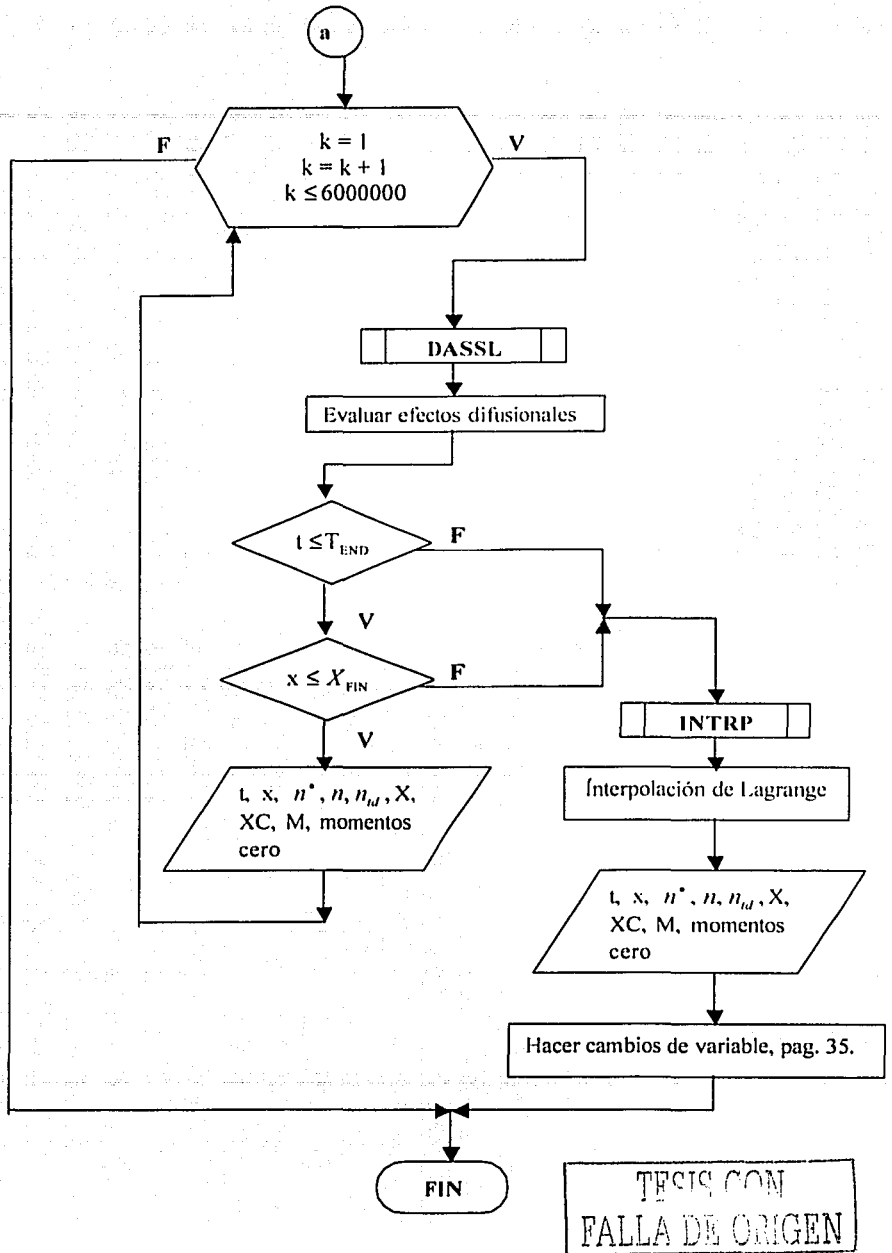
Para calcular la constante efectiva de la terminación bimolecular, no se utilizó la ecuación constante promedio en peso k_{nv} (ecuación 3-22) porque el modelo no depende del momento uno ni del momento dos de la distribución, al contrario, únicamente aparece el

momento cero de la distribuciones de polímero durmiente ($[RQ_0 X]$), radicales poliméricos ($[RQ_0^*]$) y polímero inactivo ($[S_0]$); por lo que la constante efectiva empleada fue k_{tr} , que es el promedio en número de la constante de reacción por terminación.

El funcionamiento del programa se explica en el siguiente algoritmo:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

CAPITULO 4.

Análisis de resultados para el proceso ATRP.

En el presente capítulo se hace un análisis de sensibilidad paramétrica utilizando el simulador PREDICI[†]. Posteriormente se muestra la evolución de la DTC con la conversión para el proceso ATRP, se discuten las características principales que el proceso debe reunir para ser considerado como polimerización controlada, y se estudia la influencia que los efectos difusionales tienen sobre la DTC.

Por último, con el modelo^{††} se presenta el cálculo de la DTC para los procesos ATRP mencionados con anterioridad, a fin de evaluar los alcances del método de colocación ortogonal global; para esto, se compara la evolución de las distribuciones calculadas con el modelo y con PREDICI a diferentes valores de conversión, y de acuerdo a los resultados, se determinará hasta qué punto es conveniente utilizar dicho método.

4.1. Aspectos cinéticos.

Los procesos ATRP que se estudiaron en este capítulo fueron: metacrilato de metilo en solución y acrilato de metilo en masa; con las especies poliméricas presentes (radicales poliméricos, P , polímero durmiente, PX , y polímero muerto, D). En el análisis de sensibilidad paramétrica se muestra cómo afectan a la forma de la distribución completa de tamaños de cadena (DTC) la reacción de propagación, las reacciones de intercambio, y la relación de catalizador/iniciador. El estudio de la evolución de las DTC a diferentes conversiones de monómero (X) se llevó a cabo para tres diferentes situaciones: *i*) Polimerización radicalica controlada "ideal" (sólo propagación y activación-desactivación); *ii*) Polimerización radicalica controlada no ideal (propagación, activación-desactivación y

[†] De aquí en adelante, los términos *Predici* y *simulador*, se utilizarán indistintamente para hacer referencia al paquete de simulación PREDICI®.

^{††} Al modelo cinético desarrollado en el capítulo 3, el cual se resolvió por colocación ortogonal global, se le denominará simplemente como "modelo".

terminación por combinación); y *iii*) Polimerización radicalica controlada no ideal con efectos difusionales.

4.1.1. Análisis de sensibilidad de la DTC.

Para observar cómo afectan la forma de la DTC las variables inherentes al proceso ATRP, se realizó un análisis de sensibilidad paramétrica, mediante el uso del simulador PREDICI.

La Figura 4-1 indica la variación de la DPM con la reacción de propagación, mediante la constante cinética k_p , en un sistema en el que no hay reacción de terminación. La distribución de tamaños de cadena (DTC) para radicales poliméricos (P) se muestra en la Figura 4-1(a), y la distribución de polímero durmiente (PX) en la figura 4-1(b). De acuerdo con los resultados de Zhu⁶⁶, el carácter viviente del sistema es mayor cuando k_p es baja, lo que coincide con nuestros resultados, ya que las distribuciones de tamaños de cadena son más cerradas cuando k_p es más pequeña. Para los radicales poliméricos, la distribución se asemeja a la distribución de Poisson^{16,17,132}. Al aumentar k_p la distribución pierde esta forma para ser descrita con la distribución más probable, o Schulz-Flory^{16,17} (que correspondería a un proceso por radicales libres convencional); Este cambio en la forma de la distribución refleja la pérdida del carácter viviente con el aumento de k_p . En la distribución de las especies durmientes ocurre el mismo fenómeno: la forma de la distribución cambia notablemente al aumentar k_p , es decir, tiende a una disminución del carácter viviente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

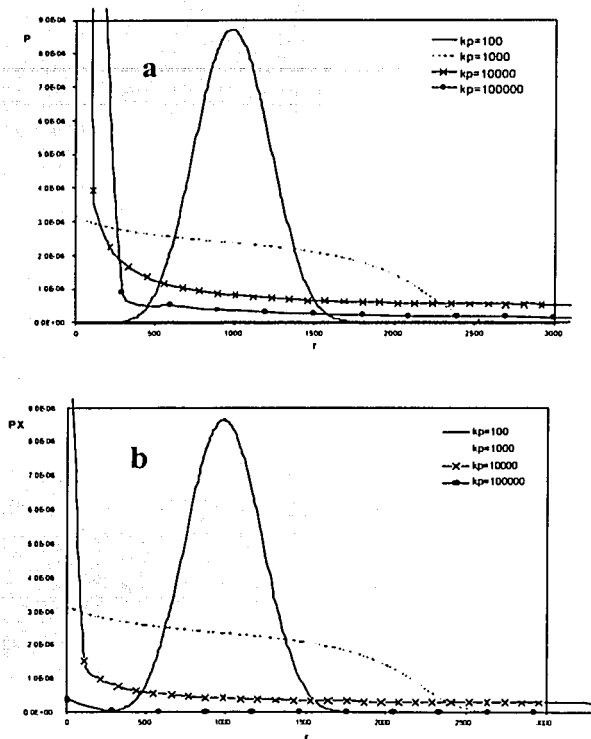


Figura 4-1. Efecto de la constante cinética de propagación, k_p , sobre la distribución de longitud de cadena $X=0.99$. (a) distribución de radicales poliméricos P , (g/mol). (b) distribución de cadenas durmientes, PX (g/mol). $[M]_0=10 M$, $[RX]_0=[C]_0=0.01 M$, $k_f=k_b=1000$; $k_{td}=k_{tc}=0$; $k_p=10^2, 10^3, 10^4, 10^5 L/mol \cdot s$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Figura 4.2, se muestra el efecto de la constante cinética de desactivación, k_t , sobre la DTC, para un proceso en el que no hay reacción de terminación ni transferencia. A este respecto, Zhu⁶⁶ reportó que el carácter viviente se pierde al disminuir k_t . La explicación de lo anterior se debe a que, como las reacciones de intercambio entre especies vivientes y durmientes son en sí la esencia de los procesos de radicación controlada³, cualquier perturbación en su naturaleza — digamos, en términos de las constantes cinéticas de reacción k_b y k_t — corresponde a una alteración en el carácter viviente del proceso. Es decir, si disminuye k_t , la probabilidad de que las cadenas poliméricas se desactiven y formen cadenas durmientes es menor, ya que prevalece la reacción de propagación sobre la desactivación, por lo que el control sobre el crecimiento de los radicales poliméricos se empobrece. Esto se ve reflejado en la Figura 4-2(a), en donde se observa que, la distribución de radicales poliméricos se amplía conforme disminuye k_t , hasta llegar a la situación en que no hay desactivación de los radicales ($k_t = 0$). En cuanto a las especies durmientes, con el aumento de k_t se genera una distribución más estrecha, como se ilustra en la Figura 4-2(b).

En resumen, el crecimiento de las cadenas formadas al inicio de la polimerización se reduce al ser éstas desactivadas, mientras que las cadenas generadas a tiempos posteriores crecen, pero antes que estas incrementen significativamente su longitud, las cadenas en estado durmiente pueden activarse. El resultado global es un crecimiento paulatino y controlado de todas las cadenas presentes. Debido a este fenómeno, el comportamiento de las distribuciones responde a variaciones de k_t .

El efecto de la concentración inicial de catalizador ($[C_0]$) sobre la DTC para radicales poliméricos y polímero durmiente se muestra en la Figura 4.3. Al igual que en los tres casos anteriores, no se consideraron las reacciones de terminación, ni transferencia.

El aumento en la cantidad de catalizador juega un doble papel en el proceso ATRP⁶⁶. Por un lado, de acuerdo a la reacción de desactivación, se ve desfavorecida la formación de especies durmientes, lo que provoca que éstas se activen con mayor frecuencia; pero por el otro, favorece la iniciación, lo que propicia la generación de más radicales poliméricos en un menor periodo de tiempo. De lo anterior se desprende que al tener una iniciación rápida, la mayoría de las cadenas aumentarán de tamaño en la misma

proporción, lo cual es una característica de la polimerización aniónica^{12, 13, 14}, por lo que el aumento de la cantidad de catalizador mejora el carácter viviente.

En la Figura 4-3(a), cuando la concentración de catalizador es la mas alta, la distribución de especies activas posee la forma que le da el carácter viviente al sistema, tal como se ha comentado anteriormente. La distribución de especies durmientes presenta el mismo comportamiento, como se aprecia en la Figura 4-3(b).

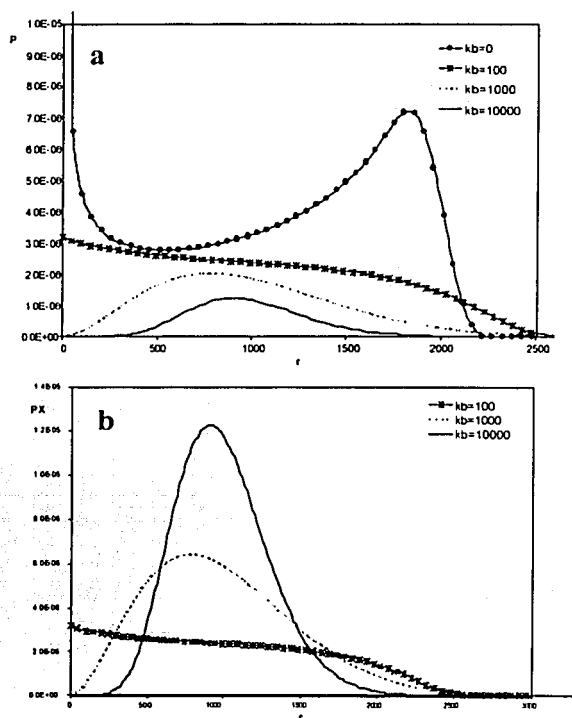


Figura 4.2. Efecto de la constante cinética de desactivación, k_b , sobre la distribución de longitud de cadena $X = 0.99$. (a) distribución de radicales poliméricos, P (g/mol). (b) distribución de cadenas durmientes, PX (g/mol). $[M]_0 = 10 M$. $[RX]_0 = [C]_0 = 0.01 M$, $k_r = k_p = 100$; $k_t = k_{tc} = 0$; $k_b = 0, 10^2, 10^3, 10^4, L/mol.s$.

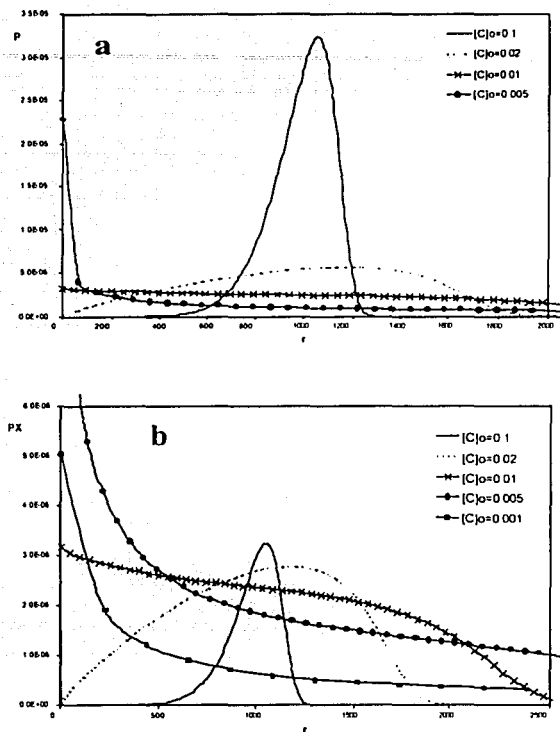


Figura 4-3. Efecto de la concentración inicial de catalizador, $[C]_0$, sobre la distribución de longitud de cadena $X = 0.99$. (a) distribución de radicales poliméricos, P (g/mol). (b) distribución de cadenas durmientes, PX (g/mol). $[M]_0 = 10$ M, $[RX]_0 = 0.01$ M, $k_r = k_b = k_t = 100$; $k_d = k_{tc} = 0$ L/mol/s; $[C]_0 = 10^{-1}, 2 \times 10^{-2}, 10^{-2}, 5 \times 10^{-3}, 10^{-3}$ M.

Nótese que en las figuras anteriores, la constante cinética de terminación, está desactivada ($k_t = 0$), aunque esto es inconsistente para el análisis de sensibilidad, se decidió hacerlo así, porque se pretendió separar el efecto de ésta constante y estudiar de manera aislada el efecto de k_p , k_b y $[C]_0$ sobre la forma de la distribución de tamaños de cadena para especies durmientes y radicálicas, sin embargo falta observar el efecto de estas

constantes sobre la población de polímero muerto; por lo que, ahora se muestran los resultados obtenidos al considerar la constante de terminación. En la Figura 4-4 se muestra el efecto de la concentración inicial de catalizador sobre la distribución de polímero muerto. Para el valor más bajo de $[C]_0$, la distribución de cadenas muertas es muy pequeña. Al incrementar la concentración de catalizador, aumenta la distribución; lo cual es de esperarse, ya que la concentración de radicales poliméricos aumenta con $[C]_0$, por lo tanto la rapidez de formación de cadenas activas es mayor.

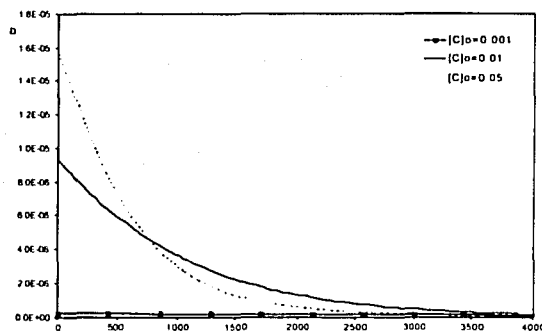


Figura 4-4. Efecto de la concentración inicial de catalizador, $[C]_0$, sobre la distribución de longitud de cadena de polímero muerto, D (g/mol). $[M]_0=10 M$, $[RX]_0=0.01 M$, $k_r=k_b=100$, $k_p=1000$, $k_d=10^4$, $k_{tc}=0$; $[C]_0=10^{-1}$, 10^{-2} , 5×10^{-2} .

La Figura 4-5 muestra el efecto de la reacción de desactivación en la distribución de polímero muerto (D), para un sistema en donde se considera la reacción de terminación; nótese la forma que adopta dicha distribución conforme disminuye la constante de desactivación, k_b . Es evidente que para valores pequeños de k_b , la reacción de terminación predomina sobre la desactivación de los radicales; bajo esta circunstancia la mayor parte de las cadenas activas reaccionarán por terminación y pocos serán los radicales poliméricos que se desactiven y formen cadenas durmientes, en consecuencia, el área de la distribución aumenta y la forma de la misma se modifica substancialmente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

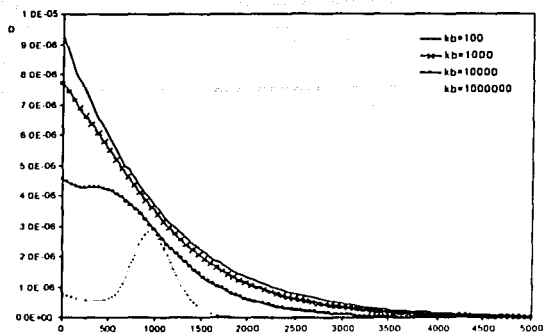


Figura 4-5. Efecto de la constante cinética de propagación, k_p , sobre la distribución de longitud de cadena de polímero muerto, D (g/mol) $X=0.99$, $[M]_0=10$ M, $[RX]_0=[C]_0=0.01$ M, $k_p=1000$, $k_t=100$, $k_{td}=10^4$, $k_{tc}=0$; $k_b=10^2, 10^3, 10^4, 10^6$, L/mol/s

4.1.2. Evolución de la DTC para la polimerización de Metacrilato de Metilo en solución.

El primer sistema real que se modelará, es la homopolimerización en solución de metacrilato de metilo⁴⁴. En la Tabla 4-1 se presentan las constantes cinéticas, los parámetros difusionales ($\beta_p, \beta_t, \beta_b, \beta_f$), los parámetros de volumen libre ($\alpha_m, \alpha_p, \alpha_i, T_{gm}, T_{gp}, T_{gs}$), las concentraciones iniciales de monómero, catalizador/ligante e iniciador que fueron utilizados para generar las simulaciones. En el caso del simulador PREDICI, no se incluyeron efectos difusionales, ya que la implementación de dichos efectos requiere la elaboración de un programa en el paquete que incluya estos efectos, lo cual es un proceso que escapa de los alcances de este trabajo, considerando que se tenía un programa en Fortran para ello.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4-1. Parámetros y condiciones de la polimerización de MMA en solución.

Parámetro.	Valor	Unidades.	Referencia o comentarios
k_p	1.185×10^3	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	133
k_{td}	1.328×10^7	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	134
k_b	5.286×10^5	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	44
k_f	0.37	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	EVM*
β_p	$0.65(\pm 0.32)$	Adimensional	EVM*
β_t	$6.64(\pm 0.75)$	Adimensional	EVM*
β_b	$3.0(\pm 0.41)$	Adimensional	EVM*
β_f	5.0	Adimensional	EVM*
$[M]_0$	4.67	mol L^{-1}	44
$[RX]_0$	0.023	mol L^{-1}	44
$[C]_0$	0.0115	mol L^{-1}	44
T	90	$^{\circ}\text{C}$	44
$\alpha_m, \alpha_p, \alpha_s; \times 10^3$	1, 0.48, 7	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	135
T_{gm}, T_{gp}, T_{gs}	-106, 114, -103	$^{\circ}\text{C}$	135
Z	0.0	$L \text{ mol}^{-1}$	7, 8

*La estimación de estos parámetros se realizó en dos trabajos previos utilizando una subrutina en FORTRAN del método de regresión no lineal conocido como *error en variables* (EVM) Refs. [7, 8].

a) **Sin reacciones de terminación ni efectos difusionales.** En esta sección, las simulaciones realizadas no consideran la reacción de terminación bimolecular, ni los efectos difusionales; por lo tanto, de los valores de Tabla 4-1 se omiten tanto k_d , como los parámetros difusionales y de volumen libre (las simulaciones están hechas en PREDICI). Este caso correspondería un sistema "ideal" en el que no existen reacciones que desactiven las cadenas definitivamente, es decir, reacciones de terminación. La evolución de la DTC para los radicales poliméricos se muestra en la Figura 4-6. Como puede observarse, la distribución es más angosta conforme aumenta la conversión

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

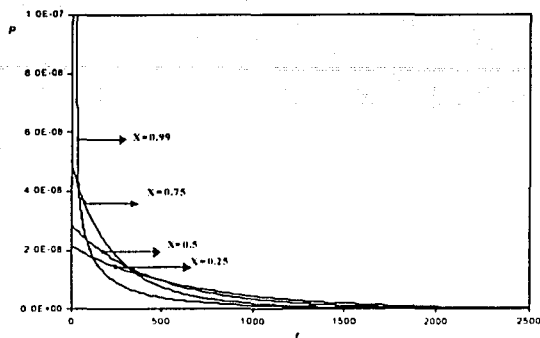


Figura 4-6. Evolución de la DTC para radicales poliméricos, P (mol/l), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución, sin terminación ni efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos tomados de la Tabla 4-1.

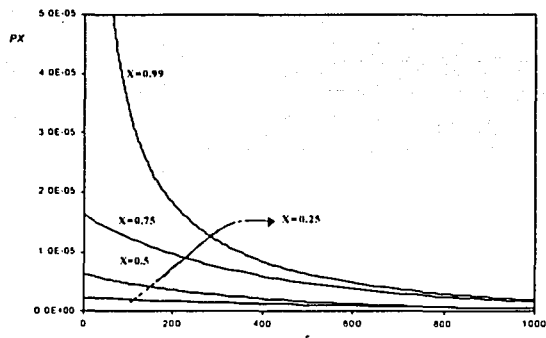


Figura 4-7. Evolución de la DTC para especies durmientes, PX (mol/l), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución, sin terminación ni efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos tomados de la Tabla 4-1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La DTC para el polímero durmiente (PX) se presenta en la Figura 4-7. El comportamiento que se observa es similar que el de la distribución de radicales poliméricos. Lo anterior indica que en ausencia de reacciones de terminación por radicales libres, las reacciones de activación-desactivación compiten con la propagación, al no haber consumo de radicales para la terminación, estos crecerán de manera más restringida.

b) Con reacción de terminación. Se sabe que, de acuerdo a la naturaleza de la química del proceso ATRP, donde participan radicales libres^{54, 136, 137}, las reacciones de terminación no pueden evitarse³. Por lo tanto, la siguiente etapa en este análisis consiste en incluir la reacción de terminación por desproporción en la simulación del proceso ATRP para MMA. La evolución de la DTC para radicales poliméricos (P) puede observarse en la Figura 4-8. Al incrementarse la conversión, se incrementa el valor promedio de los radicales, en contraste con el caso que no considera la reacción de terminación; por lo tanto, si hay consumo de radicales, el equilibrio de especies durmientes con radicales poliméricos, se desplaza en el sentido para producir más de estos, con lo que aumenta la probabilidad de que propaguen.

La evolución de la DTC para cadenas durmientes (PX) se ilustra en la Figura 4-9; Obsérvese que el comportamiento es muy similar al de la Figura 4-8. En ambos casos se predice una distribución bimodal para una conversión de 0.75.

Para el polímero muerto el valor promedio de la DTC aumenta progresivamente con la conversión; sin embargo la distribución se vuelve cada vez más ancha, como puede observarse en la Figura 4-10.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

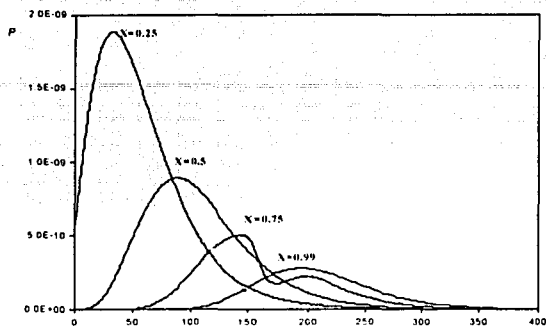


Figura 4-8. Evolución de la DTC para radicales poliméricos, $P(\text{mol/l})$, a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución, con terminación, sin efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos tomados de la Tabla 4-1.

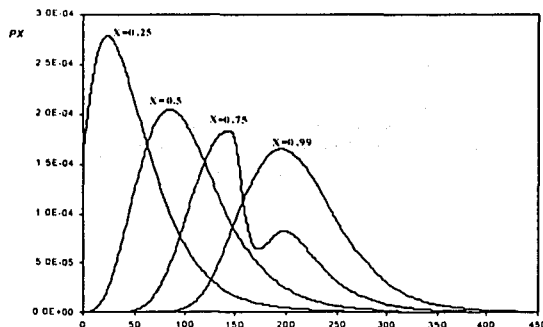


Figura 4-9. Evolución de la DTC para especies durmientes, $PX(\text{mol/l})$, a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución, con terminación, sin efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos tomados de la Tabla 4-1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

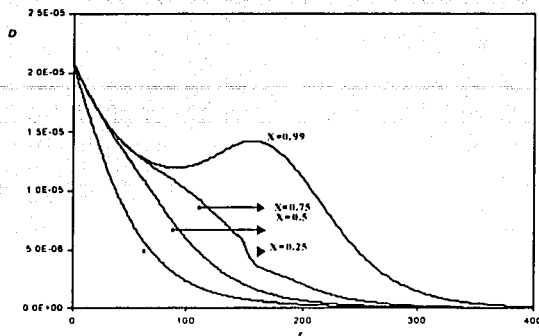


Figura 4-10. Evolución de la DTC para polímero muerto, D (mol/l), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución, con terminación, sin efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos tomados de la Tabla 4-1.

e) **Con reacción de terminación y efectos difusionales.** A continuación se analizará el efecto de las restricciones difusionales sobre las reacciones de propagación, activación-desactivación y terminación. Anteriormente, se ha modelado el proceso ATRP bajo estas condiciones utilizando el método de momentos^{7, 8}. En ese trabajo, se encontró que los efectos difusionales en la reacción de propagación (incremento de β_p); abaten el carácter viviente del sistema, mientras que en las reacciones de terminación (incremento de β_t) tienen un efecto favorable sobre el carácter viviente. En cuanto a las reacciones de intercambio entre especies durmientes y activas, se encontró que si los parámetros respectivos de volumen libre eran iguales ($\beta_h = \beta_f$), el carácter viviente mejoraba, mientras que este disminuía si eran diferentes entre sí (ver Tabla 4-2).

Experimentalmente Zhu y colaboradores^{54, 137}, han observado que por restricciones difusionales del catalizador oxidado (XC), la rapidez de desactivación disminuye. Lo anterior se refleja en la disminución de k_b , con lo que la concentración de XC y la concentración total de radicales aumentan. Por lo tanto, el carácter viviente del sistema se ve afectado porque disminuye la capacidad de la especie XC para desactivar a los radicales poliméricos, en tanto que se favorece la reacción de terminación por la

acumulación de dichos radicales. Sin embargo, esta reacción también es afectada paulatinamente por los efectos difusionales.

Tabla 4-2. Efectos difusionales en el proceso ATRP^{7, 8}

Tendencia de β	Rp	Linealidad de \overline{M}_n *	Polidispersidad	Carácter viviente
Sin terminación				
$\beta_p \uparrow$ (0, 0.1, 0.3, 0.5) $\beta_h = \beta_f = 0$	↓	-	$\gg 1$	-
$\beta_h = \beta_f \uparrow$ (0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8) $\beta_p = 0$	↓	+	$\rightarrow 1.05$	+
$\beta_h = \beta_f \uparrow$ (0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8) $\beta_p = 0.5$	↓	+	$\rightarrow 1.2$	+
Terminación				
$\beta_f = 0$ $\beta_p = \beta_h = \beta_f = 0$	↓	-	≈ 1.6 ; crece a altas conversiones	-
$\beta_f = 1.5$ $\beta_p = \beta_h = \beta_f = 0$	↑	+	≈ 1.4 , crece a altas conversiones	+
$\beta_p \uparrow$ (0, 0.1, 0.3, 0.8) $\beta_f = 1.5, \beta_h = \beta_f = 0$	↓	-	> 1.5	-
$\beta_h = \beta_f \uparrow$ (0, 0.1, 0.5, 0.8) $\beta_f = 1.5, \beta_p = 0$	↓	+	$\rightarrow 1.5$	+
Terminación, $\beta_f = 0$				
$\beta_p \uparrow$ (0, 0.01, 0.1, 0.3) $\beta_h = \beta_f = 0$	↓	-	$\gg 1$	-
$\beta_h = \beta_f \uparrow$ (0, 0.1, 0.5) $\beta_p = 0$	↓	+	$\rightarrow 1.5$, crece a altas conversiones	+

TRABAJO CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 4-2. Continuación.

Tendencia de β	Rp	Linealidad de \overline{M}_n *	Polidispersidad	Carácter viviente
ED	↓	+	→1.5	+
Sin ED	↑	-	>1.5	-
$\beta_h \neq \beta_i$				
$\beta_i = 0.81$, $\beta_h \uparrow$ (0, 0.1, 0.5, 0.85)	↑	+	→ 1, crece a altas conversiones	+
$\beta_h = 0.85$, $\beta_i \uparrow$ (0,0.1, 0.5, 0.8) $\beta_i = 1.71$, $\beta_p = 0.304$	↓	+	→1.2, crece a altas conversiones	+

Rp: Rapidez de polimerización (conversión vs tiempo)

* Tendencia hacia la linealidad de \overline{M}_n vs conversión.

ED: Considerando efectos difusionales en todas las reacciones, $\beta_p = \beta_h = \beta_f = 0.5$, $\beta_i = 1.5$.

Sin ED: Sin considerar efectos difusionales, $\beta_p = \beta_h = \beta_f = \beta_i = 0$.

La disminución del valor de las constantes cinéticas a causa de efectos difusionales puede observarse en la Figura 4-11.

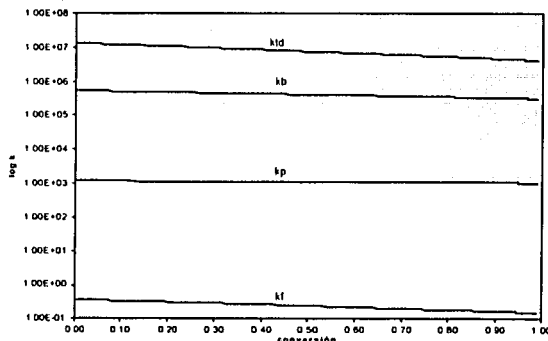


Figura 4-11. Constantes efectivas de reacción para el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución con terminación, y efectos difusionales (ED). Gráfica log de k vs conversión.

TECNOLOGIA
FALLA DE ORIGEN

Tomando en consideración los parámetros difusionales y de volumen libre que aparecen en la Tabla 4-1, en la Figura 4-12 se muestra la evolución de la DTC para los radicales poliméricos (P), en donde se comparan los casos con y sin efectos difusionales (ED). Obsérvese que en la Figura 4-12a, por la semejanza entre ambas distribuciones, los efectos difusionales son mínimos, es decir, en esta etapa de la reacción, la viscosidad del medio es baja, ya que las cadenas no son lo suficientemente grandes para estorbarse entre sí. Puede decirse lo mismo cuando la conversión es de 0.5 y 0.75 (Figura 4-12b y c), pero a medida que se consume el monómero los efectos difusionales empiezan a dominar, con lo cual se nota un aumento en la población de radicales al comparar las distribuciones en la Figura 4-12(d). Estas observaciones son compatibles con los resultados experimentales mencionados con anterioridad^{54, 137}.

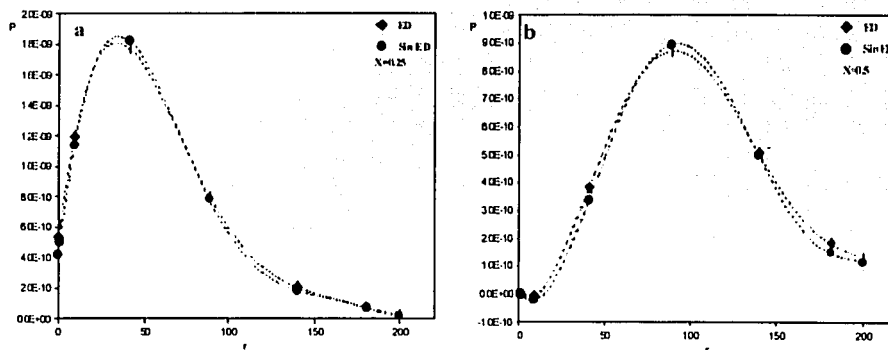


Figura 4-12. Evolución de la distribución de longitud de cadena para radicales poliméricos, P (mol/l), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución con terminación, y efectos difusionales (ED). (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$. Parámetros cinéticos, difusionales y de volumen libre, tomados de la Tabla 4.1. $NT=7$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

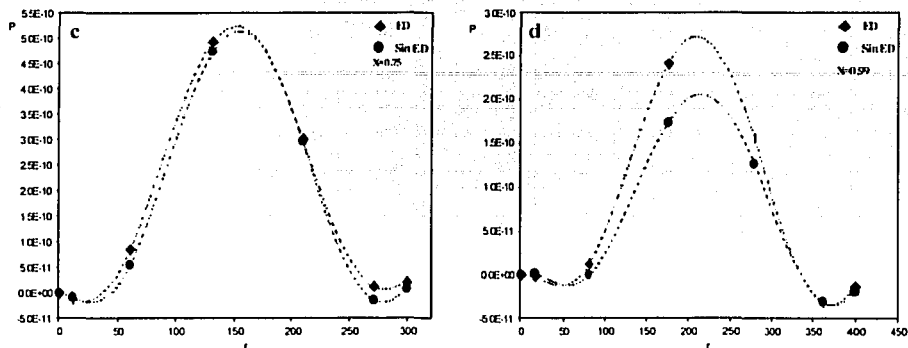


Figura 4-12 Continuación. Evolución de la distribución de longitud de cadena para radicales poliméricos, P (mol/l), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución con terminación, y efectos difusionales (ED). (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos, difusionales y de volumen libre, tomados de la Tabla 4-1. NT=7.

En la Figura 4-13 se muestra el análisis efectuado para la DTC de las cadenas durmientes (PX). Lo que puede observarse es que en este caso los efectos difusionales afectan muy poco la forma de la distribución; en los casos cuya conversión es de 0.25, 0.5, 0.75, Figuras 4-13(a), 4-13(b) y 4-13(c), respectivamente. En contraste con el caso de los radicales poliméricos, la DTC de especies durmientes no cambia significativamente con la dependencia difusional de sistema, ya que, aunque las restricciones difusionales en la reacción de desactivación disminuyen la formación de especies durmientes, también puede ser difícil que las mismas especies durmientes y el catalizador C puedan difundirse en el medio para reaccionar y generar radicales. En concreto; hay una disminución de la constante cinética de activación^{7, 8} (k_a), Figura 4-11 y, con esto, de la rapidez de activación, lo cual contrarresta en alguna medida el aumento de la población de radicales con la conversión (señalado en la Figura 4-12), en beneficio del carácter viviente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

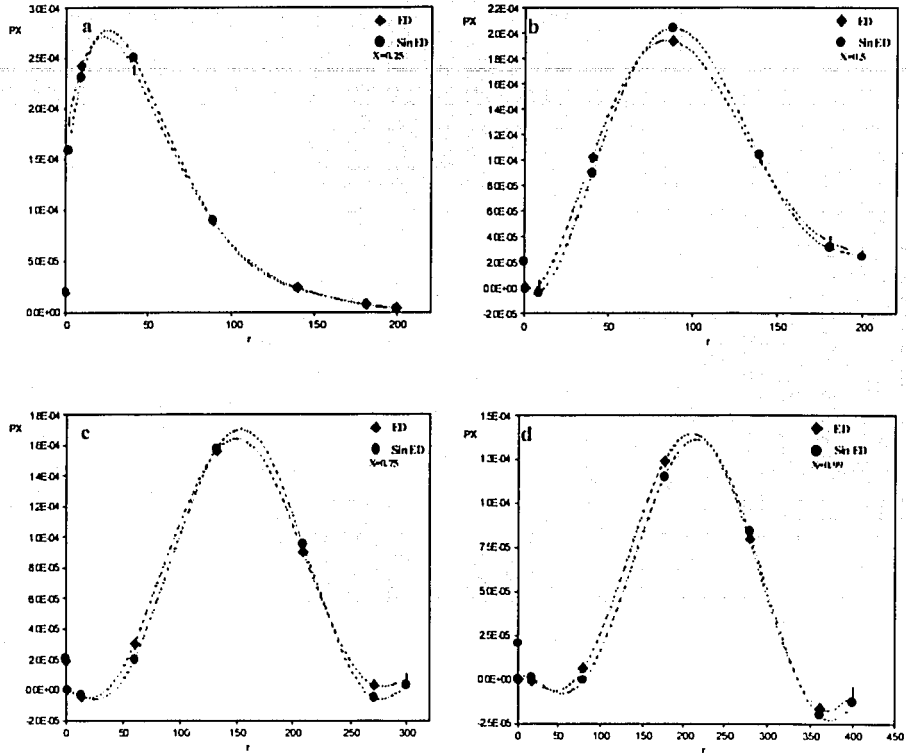


Figura 4-13. Evolución de la distribución de longitud de cadena para especies durmientes, PX (mol/l), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución con terminación, y efectos difusionales (ED). (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos, difusionales y de volumen libre, tomados de la Tabla 4-1. $NT=7$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

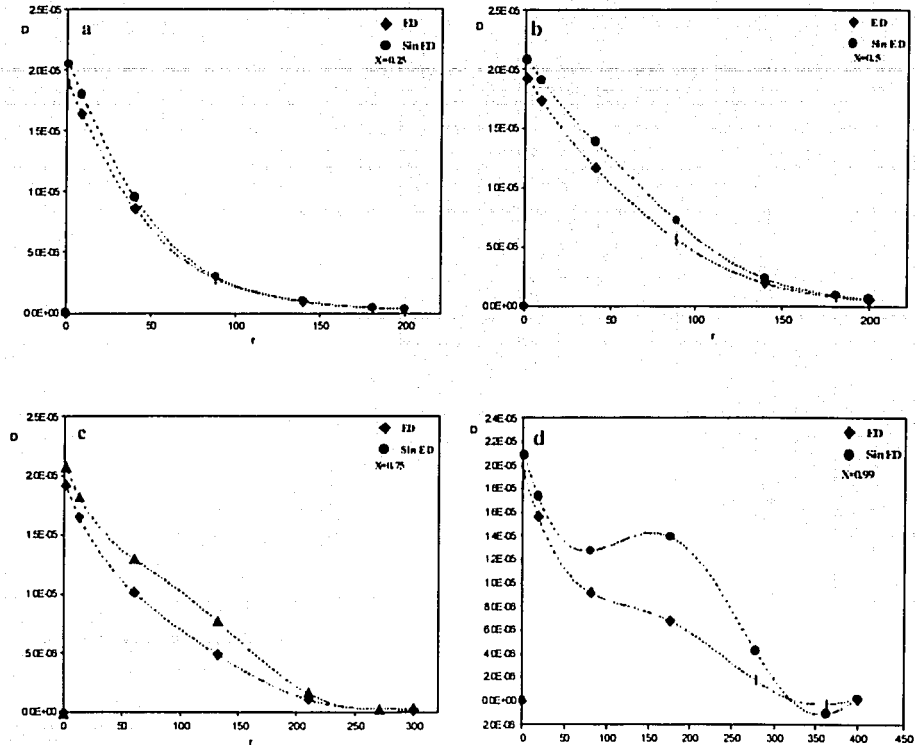


Figura 4-14. Evolución de la distribución de longitud de cadena para polímero muerto (D) (mol/l), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución con terminación, y efectos difusionales (ED). (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos, difusionales y de volumen libre, tomados de la Tabla 4-1. $NT=7$.

En la Figura 4-14 se muestra la evolución de la DTC de polímero muerto (D). A bajas conversiones (0.25), los efectos difusionales no influyen de manera significativa en la DTC, como puede apreciarse en la Figura 4-14(a); ya que las cadenas presentes no son muy grandes. Al aumentar la conversión progresivamente desde 0.5 hasta 0.99, los efectos difusionales producen una DTC más angosta que la DTC obtenida sin considerarlos, como se puede observar en las Figuras 4-14b, 4-14c y 4-14d. El estrechamiento de la distribución

en este caso, indica la presencia de control en la polimerización, ya que, aparte de las reacciones de intercambio entre especies activas y durmientes, cuyo fin es restringir el crecimiento desordenado de los radicales poliméricos o su posible terminación, la presencia de efectos difusionales en la reacción de terminación (k_{td} , Figura 4-11), constituye otra forma de restringir la reacción de terminación bimolecular; lo que promueve el carácter viviente.

Cabe señalar que los efectos difusionales en la polimerización de MMA tienen una influencia pequeña sobre la DTC de radicales poliméricos y de las especies durmientes, ya que el proceso en solución, ocasiona que la viscosidad del medio no aumente demasiado. Esto puede demostrarse observando la figura 4-11, donde la disminución de las constantes cinéticas de reacción con la conversión es mínima.

d) Comparación de \bar{R}_n y *pdi* vs. datos experimentales. Para el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución, en esta sección se calculan tanto \bar{R}_n y *pdi*, a partir de las DTC obtenidas con el método de colocación ortogonal global, y se observa el comportamiento de ambos parámetros con la conversión. Los resultados obtenidos, se compararon con datos experimentales⁴⁴, y con el método de momentos empleado en un trabajo anterior^{7,8}.

La longitud de cadena promedio en número, \bar{R}_n , y en peso, \bar{R}_w , se calculan respectivamente mediante las siguientes expresiones,

$$\bar{R}_n = \frac{[RQ_1^*] + [RQ_1X] + [S_1]}{[RQ_0^*] + [RQ_0X] + [S_0]} \quad 4-1$$

$$\bar{R}_w = \frac{[RQ_2^*] + [RQ_2X] + [S_2]}{[RQ_1^*] + [RQ_1X] + [S_1]} \quad 4-2$$

Donde $[RQ_m^*]$, $[RQ_mX]$ y $[S_m]$, son los tres momentos de la distribución para radicales poliméricos, especies durmientes y polímero muerto, con $m= 0,1,2$, respectivamente.

El índice de polidispersidad está dado por la relación,

$$pdi = \frac{\bar{R}_w}{\bar{R}_n} \quad 4-3$$

Para calcular los momentos, se consideró una distribución continua, por lo que los momentos cero, uno y dos para radicales poliméricos, especies durmientes y polímero muerto, se obtuvieron de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$[RQ_m^*] = \int_0^{r_{\text{máx}}} (r)^m P dr \quad 4-4$$

$$[RQ_m X] = \int_0^{r_{\text{máx}}} (r)^m P X dr \quad 4-5$$

$$[S_m] = \int_0^{r_{\text{máx}}} (r)^m D dr \quad 4-6$$

Haciendo m igual a cero, uno y dos, se obtuvieron nueve integrales diferentes, las cuales pueden resolverse numéricamente; para este caso, se optó por resolverlas mediante fórmulas de cuadratura gaussiana, donde los puntos de cuadratura se tomaron como los puntos de colocación.

En la Figura 4-15 se muestra el comportamiento \bar{R}_n vs conversión, tomando las DTC de las Figuras 4-12, 4-13 y 4-14 en la ecuación 4-1, y se compara con el método de momentos, y datos experimentales. Como puede observarse, mediante el método de colocación puede obtenerse un comportamiento similar al de los datos experimentales y al del método de momentos para conversiones de 0.25, 0.5 y 0.75. Sin embargo, para el último valor (conversión de 0.99), el método de colocación se aleja del comportamiento lineal.

En la Figura 4-16 se muestra la comparación para el índice de polidispersidad. En este caso el método de colocación se aproxima de manera satisfactoria a los datos experimentales a conversiones intermedias. Para una conversión de 0.99 se obtuvo un valor muy alto de pdi en relación con los datos experimentales y al método de momentos; lo cual refleja la desviación del método de colocación mostrada en la Figura 4-15.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

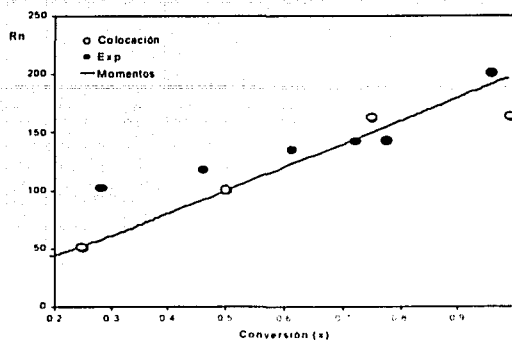


Figura 4-15. Comportamiento de la longitud de cadena promedio en número, \bar{R}_n , vs conversión en el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución con terminación, y efectos difusionales (ED). Comparación del método de colocación (NT=4), con datos experimentales y el método de momentos. Parámetros cinéticos, difusionales y de volumen libre, tomados de la Tabla 4-1.

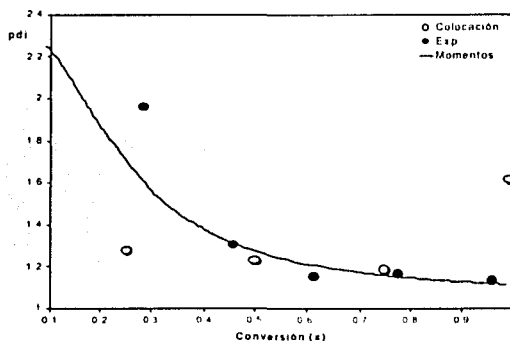


Figura 4-16. Comportamiento del índice de polidispersidad, pdi , vs conversión en el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución con terminación, y efectos difusionales (ED). Comparación del método de colocación (NT=4), con datos experimentales y el método de momentos. Parámetros cinéticos, difusionales y de volumen libre, tomados de la Tabla 4-1.

Los criterios comúnmente empleados para considerar si un proceso es controlado son: polidispersidad cercana a uno y el crecimiento proporcional del tamaño de cadena

promedio en número con la conversión. De los resultados anteriores, se puede establecer que para el caso de metacrilato de metilo en solución, el modelo puede proporcionar estos criterios básicos.

4.1.3. Evolución de la DTC en la polimerización de Acrilato de Metilo en masa.

A continuación se muestra la evolución de la DTC del proceso ATRP en masa para MA⁴². Se comparan los resultados entre el modelo y PREDICI para las situaciones análogas a las de la sección anterior. Los parámetros cinéticos, difusionales, de volumen libre, así como condiciones del proceso que se utilizaron en el modelo, se enlistan en la Tabla 4-3.

Tabla 4-3 Parámetros y condiciones de la polimerización de MA en masa.

Parámetro	Valor	Unidades.	Referencia o comentarios
k_p	5.33×10^3	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	138
k_{td}	1.27×10^7	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	128
k_b	3.5714×10^7	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	42
k_f	0.45	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	7, 8
β_p	0.1884 (± 0.0913)	Adimensional	7, 8
β_i	0.6633 (± 0.1528)	Adimensional	7, 8
β_b	0.5	Adimensional	7, 8
β_f	0.771 (± 0.129)	Adimensional	7, 8
$[M]_0$	11.2	mol L^{-1}	42
$[RX]_0$	0.028	mol L^{-1}	42
$[C]_0$	0.028	mol L^{-1}	42
T	90	$^{\circ}\text{C}$	42
$\alpha_m, \alpha_p; \times 10^3$	1, 0.48	$^{\circ}\text{C}^{-1}$	139
T_{gm}, T_{gp}	-88.1, 93.5	$^{\circ}\text{C}$	139
Z	0.0	$L \text{ mol}^{-1}$	7, 8

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

a). Sin reacciones de terminación ni efectos difusionales. En la Figura 4-17 se ilustra la evolución de la DTC de los radicales poliméricos (P). Obsérvese que el valor promedio de la DTC decrece con la conversión.

En la evolución para la DTC de especies durmientes (PX), ocurre la misma tendencia que en el caso de radicales poliméricos, como puede apreciarse en la Figura 4-18. El comportamiento de ambas especies poliméricas en ausencia de reacciones de terminación es similar al del proceso de MMA en solución; es decir, la reacción de desactivación predomina sobre las reacciones de propagación y activación, con lo que al transcurrir la reacción, el crecimiento de las cadenas está muy restringido.

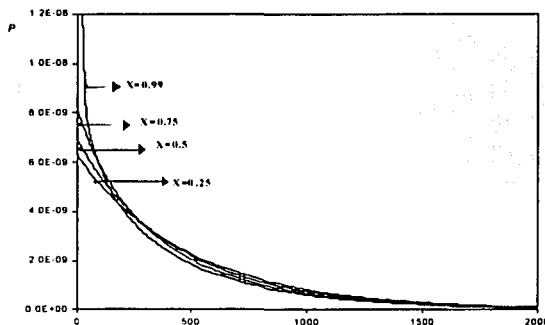


Figura 4-17. Evolución de la DTC para radicales poliméricos, $P(\text{mol/l})$, a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de acrilato de metilo en masa, sin terminación ni efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos tomados de la Tabla 4-3.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

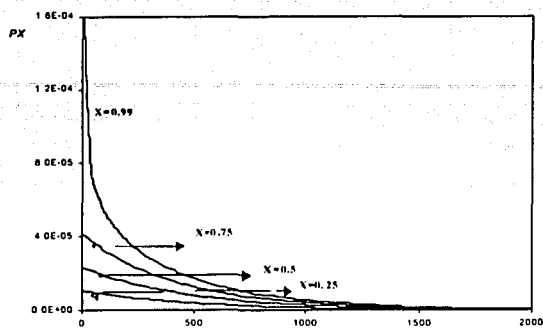


Figura 4-18. Evolución de la DTC para especies durmientes, PX (mol/l), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de acrilato de metilo en masa, sin terminación ni efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos tomados de la Tabla 4-3.

b). Con reacción de terminación. La evolución de la DTC para radicales poliméricos a conversiones de 0.25, 0.5, 0.75, y 0.99; cuando hay terminación por desproporción, se presenta en la Figura 4-19. Nótese que la tendencia que existe en la simulación de la DTC de radicales poliméricos es similar a la que se manifiesta para MMA, Figura 4-8. En la Figura 4-20 se observa la evolución de la distribución para especies durmientes (PX). Obsérvese como aumenta el valor promedio de la DTC con la conversión, sin embargo, la amplitud de la distribución, no aumenta significativamente. En contraste con el comportamiento de éstas especies para metacrilato de metilo (Figuras 4-8 y 4-9), no presentan distribución bimodal a conversión de 0.75, con lo que se puede pensar que tal bimodalidad es exclusiva para MMA en solución.

Para concluir esta sección, la DTC de polímero muerto (D) obtenida con el modelo se ilustra en la Figura 4-21. Al transcurrir la reacción, la DTC adopta una forma más ancha.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

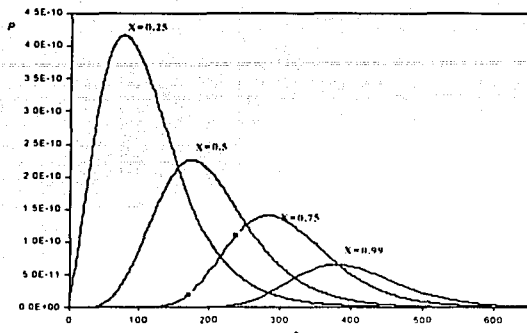


Figura 4-19. Evolución de la DTC para radicales poliméricos, P (mol/l), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de acrilato de metilo en masa, con terminación, sin efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos tomados de la Tabla 4-3.

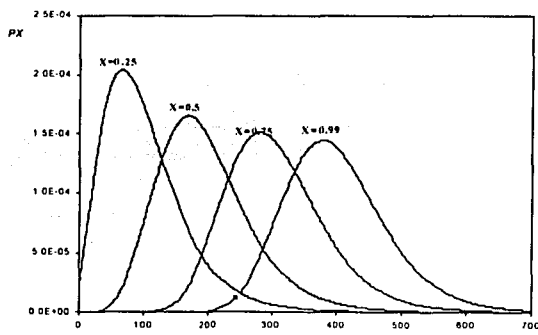


Figura 4-20. Evolución de la DTC para especies durmientes, PX (mol/l), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de acrilato de metilo en masa, con terminación, sin efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos tomados de la Tabla 4-3.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

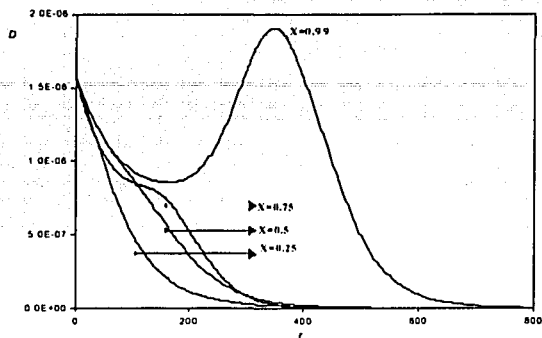


Figura 4-21. Evolución de la DTC para polímero muerto, D (mol/l), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de acrilato de metilo en masa, con terminación, sin efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos tomados de la Tabla 4-3.

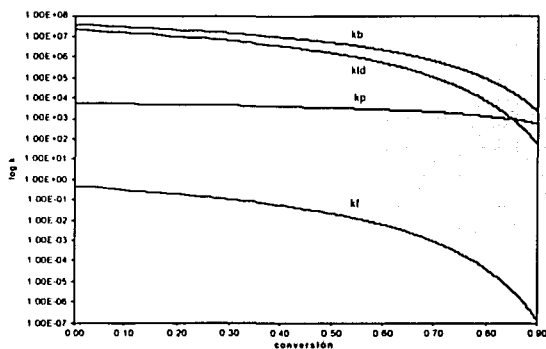


Figura 4-22. Constantes efectivas de reacción para el proceso ATRP de acrilato de metilo en masa con terminación, y efectos difusionales (ED). Gráfica log de k vs conversión.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

c). **Con reacción de terminación y efectos difusionales.** Para el proceso de la polimerización de acrilato de metilo en masa (MA), los efectos difusionales tuvieron un papel más significativo, es decir, a diferencia del proceso de metacrilato de metilo en solución, la viscosidad del medio de reacción en la polimerización de MA aumenta considerablemente con la conversión. Lo anterior implica que las especies poliméricas tendrán más dificultad para desplazarse en el medio de reacción. La Figura 4-22 muestra la variación de las distintas constantes cinéticas con el avance de reacción.

El efecto de las restricciones difusionales sobre la DTC para radicales poliméricos (P) se ilustra en la Figura 4-23. A conversión de 0.25, la diferencia entre los dos casos es pequeña. Cuando la inversión aumenta a 0.5, los efectos difusionales ocasionan que la DTC presente una ligera disminución, la cual, es más pronunciada en tanto más aumenta la conversión, como se aprecia en la Figura 4-23(c). Al final de la reacción, la diferencia entre las distribuciones es muy grande, como puede observarse en la Figura 4-23(d). El abatimiento observado de la población de radicales, puede deberse efectos difusionales en la reacción de activación, reflejado en el decremento marcado de la constante cinética de activación, k_f , a conversiones altas.

Por otro lado, aunque existen también restricciones difusionales en la rapidez de desactivación (disminución de k_d), y esto promueve la generación de radicales libres, los resultados de la Figura 4-22 demuestran que a medida que avanza la reacción, la activación de las especies durmientes es menor que la rapidez de la misma desactivación. Por lo tanto, al preservar las cadenas su estado durmiente se favorece el carácter viviente del sistema.

En la Figura 4-24 se muestra la evolución con la conversión de la DTC para polímero durmiente (PX). En comparación con los resultados para MMA (Figura 4-13), las diferencias entre las simulaciones con y sin efectos difusionales son más evidentes en la Figura 4-24. Lo anterior indica la influencia de los efectos difusionales, sobre las constantes cinéticas k_b y k_f , observada en la Figura 4-22.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

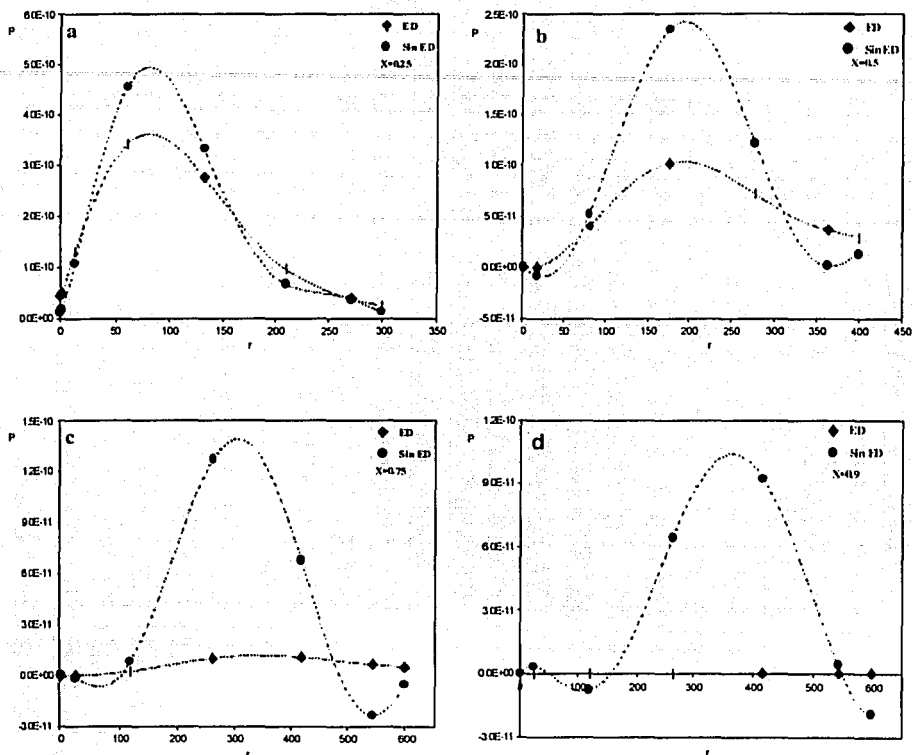


Figura 4.23. Evolución de la distribución de longitud de cadena para radicales poliméricos, P (g/mol), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de acrilato de metilo en masa con terminación, y efectos difusionales (ED). (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.90$. Parámetros cinéticos, difusionales y de volumen libre, tomados de la Tabla 4-3. $NT=7$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

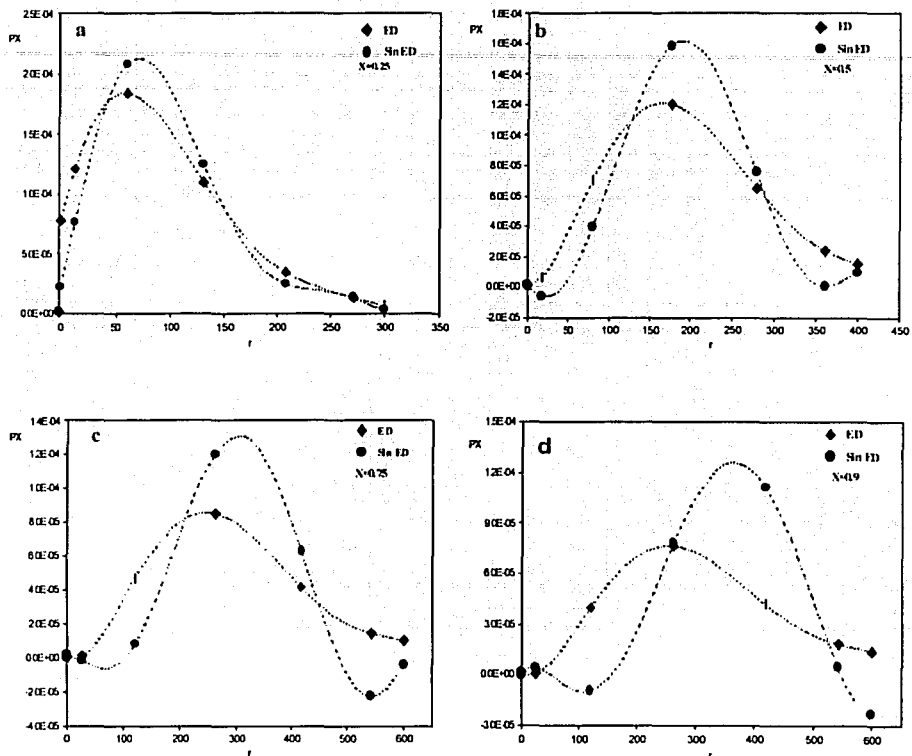


Figura 4-24. Evolución de la distribución de longitud de cadena para especies durmientes, P_X (g/mol), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de acrilato de metilo en masa con terminación, y efectos difusionales (ED). (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.90$. Parámetros cinéticos, difusionales y de volumen libre, tomados de la Tabla 4-3. NT=7.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Finalmente, en la Figura 4-25 se indica el efecto de las restricciones difusionales sobre la DTC de polímero muerto (D) al transcurrir la reacción. Obsérvese que desde bajas conversiones (0.25, Figura 4-25(a)) la distribución de polímero muerto calculada resulta más angosta con los efectos difusionales, debido a la disminución de la constante de terminación k_{td} , como se muestra en la Figura 4-22. En las Figuras 4-25(b) y 4-25(c), la distribución con efectos difusionales es notablemente más estrecha con respecto la distribución obtenida sin efectos difusionales. k_{td} disminuye con la conversión hasta que, a conversiones cercanas a 0.9, k_{td} es menor a la constante de propagación, k_p , la cual por su parte, decrece muy ligeramente durante la reacción, como se observa en la Figura 4-22. Esta tendencia en la distribución indica la presencia de los efectos difusionales en el proceso, los cuales benefician el carácter viviente del mismo. Por una parte, aunque la disminución de k_t retrasa la desactivación de los radicales, la disminución de k_a compensa este efecto y por otra parte, cuando k_d disminuye, se impide que los radicales poliméricos reaccionen entre sí con mayor frecuencia, lo que favorece el carácter viviente. Por último, como la constante cinética de propagación k_p no disminuye mucho, las cadenas pequeñas pueden crecer hasta obtener una longitud similar a la de las cadenas generadas al inicio de la reacción.

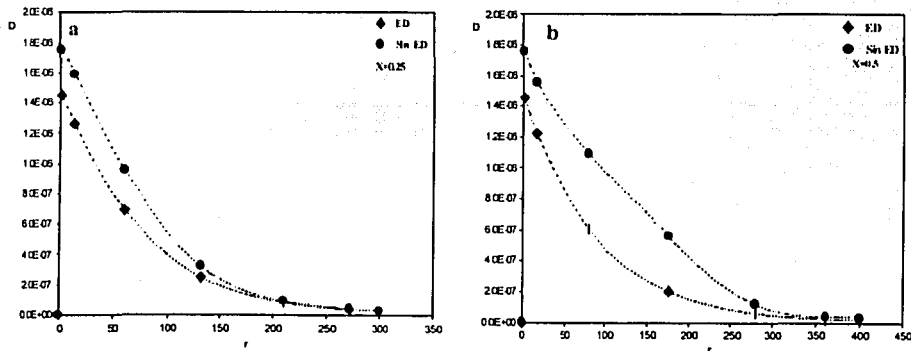


Figura 4-25. Evolución de la distribución de longitud de cadena para polímero muerto, D (g/mol), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de acrilato de metilo en masa con terminación, y efectos difusionales (ED). (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$. Parámetros cinéticos, difusionales y de volumen libre, tomados de la Tabla 4-3. $NT=7$.

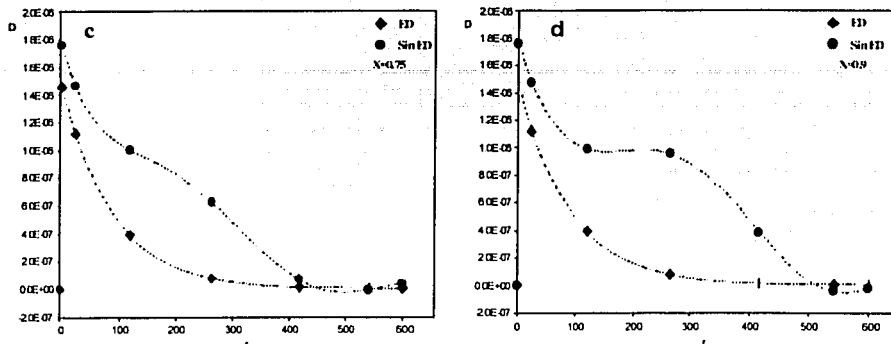


Figura 4-25. Continuación. Evolución de la distribución de longitud de cadena, polímero muerto, D (g/mol), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de acrilato de metilo en masa con terminación, y efectos difusionales (ED). (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos, difusionales y de volumen libre, tomados de la Tabla 4-1. $NT=7$.

d) Comparación de \bar{R}_n y pdi vs. datos experimentales. En la Figura 4-26 se muestra el comportamiento lineal de la longitud de cadena promedio en número con la conversión. Los puntos obtenidos con el método de colocación, se calcularon de manera similar que el caso de MMA; es decir, se resolvieron las fórmulas de cuadratura para cada uno de los momentos. El método de colocación coincide con el método de momentos para los valores de conversión de 0.25, 0.5 y 0.75; sin embargo, para el valor de 0.90, el método de colocación se aleja tanto de los datos experimentales como del método de momentos.

El comportamiento del índice de polidispersidad con la conversión se muestra en la Figura 4-27; como puede observarse, el método de colocación se aproxima mejor a conversiones bajas (0.25) y a conversiones altas (0.9), a los datos experimentales que el método de momentos, el cual predice valores por arriba. Para conversiones intermedias, los datos experimentales están por debajo de los resultados tanto del método de momentos, como del método de colocación ortogonal.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

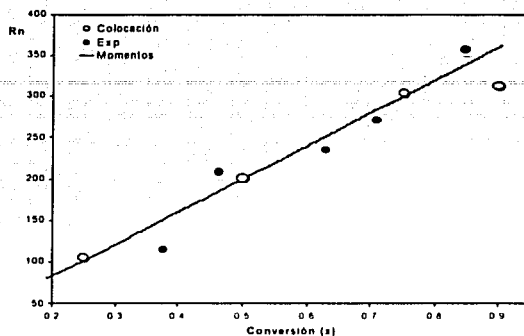


Figura 4-26. Comportamiento de la longitud de cadena promedio en número, \bar{R}_n , vs conversión en el proceso ATRP de acrilato de metilo en masa con terminación, y efectos difusionales (ED). Comparación del método de colocación (NT=4), con datos experimentales y el método de momentos. Parámetros cinéticos, difusionales y de volumen libre, tomados de la Tabla 4-3.

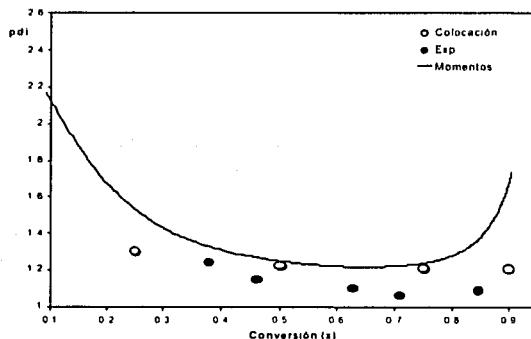


Figura 4-27. Comportamiento del índice de polidispersidad, pdi , vs conversión en el proceso ATRP de acrilato de metilo en masa con terminación, y efectos difusionales (ED). Comparación del método de colocación (NT=4), con datos experimentales y el método de momentos. Parámetros cinéticos, difusionales y de volumen libre, tomados de la Tabla 4-1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.2. Aspectos numéricos. Comparación entre el método de colocación global y PREDICI.

En esta sección se hace una comparación entre las simulaciones obtenidas, a partir del simulador PREDICI y el método de colocación ortogonal global, con el fin de evaluar la capacidad del método de colocación; es decir, se analizarán las predicciones del método de colocación en diferentes puntos de la reacción, y se observará en qué punto de ésta el método de colocación global ya no es una herramienta confiable, en base a las desviaciones que presente respecto al simulador, para predecir la DTC.

4.2.1. Simulaciones para Metacrilato de Metilo (MMA) en solución.

En el primer grupo de simulaciones realizadas en este apartado, para el proceso de metacrilato de metilo en solución⁴⁴, no se consideran ni la reacción de terminación bimolecular, ni los efectos difusionales; por lo tanto, de los valores de Tabla 4-1 se omiten tanto k_{td} , como los parámetros difusionales y de volumen libre. La evolución de la DTC para los radicales poliméricos se muestra en la Figura 4-26, donde se utilizaron cuatro puntos de colocación. Como puede observarse, a valores de conversiones de 0.25, 0.5 y 0.75, Figuras 4-26(a), 4-26(b) y 4-26(c), respectivamente; la solución del modelo se encuentra muy cercana a la de PREDICI, incluso los puntos de colocación coinciden con el simulador. A conversiones mayores (0.99, Figura 4-26(d)), el modelo presenta un punto de inflexión; en comparación, la solución en PREDICI mantiene la forma de decrecimiento suave.

La DTC para el polímero durmiente (PX) se presenta en la Figura 4-27. De manera similar que con la distribución de radicales poliméricos, las soluciones del modelo y PREDICI son semejantes en el intervalo de longitud de cadena para conversiones de 0.25, 0.5 y 0.75, Figuras 4-27(a), 4-27(b) y 4-27(c), respectivamente. Al final de la reacción (conversión de 0.99), la Figura 4-27(d) muestra el punto de inflexión que el polinomio de interpolación predice, en contraste con la solución del PREDICI.

La ausencia de la reacción de terminación produce distribuciones suaves, por lo que se decidió utilizar en ambos casos pocos puntos de colocación ($NT=4$). Por lo que el método de colocación tubo un desempeño aceptable.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

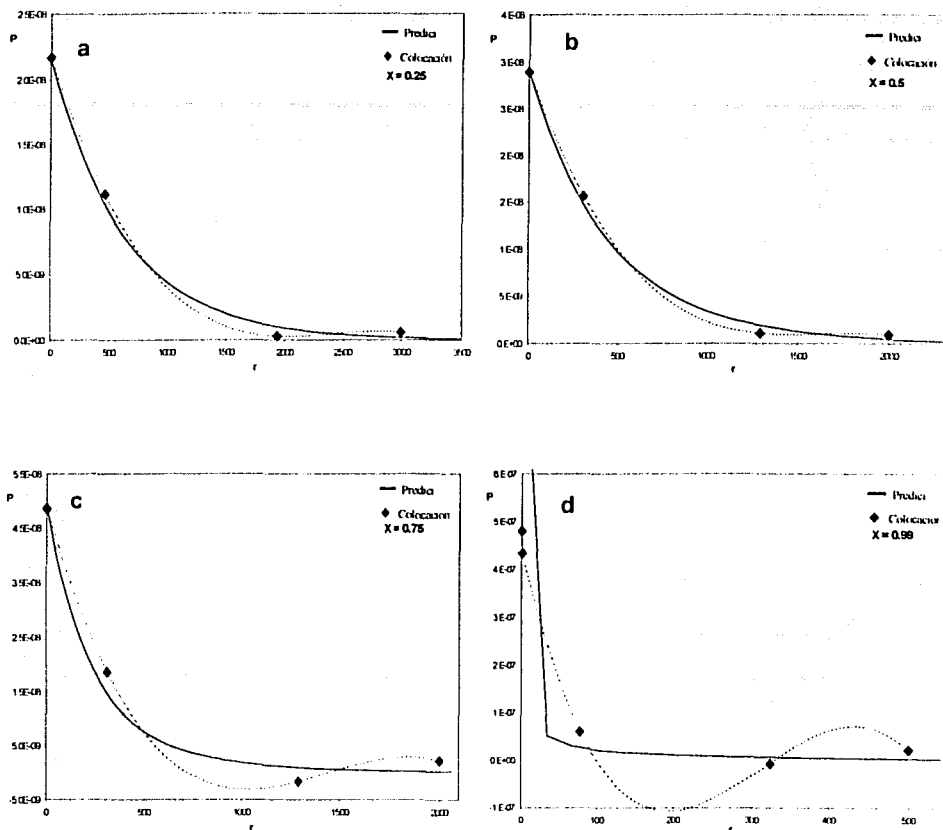


Figura 4-26. DTC para radicales poliméricos, P (g/mol), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución, sin terminación ni efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos tomados de la Tabla 4-1. La línea continua corresponde al simulador PREDICI, los rombos, a los puntos de colocación, para el modelo propuesto en este trabajo. $NT=4$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

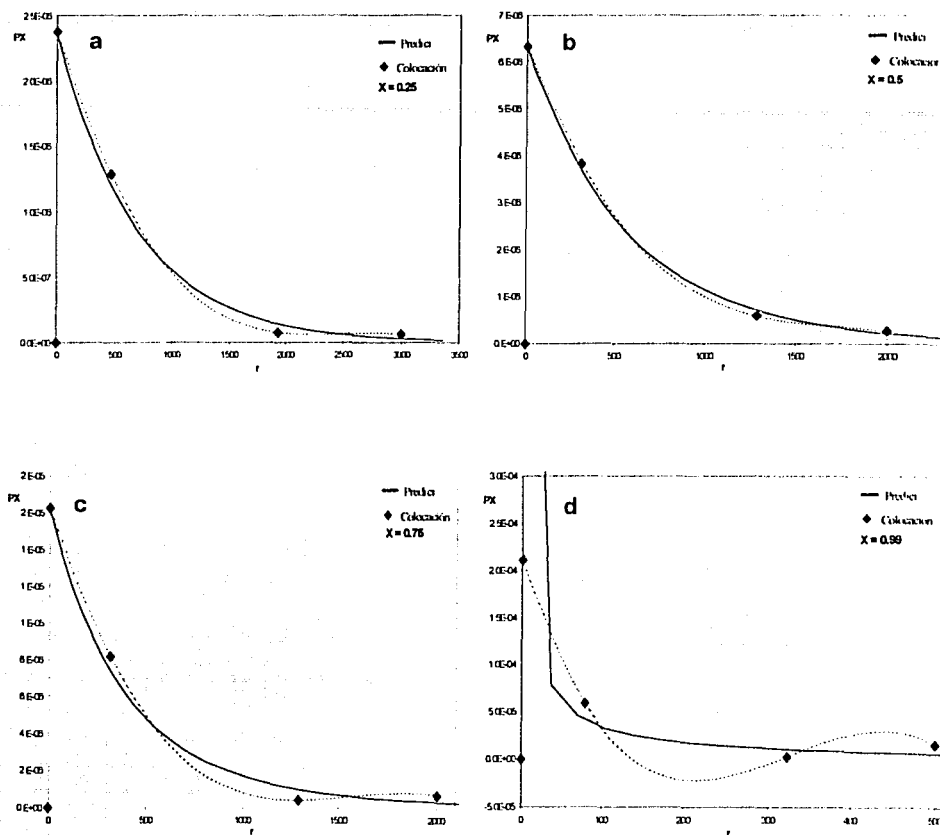


Figura 4-27. DTC para especies durmientes, PX (g/mol), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución, sin terminación ni efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos tomados de la Tabla 4-1. La línea continua corresponde al simulador PREDICI, los rombos, a los puntos de colocación, para el modelo propuesto en este trabajo. $NT=4$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En el siguiente grupo de simulaciones, se incluye la reacción de terminación por desproporción, lo cual representa un caso más realista. Se observó que el método de colocación global es pobre si se utilizaban cuatro puntos de colocación, debido a que la presencia de reacciones de terminación genera distribuciones con gradientes más pronunciados que los observados en las Figuras 4-26 y 4-27, por lo que se decidió trabajar con 7 puntos de colocación.

La evolución de la DTC para radicales poliméricos (P) se observa en la Figura 4-28. Para valores de conversión de 0.25 y 0.5 (Figuras 4-28(a) y 4-28(b)), puede observarse que los puntos de colocación se aproximan satisfactoriamente a la distribución de PREDICI. A conversión de 0.75, la solución del modelo y del simulador distan un poco entre sí, como se muestra en la Figura 4-28(c); ya que el método de colocación no puede predecir la forma bimodal de PREDICI, aunque los cuatro primeros puntos de colocación se aproximan de manera razonable al simulador.

En la Figura 4-28(d), la distribución generada con PREDICI, y la aproximación del polinomio de interpolación resulta insatisfactoria ya que el máximo de esta distribución no coincide con el máximo obtenido por colocación global, y el polinomio de interpolación muestra concavidades hacia abajo en sus extremos; lo cual indica que el método de colocación global empieza a ser inestable.

La evolución de la DTC para cadenas durmientes (PX) se ilustra en la Figura 4-29; Obsérvese que el comportamiento es muy similar al de la Figura 4-28. Para conversiones de 0.25 y 0.50, la aproximación entre el método de colocación y el simulador es aceptable, mientras que a mayor conversión, los puntos de colocación se alejan de la solución del simulador.

La similitud entre los resultados a conversiones de 0.25, 0.5 y 0.75, ocurre en la DTC de polímero muerto; como se muestra en las Figuras 4-30(a), 4-30(b) y 4-30(c), donde los puntos de colocación coinciden con la solución de PREDICI de manera muy satisfactoria. Esto era de esperarse; ya que, la pendiente en este tipo de distribuciones no es muy pronunciada. No obstante el modelo también es capaz de predecir el máximo exhibido por PREDICI en la Figura 4-30(d).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

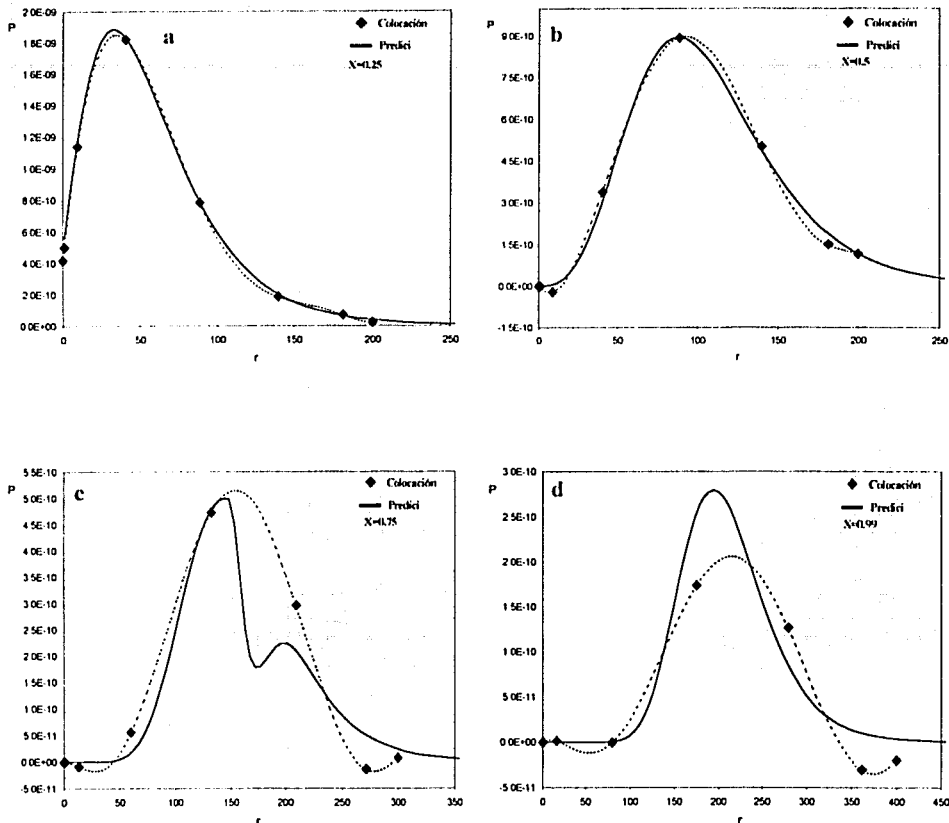


Figura 4-28. DTC para radicales poliméricos, P (g/mol), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución con terminación, sin efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos tomados de la Tabla 4-1. La línea continua corresponde al simulador PREDICI, los rombos, a los puntos de colocación, para el modelo propuesto en este trabajo. $NT=7$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

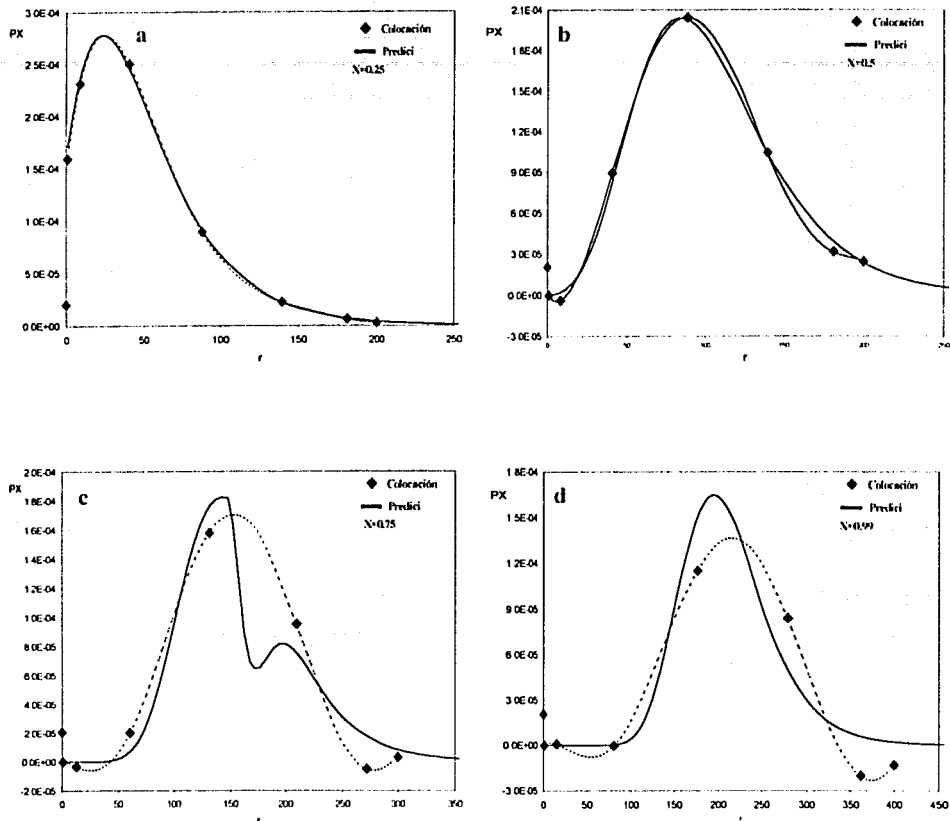


Figura 4-29. DTC para especies durmientes, PX (g/mol), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución con terminación, sin efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos tomados de la Tabla 4-1. La línea continua corresponde al simulador PREDICI, los rombos, a los puntos de colocación, para el modelo propuesto en este trabajo. $NT=7$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

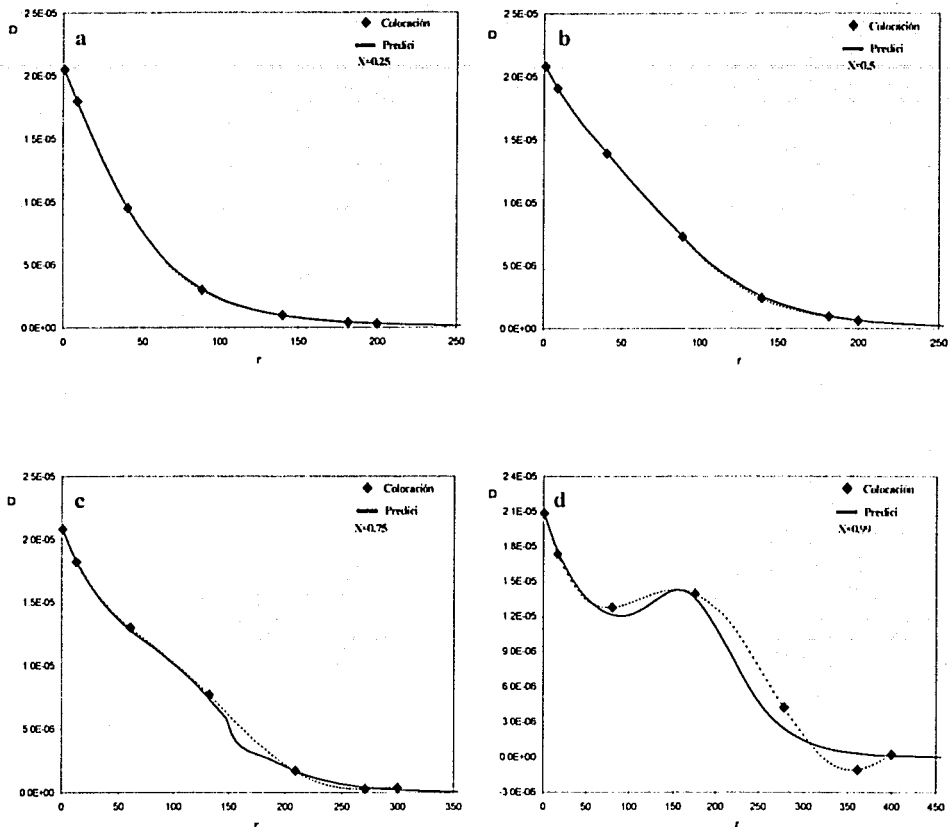


Figura 4-30. DTC para polímero muerto, D (g/mol), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución con terminación, sin efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos tomados de la Tabla 4-1. La línea continua corresponde al simulador PREDICI, los rombos, a los puntos de colocación, para el modelo propuesto en este trabajo. $NT=7$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.2.2. Simulaciones para Acrilato de Metilo (MA) en masa.

A continuación se muestra la evolución de la DTC del proceso ATRP en masa para MA⁴². Se comparan los resultados entre el modelo y PREDICI para las situaciones análogas a las de la sección anterior. Los parámetros cinéticos, difusionales, de volumen libre, así como condiciones del proceso que se utilizaron en el modelo, se enlistan en la Tabla 4-3.

En la Figura 4-31 se ilustra la evolución de la DTC de los radicales poliméricos (P) para el caso sin reacción de terminación por desproporción. Las soluciones del modelo y de PREDICI son muy similares durante la mayor parte de la reacción, como se observa en las Figuras 4-31(a), 4-31(b) y 4-31(c), sin embargo, a conversión elevada (0.99, Figura 4-31(d)) el polinomio de interpolación presenta un punto de inflexión. En la evolución para la DTC de especies durmientes (PX), ocurre la misma tendencia que en el caso de radicales poliméricos: predicciones muy similares entre el polinomio de interpolación del modelo y el simulador a conversiones de 0.25, 0.5 y 0.75, como se muestra en las Figuras 4-32(a), 4-32(b) y 4-32(c), y el punto de inflexión a conversión de 0.99 (Figura 4-32(d)). En ambas figuras se emplearon cuatro puntos de colocación.

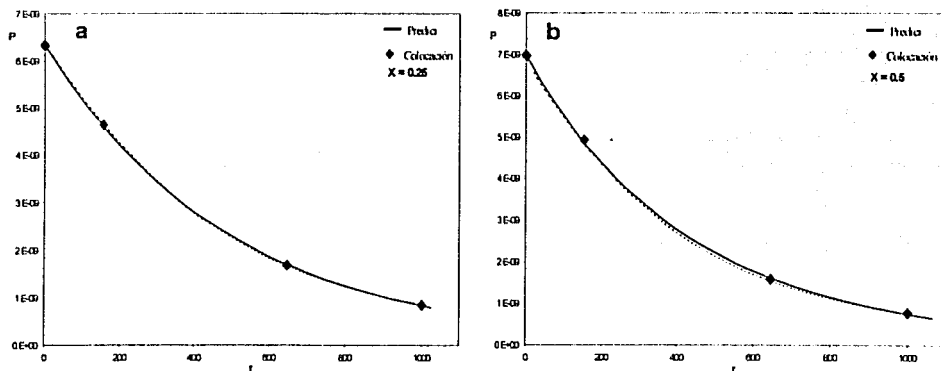


Figura 4-31. DTC para radicales poliméricos, P (g/mol), a diferentes conversiones en el proceso ATRP de acrilato de metilo en masa, sin terminación ni efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$. Parámetros cinéticos, difusionales y de volumen libre, tomados de la Tabla 4-3. La línea continua corresponde al simulador PREDICI, los rombos, a los puntos de colocación, para el modelo propuesto en este trabajo. $NT=4$.

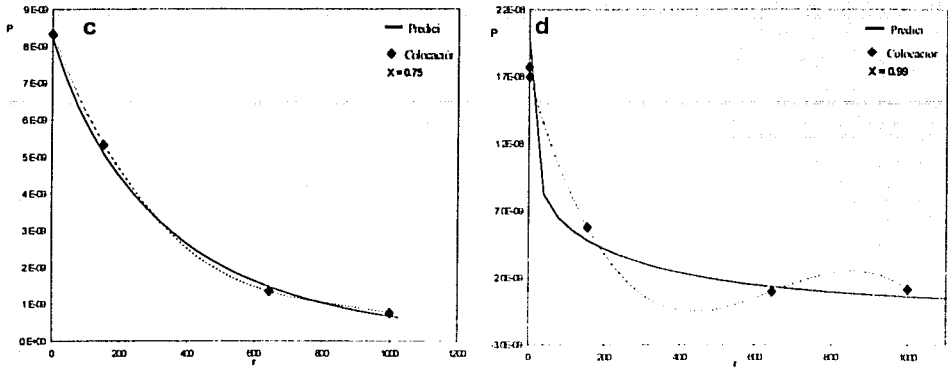


Figura 4-31. Continuación. DTC para radicales poliméricos, P (g/mol), a diferentes conversiones en el proceso ATRP de acrilato de metilo en masa, sin terminación ni efectos difusionales. (c) $X = 0.5$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos, difusionales y de volumen libre, tomados de la Tabla 4-3. La línea continua corresponde al simulador PREDICI, los rombos, a los puntos de colocación, para el modelo propuesto en este trabajo. $NT=4$.

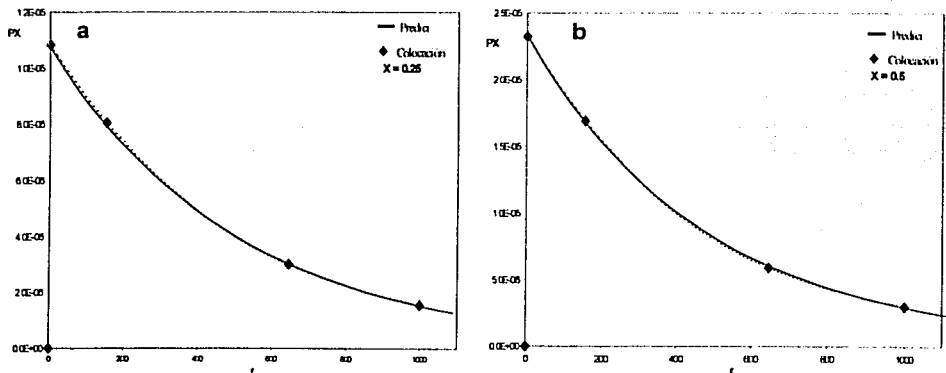


Figura 4-32. DTC para especies durmientes, PX (g/mol), a diferentes conversiones en el proceso ATRP de acrilato de metilo en masa, sin terminación ni efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$. Parámetros cinéticos, difusionales y de volumen libre, tomados de la Tabla 4-3. La línea continua corresponde al simulador PREDICI, los rombos, a los puntos de colocación, para el modelo propuesto en este trabajo. $NT=4$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

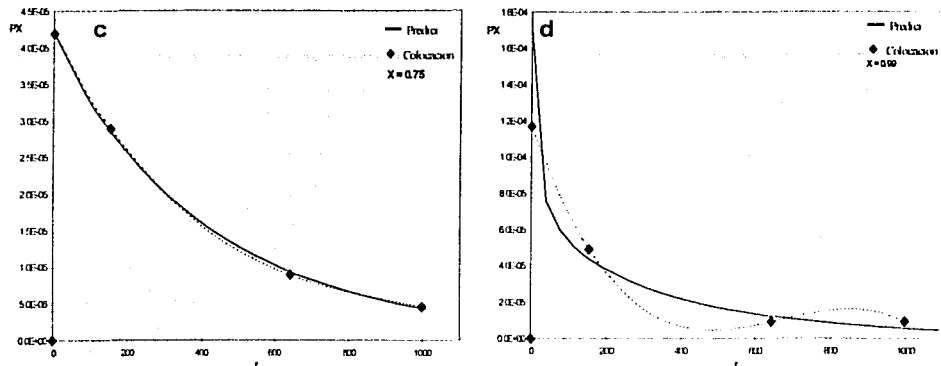


Figura 4-32. Continuación. DTC para especies durmientes, PX (g/mol), a diferentes conversiones en el proceso ATRP de acrilato de metilo en masa, sin terminación ni efectos difusionales. (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos, difusionales y de volumen libre, tomados de la Tabla 4-3. La línea continua corresponde al simulador PREDICI, los rombos, a los puntos de colocación, para el modelo propuesto en este trabajo. $NT=7$.

La evolución de la DTC para radicales poliméricos cuando hay terminación por desproporción, se presenta en las Figura 4-33. Nótese que la tendencia que existe en la simulación de la DTC de radicales poliméricos no es similar a la que se manifiesta para MMA, ya que a conversión de 0.25 (Figura 4-33(a)) dos puntos de colocación generan un máximo mayor que el obtenido por el simulador; no obstante, la proximidad que tienen al simulador tanto los primeros dos puntos, como los últimos tres.

A conversión de 0.5, los puntos de colocación y la distribución calculada con el polinomio de interpolación se aproxima mejor a la solución de PREDICI, ya que los máximos entre ambas soluciones son más cercanos, como se ilustra en la Figura 4-33(b). Para una conversión de 0.75 la aproximación mejora de manera considerable; sin embargo las oscilaciones en los extremos son más pronunciadas (Figura 4-33(c)). A conversión de 0.99 la aproximación del método de colocación no mejora.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

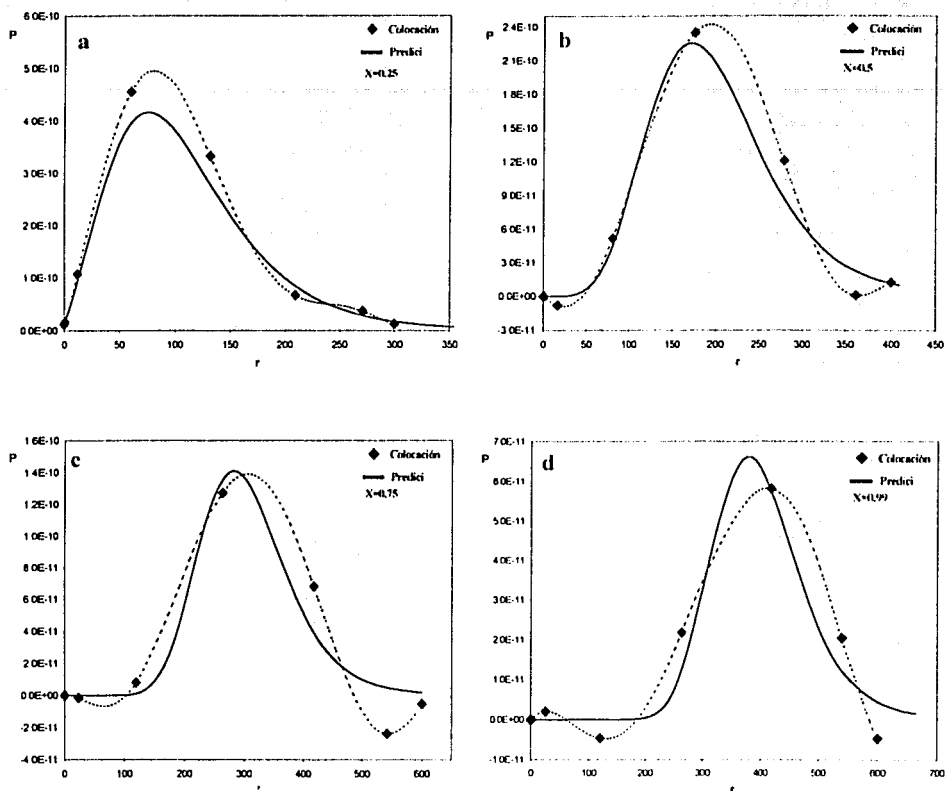


Figura 4-33. DTC para radicales poliméricos, P (g/mol), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución con terminación, sin efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos tomados de la Tabla 4-1. La línea continua corresponde al simulador PREDICI, los rombos, a los puntos de colocación, para el modelo propuesto en este trabajo. $NT=7$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Figura 4-34 se observa la evolución de la distribución para especies durmientes (PX). En contraste con la Figura 4-33, a conversión de 0.25, y 0.5 la aproximación de la solución del modelo a PREDICI es mejor. A medida que avanza la reacción, a conversiones de 0.75 y 0.99 las soluciones del modelo y del simulador se alejan entre sí (Figuras 4-34(b), 4-34(c) y 4-34(d)).

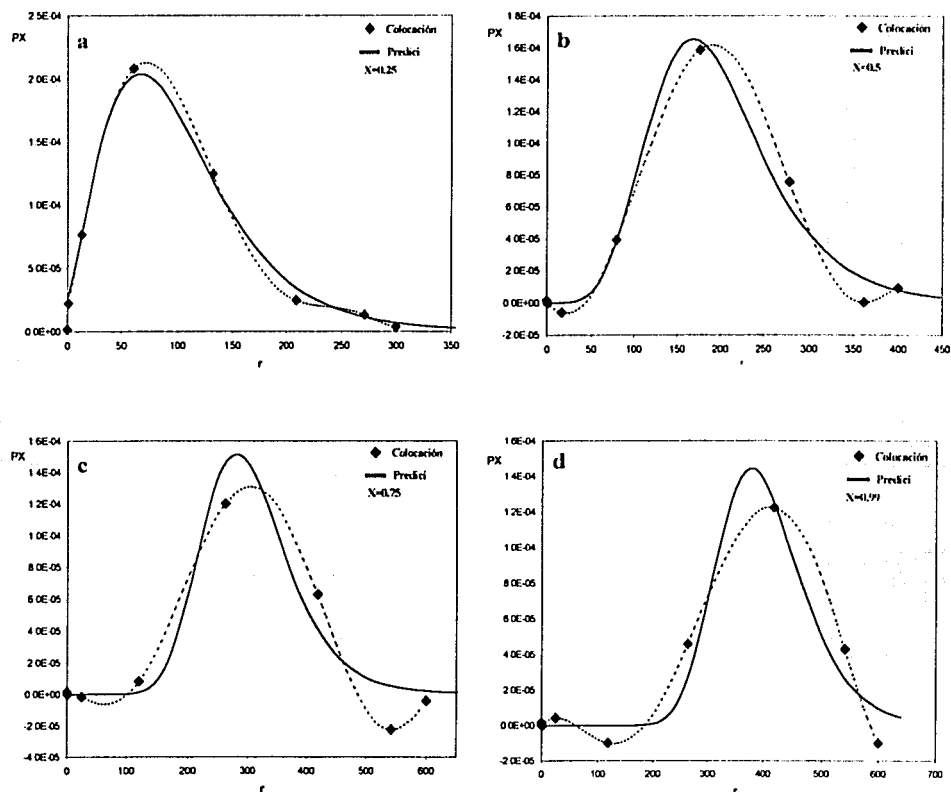


Figura 4-34. DTC para especies durmientes, PX (g/mol), a diferentes conversiones, en el proceso ATRP de metacrilato de metilo en solución con terminación, sin efectos difusivos. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos tomados de la Tabla 4-1. La línea continua corresponde al simulador PREDICI, los rombos, a los puntos de colocación, para el modelo propuesto en este trabajo. $NT=7$.

Para concluir esta sección, la DTC de polímero muerto (D) obtenida con el modelo y con PREDICI se ilustra en la Figura 4-35. Como puede apreciarse en las Figuras 4-35(a) y 4-35(b), los puntos de colocación y el polinomio de interpolación coinciden con la solución de PREDICI para conversiones de 0.25 y 0.5. Para conversión de 0.75, se observa que la solución del modelo se aleja ligeramente del simulador. Finalmente, el modelo es capaz de reproducir con un solo elemento con el comportamiento bimodal que obtiene el simulador, como se aprecia en la Figura 4-35(d); que en comparación con el caso de MMA (Figura 4-30(d)), es más pronunciado.

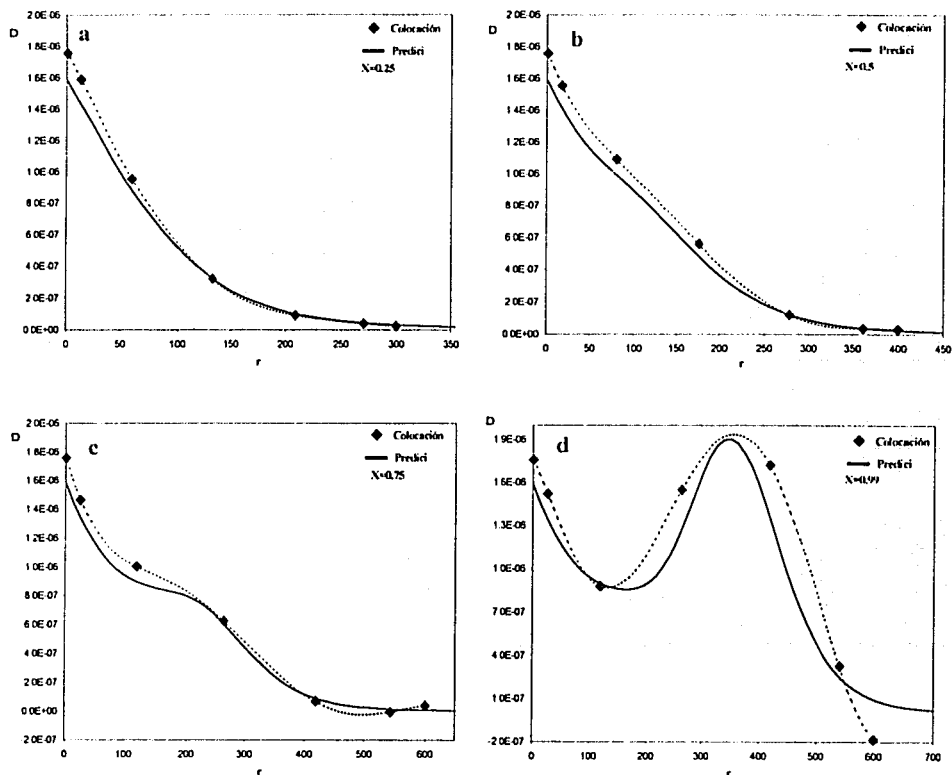


Figura 4-33. DTC para polímero muerto, D (g/mol), a diferentes conversiones en el proceso ATRP de acrilato de metilo en masa, con terminación, sin efectos difusionales. (a) $X = 0.25$, (b) $X = 0.5$, (c) $X = 0.75$, (d) $X = 0.99$. Parámetros cinéticos, difusionales y de volumen libre, tomados de la Tabla 4-3. La línea continua corresponde al simulador PREDICI, los rombos, a los puntos de colocación, para el modelo propuesto en este trabajo. $NT=7$.

CAPITULO 5. Resultados para otros procesos usando PREDICI.

En este capítulo se calculan las distribuciones completas de pesos moleculares para la homopolimerización de estireno mediante los siguientes procesos: ATRP^{7,8}, RAFT⁹, Nitróxidos (NMRP)¹⁰ (procesos monomolecular y bimolecular), Iniferter¹¹, así como también para la polimerización aniónica¹⁴. Todas las simulaciones presentadas en éste capítulo se obtuvieron con el simulador Predici. La motivación de llevar a cabo estas simulaciones, fue la de analizar teóricamente las distribuciones que se esperaría obtener para cada uno de los procesos anteriormente mencionados y compararlas entre sí, con el fin de observar las diferencias entre las DTC del proceso viviente y de los procesos de polimerización radicalica controlada (CRP). En dicho estudio se observará qué tanto se acercan los procesos controlados a la polimerización aniónica y se determinará teóricamente, en base a ésta comparación, qué mecanismo es menos eficiente en esos términos.

5.1. Polimerización aniónica.

En este caso se consideró la polimerización aniónica de estireno, iniciada con naftalenida de sodio (ésta sal se obtiene al disolver naftaleno (Nph) en un éter diprótico, haciéndola reaccionar con sodio *Na*, lo que se obtiene la solución del par iónico (Nph⁻ Na⁺)¹²) en oxaciclopentano, conocido como tetrahidrofurano (THF), a una temperatura de 25 °C^{13, 14}. La constante de disociación del par iónico esta dada por la siguiente expresión

$$K_{eq} = \frac{[R^-][G^+]}{[R^-G^+]}$$

5-1

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

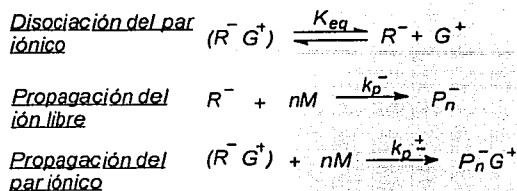


Figura 5-1. Mecanismo de la polimerización Aniónica en THF.

Como el THF es un disolvente polar, se considera que la iniciación es instantánea¹³, por lo tanto, en el mecanismo de la Figura 5-1 solo se toma en cuenta la reacción de propagación tanto del anión libre, como del par iónico. Los parámetros cinéticos proporcionados al simulador y las condiciones del proceso usadas, se enlistan en la Tabla 5-1. Aquí se asignó el valor de 3.5, a la concentración inicial de monómero $[M]_0$, ya que la polimerización se realizó en THF.

Tabla 5-1. Parámetros y condiciones de la polimerización Aniónica de estireno en THF.

Parámetro	Valor	Unidades.	Referencia o comentarios
k_p^-	6.5×10^4	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	14, 66
k_p^\pm	80	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	14, 66
$[M]_0$	3.5	mol L^{-1}	140
K_{eq}	1.22×10^{-7}	mol L^{-1}	14, 66
$[I]_0$	1×10^{-3}	mol L^{-1}	14
$[R^-]$	1.22×10^{-5}	mol L^{-1}	14*
$[R^-(G^+)]$	9.88×10^{-4}	mol L^{-1}	14*
T	25	$^\circ\text{C}$	14

* Iniciación rápida en comparación con la propagación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Figura 5-2, se muestra la distribución en número normalizada, $w(r)$, para las especies activas de la polimerización aniónica. Se presenta la distribución a dos conversiones de monómero: 0.5 y 1, como puede observarse, aumenta la distribución y en ambos casos la distribución es angosta.

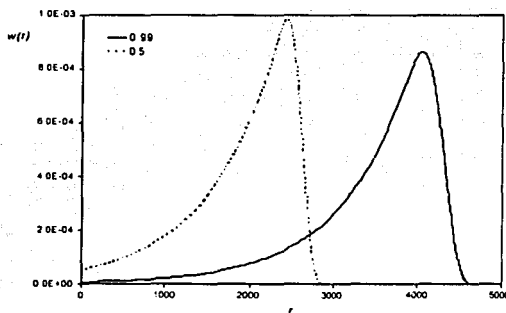
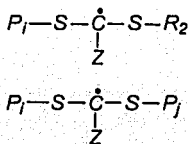


Figura 5-2. DTC en número, $w(r)$, para la polimerización aniónica a dos conversiones: 0.5 (línea discontinua) y 0.99 (línea continua).

5.2. RAFT.

En esta sección se simuló el proceso RAFT para estireno a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. El principal problema para implementar en PREDICI el mecanismo de reacción de este proceso (Figura 1-6a), fue asignar de manera directa una especie con dos longitudes de cadena distintas, que corresponda a los intermediarios formados en la reacción adición-fragmentación (ver figura 5-3)



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 5-3. Intermediarios de las reacciones de adición-fragmentación en RAFT.

Para evitar este problema, Barner-Kowollik et al.⁹, propusieron el siguiente mecanismo de reacción para ser implementado en PREDICI, a excepción de las reacciones de terminación por desproporción y combinación, consideradas por separado, e iniciación térmica[†], las cuales se incluyeron por nuestra cuenta (ver Figura 5-4).

Los parámetros cinéticos y condiciones del proceso se encuentran listados en la Tabla 5-2. [RAFT] representa al iniciador cumilditiobenzoato de acuerdo a la estructura general de este tipo de iniciadores, presentada en la Figura 1-6, el sustituyente Z es el grupo fenilo y R el grupo cumilo [I] al iniciador 2,2-azobisisobutilonitrilo (AIBN).

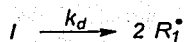
Tabla 5-2. Parámetros y condiciones de la polimerización RAFT de estireno en masa.

Parámetro	Valor	Unidades.	Referencia o comentarios
k_p	343.45	$L\ mol^{-1}\ s^{-1}$	141
k_{tc}	1.077×10^8	$L\ mol^{-1}\ s^{-1}$	142
k_d	8.2×10^{-6}	s^{-1}	9
k_{fc}	3.5×10^5	$L\ mol^{-1}\ s^{-1}$	9
k_b	5.4×10^5	$L\ mol^{-1}\ s^{-1}$	9
k_{-b}	0.033	$L\ mol^{-1}\ s^{-1}$	9
k_{dim}	6.45×10^{-11}	$L\ mol^{-1}\ s^{-1}$	11
k_{thi}	3.7×10^{-10}	$L\ mol^{-1}\ s^{-1}$	11
[RAFT] ₀	0.033	$mol\ L^{-1}$	9
[I] ₀	3.5×10^{-3}	$mol\ L^{-1}$	9
T	60	°C	9, 79

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

[†]Las reacciones de dimerización e iniciación térmica de los mecanismos del presente capítulo, corresponden a las propuestas para el caso de estireno, por ser el monómero del cual se simuló su homopolimerización. Para más detalles véase ref [10] y ref [11]

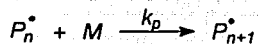
Iniciación



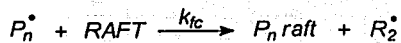
Primera propagación (radical primario)



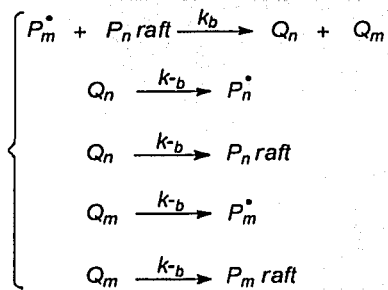
Propagación



Transferencia al agente RAFT



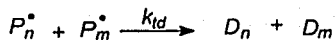
Mecanismo simplificado de adición-fragmentación



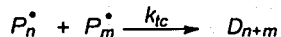
Primera propagación (grupo saliente)



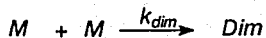
Terminación por desproporción



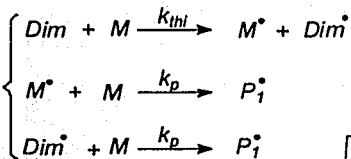
Terminación por combinación



Dimerización



Iniciación térmica

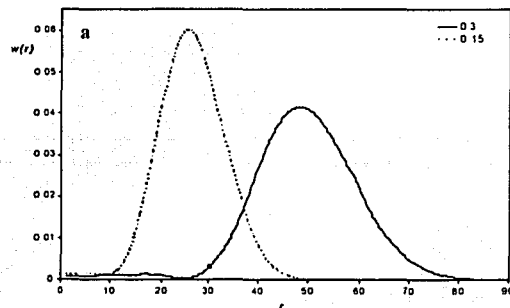


TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 5-4. Mecanismo del proceso RAFT.

En la Figura 5-5 se muestran las distribuciones en peso para las diferentes especies participantes en el proceso, a 0.15 y 0.3 de conversión. Es necesario mencionar que cuando en la gráfica de conversión contra tiempo se alcanza el valor aproximado de 0.3, la simulación no puede rebasar este valor y avanzar en la escala de tiempo, ya que permanece constante (conversión límite), por lo que los datos reportados corresponden a este valor de conversión, además a conversiones elevadas no pudo obtenerse una DTC satisfactoria para el polímero muerto D . La DTC reportada por Barner-Kowollik⁹, corresponde también a valores bajos de conversión, presuntamente por los problemas que aquí se expusieron.

La DTC La distribución de radicales poliméricos, P , se ilustra en la Figura 5-5(a). Para las especies durmientes $Prft$, en la Figura 5-5(b). La interpretación para las especies Qm y Qn , es un tanto complicada, debido a que no pertenecen concretamente a una especie polimérica, sino que tienen la función de "memoria de longitud de cadena" del macroradical de la Figura 5-3. La DTC para las especies Qm y Qn se aprecia en la Figura 5-5(c). La DTC para polímero muerto, D , se muestra en la Figura 5-5(d).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

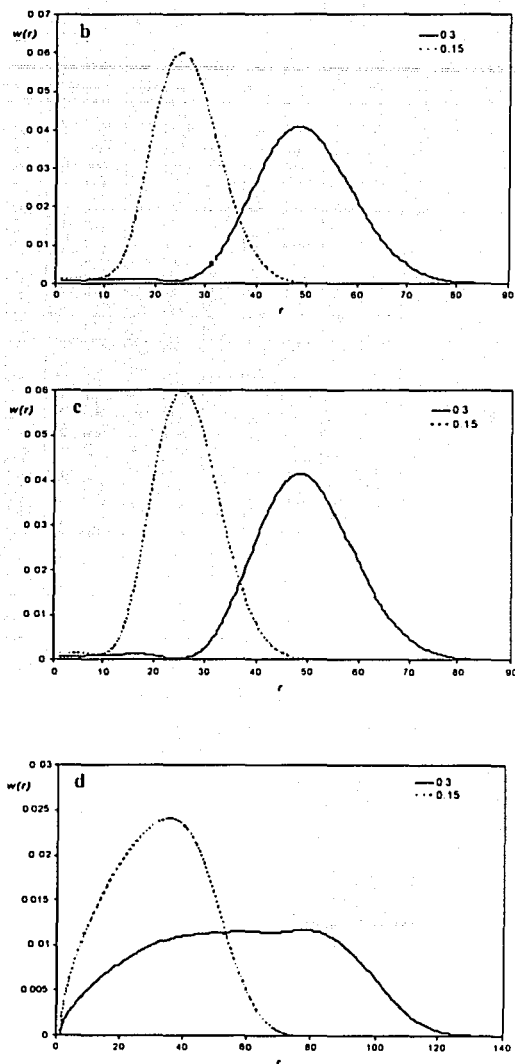


Figura 55. DTC en número, $w(r)$, para el proceso RAFT a dos conversiones: 0.15 (línea discontinua) y 0.3 (línea continua). (a): radicales poliméricos (P_n). (b): especies durmientes (P_{rafn}). (c): especies Q_m y Q_n . (d): polímero muerto (D_n).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.3. INIFERTER.

A continuación se presentan los resultados para la polimerización de estireno a una temperatura de 85 °C, mediante el proceso Iniferter. Las reacciones mostradas en la Figura 5-6, pertenecen al mecanismo planteado para dicho proceso¹¹.

Para este grupo de simulaciones, se muestran en la Tabla 5-3 los parámetros cinéticos y condiciones de proceso, donde el agente Iniferter, denotado por [Inif] corresponde al compuesto 2,3-diciano-2,3-di-(p-N,N-dietilditiocarbamilmetil)fenil succinato (DDDCS).

Tabla 5-3. Parámetros de la polimerización Iniferter de estireno en masa.

Parámetro	Valor	Unidades.	Referencia o comentarios
k_p	773.6	$L\ mol^{-1}\ s^{-1}$	141
k_{tc}	1.32×10^8	$L\ mol^{-1}\ s^{-1}$	142
k_{t2}	9×10^{-5}	s^{-1}	11
k_b	$4 (\pm 1.35) \times 10^9$	$L\ mol^{-1}\ s^{-1}$	11
k_r	0.87	$L\ mol^{-1}\ s^{-1}$	11
k_{dim}	6.45×10^{-11}	$L\ mol^{-1}\ s^{-1}$	11
k_{thi}	3.71×10^{-10}	$L\ mol^{-1}\ s^{-1}$	11
[M] ₀	8.7	$mol\ L^{-1}$	11
[Inif] ₀	0.0174	$mol\ L^{-1}$	11
T	85	°C	11

En la Figura 5-7 se pueden apreciar las distribuciones en peso de las distintas especies poliméricas. Para radicales poliméricos, P , se observa en la Figura 5-7(a) que hay una ampliación de la DTC a una conversión de 0.99. Para las especies durmientes $Pinif$, la DTC observa un comportamiento similar, como se ilustra en la Figura 5-7(b). Para la DTC de polímero muerto, se observa un ligero adelgazamiento al aumentar la conversión, de acuerdo a la figura 5-7(c).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

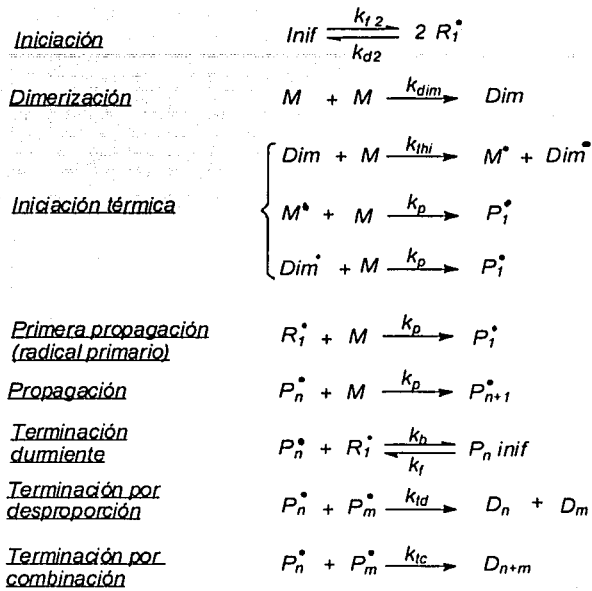
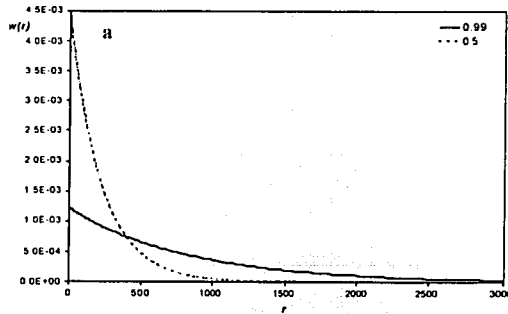


Figura 5-6. Mecanismo del proceso Iniferter.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

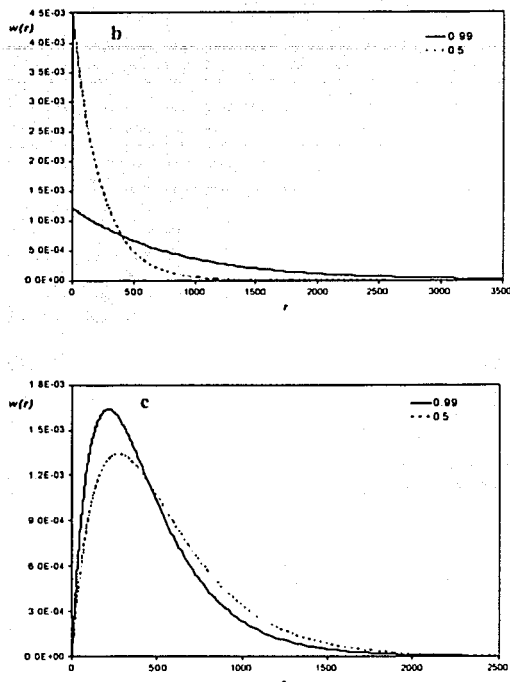


Figura 5-7. DTC en número, $w(r)$, para el proceso Iniferter a dos conversiones: 0.5 (línea discontinua) y 0.99 (línea continua). (a): radicales poliméricos (P_n). (b): especies durmientes ($Pinif_n$). (c): polímero muerto (D_n).

5.4. Nitróxidos.

Para el proceso de nitróxidos, las simulaciones se llevaron a cabo partiendo de un mecanismo que comprende tanto el proceso monomolecular como el bimolecular¹⁰; el cual se ilustra en la Figura 5-8. La peculiaridad de este mecanismo global, es que está pensado para cambiar entre el proceso monomolecular y bimolecular tan sólo al hacer cero las constantes cinéticas y las condiciones iniciales en las EDO respectivas.

En la Tabla 5-4, se enlistan los parámetros cinéticos y condiciones para el proceso bimolecular de nitróxidos para estireno a 130 °C. [I] corresponde al iniciador, peróxido de benzoilo (BPO), mientras que $[NOx^*]$, corresponde al radical nitroxilo NO^* , denominado como *CGX PR 298*¹⁰, del cual no se dio a conocer su estructura química, ya que por razones de propiedad, ésta no se reporta¹⁰.

Tabla 5-4. Parámetros de la polimerización por Nitróxidos para estireno en masa, proceso bimolecular.

Parámetro	Valor	Unidades.	Referencia o comentarios
k_p	2.63×10^3	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	141
k_{tc}	1.77×10^8	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	142
k_d	9.26×10^{-3}	s^{-1}	10
k_b	4.37×10^9	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	10
k_f	3.76×10^{-3}	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	10
k_{dim}	3.37×10^{-7}	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	10
k_{thi}	6×10^{-7}	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	10
$[M]_0$	8.7	mol L^{-1}	10
$[I]_0$	6.7×10^{-3}	mol L^{-1}	10
$[NOx^*]_0$	8.7×10^{-2}	mol L^{-1}	10
T	130	°C	10

Para el proceso bimolecular, la distribuciones en peso de las diferentes especies poliméricas se muestran en la Figura 5-9. La DTC para radicales poliméricos, P , a dos diferentes conversiones, puede observarse en la Figura 5-9(a). Las DTC para especies durmientes, $PONx$, se muestra en la Figura 5-9(b) Para el polímero muerto, D , se aprecia su DTC en la Figura 5-9(c).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

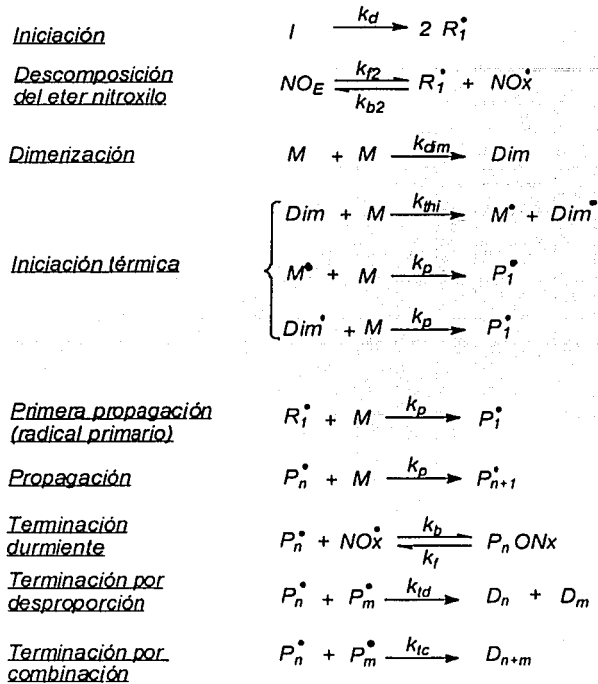
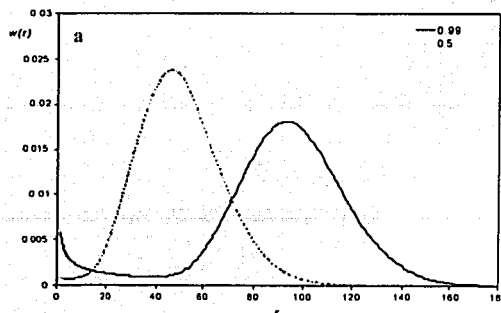


Figura 5-8. Mecanismo del Proceso Nitróxidos.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

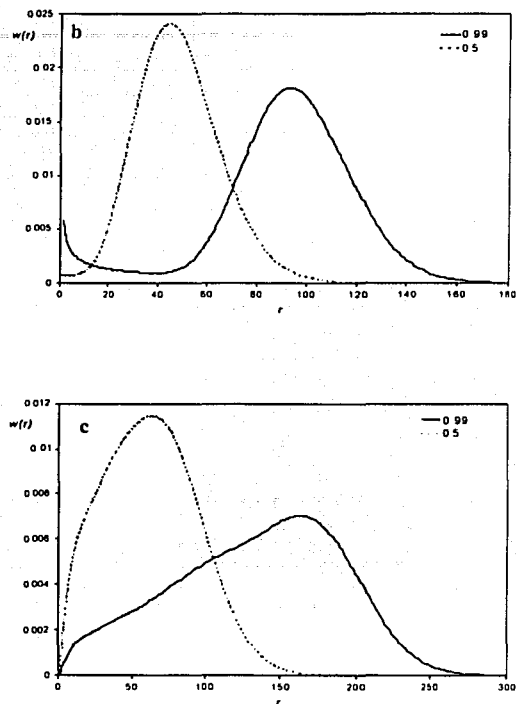


Figura 5-9. DTC en número, $w(r)$, para el proceso bimolecular de Nitróxidos a dos conversiones: 0.5 (línea discontinua) y 0.99 (línea continua). (a): radicales poliméricos (P_n). (b): especies durmientes (PON_{x_n}). (c): polímero muerto (D_n).

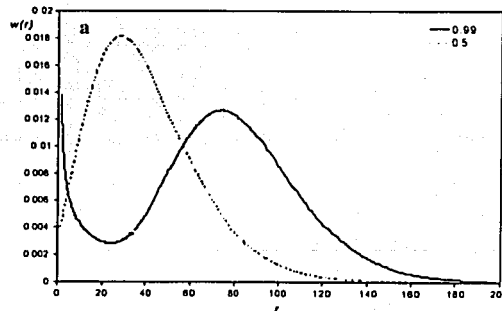
Los parámetros cinéticos y condiciones de proceso que fueron utilizados para simular el caso monomolecular se resumen en la Tabla 5-5. El compuesto que se encarga de la iniciación y de proporcionar la especie controladora, NO^* , se denota como $[NO_R]$, cuyo nombre es *CGX PR 299*¹⁰.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 5-5. Parámetros de la polimerización por Nitróxidos para estireno en masa, proceso monomolecular.

Parámetro	Valor	Unidades.	Referencia o comentarios
k_p	2.63×10^3	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	141
k_{tc}	1.77×10^8	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	142
k_{t2}	2.04×10^8	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	10
k_{r2}	9.14×10^{-3}	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	10
k_b	4.37×10^9	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	10
k_r	3.76×10^{-3}	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	10
k_{dim}	3.5×10^{-7}	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	10
k_{thi}	6×10^{-7}	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	10
$[M]_0$	8.7	mol L^{-1}	10
$[NO_x]_0$	8.7×10^{-2}	mol L^{-1}	10
T	130	$^{\circ}\text{C}$	10

La distribución correspondiente a los radicales poliméricos, P , se muestra en la Figura 5-10(a), la DTC aumenta de 0.5 a 0.99 de conversión. En la Figura 5-10(b) se muestra la distribución para especies durmientes, PON_x , donde aumenta también la DTC de esta especie con la conversión. En el caso del polímero muerto, la DTC es mayor para una conversión de 0.99 que de 0.5 (Figura 5-10c).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

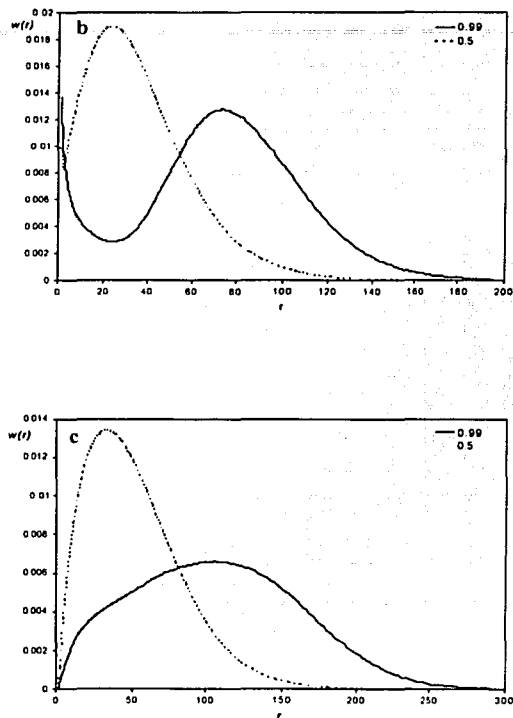


Figura 5-10. DTC en número, $w(r)$, para el proceso monomolecular de Nitróxidos a dos conversiones: 0.5 (línea discontinua) y 0.99 (línea continua). (a): radicales poliméricos (P_n). (b): especies durmientes ($PONx_n$). (c): polímero muerto (D_n).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.5. ATRP.

Finalmente, en este apartado es representada la polimerización ATRP de estireno, a 110 °C. El mecanismo empleado fue el propuesto por Zhu⁶⁶, pero además se añadieron las reacciones de iniciación térmica, lo que dio como resultado el esquema de la Figura 5-11.

La Tabla 5-6 muestra la lista de los parámetros utilizados en la simulación. El iniciador, denotado por [RX], es bromuro de 1-fenil etilo (1-PEBr), el catalizador, denominado como [C], es bromuro de cobre (CuBr), acomplejado con 4,4'-di-(5-nonil)-2,2'-bipiridina (dNbipy).

Tabla 5-6. Parámetros de la polimerización ATRP de estireno en masa.

Parámetro	Valor	Unidades.	Referencia o comentarios
k_p	1.56×10^3	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	141
k_{te}	1.567×10^8	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	142
k_b	1.1×10^7	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	143
k_f	0.45	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	143
k_{dim}	3.37×10^7	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	10
k_{thi}	6.0×10^7	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	10
[M] ₀	8.7	mol L^{-1}	34
[RX] ₀	8.7×10^{-2}	mol L^{-1}	34
[C] ₀	8.7×10^{-2}	mol L^{-1}	34
T	110	°C	34

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

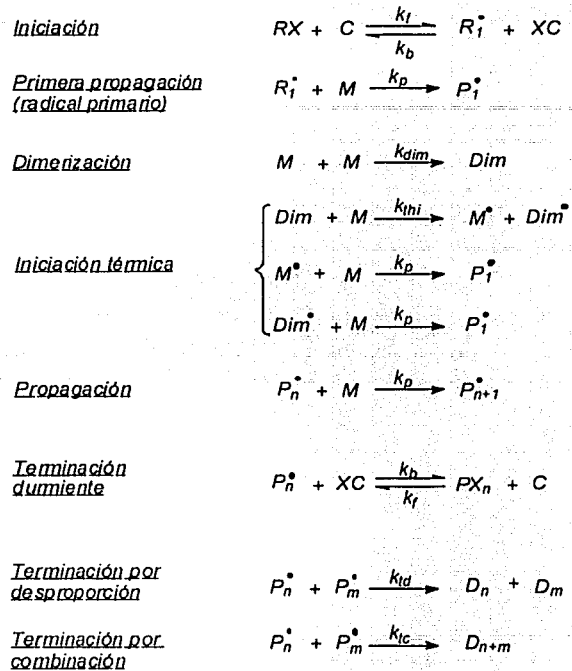


Figura 5-11. Mecanismo del proceso ATRP.

La DTC para radicales poliméricos, P , se muestra en la Figura 5-12(a) Para las especies durmientes, PX , en la Figura 5-12(b) y para el polímero muerto, D , en la Figura 5-12(c). La tendencia observada para cada una de estas especies, es similar a los otros casos, es decir cuando la distribución va de una conversión de 0.5 a 0.99, existe un ensanchamiento en la DTC de radicales poliméricos, especies durmientes y polímero muerto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

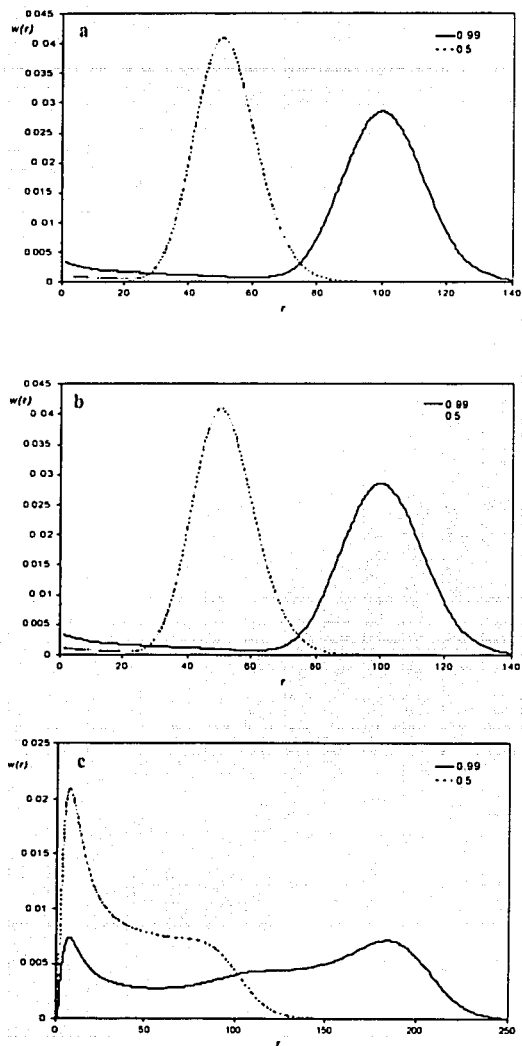


Figura 5-12. DTC en peso $w(r)$ para el proceso ATRP a dos conversiones: 0.5 (línea discontinua) y 0.99 (línea continua). (a): radicales poliméricos (P_n). (b): especies durmientes (P_n^*). (c): polímero muerto (D_n).

5.6. Comparación entre las distribuciones de los diferentes mecanismos.

Para concluir este capítulo, se presenta en la Figura 5-13 una comparación entre las distribuciones obtenidas con PREDICI para los distintos procesos de radicación viviente, con excepción de RAFT, por los problemas que se presentaron con dichas simulaciones.

La Figura 5-13(a) muestra la comparación entre las DTC normalizadas, para los radicales poliméricos, P , al final de la reacción. La DTC para el proceso ATRP resultó ser la más angosta de todas, seguida por el proceso de Nitróxidos de tipo bimolecular, mientras que la DTC del proceso monomolecular ocupa el tercer lugar en amplitud; por último, el mecanismo Iniferter produce la DTC más amplia. Lo anterior sugiere que el proceso ATRP, debido al mecanismo catalítico de activación-desactivación, mantiene el tamaño uniforme en las especies activas; es decir, la molécula controladora, XC , por un lado reacciona con un radical para formar la especie C , la cual puede reaccionar con una especie durmiente para regenerar XC (ver Figura 5-11); por lo que, por cada radical desactivado existe la posibilidad de activar otro.

En la Figura 5-13(b) se aprecian las DTC de polímero muerto, D , al final de la reacción. Obsérvese que la distribución del proceso monomolecular de Nitróxidos es la más angosta, seguida del proceso bimolecular; para ATRP, se observa un comportamiento bimodal, mientras que el mecanismo Iniferter produce la distribución más ancha. En este caso, el orden de la constante cinética de desactivación para el mecanismo ATRP (10^7) es dos ordenes de magnitud menor que para el resto de los procesos (10^9); por lo que esto influye en la concentración de radicales, y por lo tanto en la concentración de polímero muerto.

Finalmente, el siguiente grupo de simulaciones representa un caso totalmente hipotético: a los mecanismos de CRP les fueron asignados los mismos valores de los parámetros iniciales del proceso, decir, constantes cinéticas de iniciación, activación, desactivación, propagación y terminación, así como también concentraciones iniciales de monómero, iniciador y/o controlador respectivo. La razón de esto corresponde a que, bajo las mismas condiciones, los mecanismos cinéticos son más comparables; por lo tanto se puede observar qué mecanismo produce la distribución más próxima la polimerización aniónica. No obstante, no se pudo simular el proceso a conversiones elevadas para todos los mecanismos; el motivo, las reacciones de iniciación requieren una concentración específica

para cada mecanismo, así como una constante cinética de iniciación. Por tal motivo, en los procesos RAFT, Iniferter y Nitróxidos, se observó que al agotarse el controlador, la velocidad de polimerización alcanzaba una conversión asintótica.

Los resultados que de la Figura 5-14 para la población de polímero muerto, D , con los valores empleados en la Tabla 5-7 muestran que la DTC del proceso aniónico no es angosta. Para el proceso Iniferter, la DTC mejora, ya que resultó ser más angosta que la DTC de Nitroxidos y ATRP.

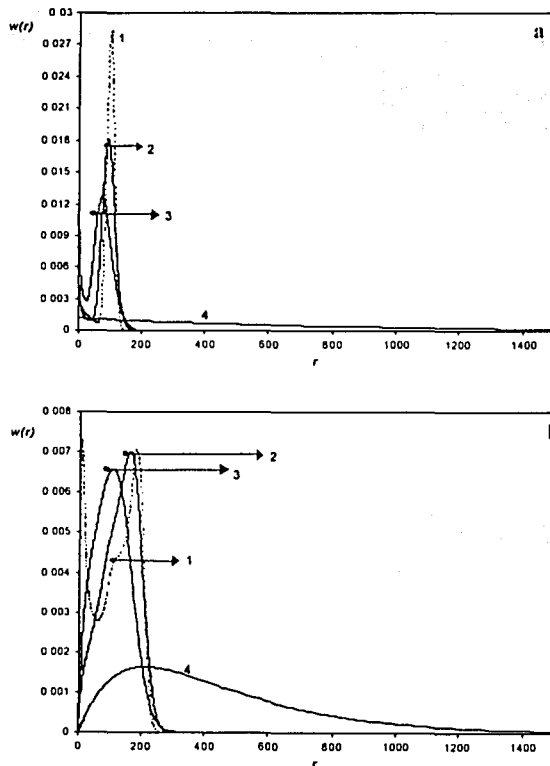


Figura 5-13. DTC en número $w(r)$ de los diferentes procesos de CRP, $X = 0.99$, para (a): radicales poliméricos (P_n) y (b): polímero muerto (D_n). 1): ATRP. 2) Nitróxidos (proceso monomolecular). 3) Nitróxidos (proceso bimolecular). 4) Iniferter.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 5-7. Parámetros para las simulaciones de la Figura 5-14.

Constante cinética	Valor	Referencia o comentario
k_p	10^3	arbitrario
k_b	10^5	"
k_f	0.5	"
k_{tc}	10^8	"
k_{td}	10^2	"
k_d	—	"
$[M]_0$	0.3	144, 145
$[Inicador]_0$	10^{-3}	144, 145
$[Controlador]_0$	10^{-3}	arbitrario

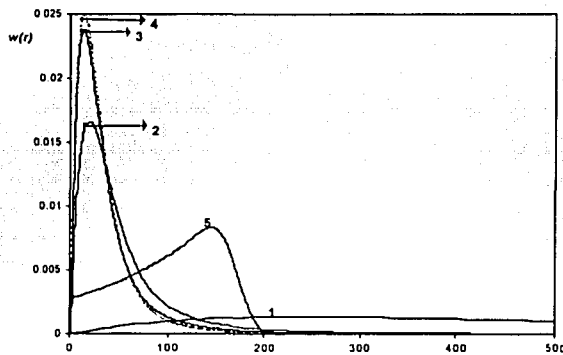


Figura 5-14. DTC en número, $w(r)$, entre los procesos de CRP para polímero muerto (D_n). 1) ATRP $X^*=0.26$. 2) Nitroxidos (proceso monomolecular) $X^*=0.217$. 3) Nitroxidos (proceso bimolecular) $X^*=0.275$. 4) Iniferter $X^*=0.125$. Comparación vs 5) Polimerización Aniónica (especies activas) $X^*=0.26$. (X^* conversión límite).

CON
FALLA DE ORIGEN

Una inconveniencia de este grupo de simulaciones, fue que en ningún caso se incluyeron efectos difusionales en las reacciones, ya que ese efecto hay que programarlo en Predici y esa actividad escapa del alcance de esta tesis. Debido a que como se observó en el capítulo anterior, las restricciones difusionales cambian notablemente la forma de la distribución conforme la reacción avanza, la comparación hecha es meramente cualitativa, y no puede conducir a emitir una conclusión contundente. Por un lado, insistimos en que hay que tomar con cautela lo que se muestra en la Figura 5-13, porque no se incluyeron los efectos difusionales en las reacciones; por el otro, debido a que únicamente se obtuvieron las distribuciones para las condiciones de reacción para cada proceso (temperatura, concentraciones de iniciadores, y controladores), estos resultados son parciales. Para los resultados de la Figura 5-14 es necesario hacer un análisis más completo, es decir, puede hacerse un análisis de grupos adimensionales y con base en el análisis de sensibilidad, determinar las variables óptimas para cada proceso.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Conclusiones.

Contribuciones. El estudio de los procesos de polimerización radicalica controlada (CRP), es aún un campo abierto a la investigación, por lo que la generación de nuevas propuestas deben contribuir al enriquecimiento de este ámbito. En ese sentido, la principal aportación de este trabajo fue la obtención de la distribución completa de tamaños de cadena en el proceso de polimerización radicalica controlada con mecanismo ATRP. El modelo permite obtener información sobre los criterios comúnmente empleados para identificar el carácter viviente este tipo de procesos. La solución se obtuvo mediante un método numérico simple, en relación con simuladores (PREDICI) con algoritmos de solución mucho más complejos y cuyo costo es elevado. Por otro lado, los resultados aquí expuestos representan una innovación en el estudio del proceso ATRP, ya que no se ha reportado aún en la bibliografía el estudio y la simulación de la DTC para este mecanismo.

Otra de las aportaciones representó el estudio comparativo entre los diferentes mecanismos de polimerización viviente. Como un primer acercamiento, se pretendió identificar qué mecanismo es el que se aproxima mejor al carácter viviente, bajo las condiciones de reacción reportadas para cada uno. Lo anterior contribuye con un incentivo a futuro para el desarrollo y mejora en la eficiencia de iniciadores, controladores y condiciones de reacción para los distintos procesos CRP, así como también a la propuesta y mejora del modelado matemático.

Logros. Para hacer una evaluación global de los resultados de este trabajo, a continuación se contrastarán puntualmente los resultados obtenidos con los objetivos planteados, además de resaltar los aspectos positivos que surgieron en el momento de hacer el análisis de resultados.

1. El modelo cinético aquí desarrollado permitió obtener una aproximación aceptable de la DTC para el proceso ATRP de MMA en solución y MA en masa, sin considerar en la aproximación a variable continua de la longitud de cadena el término de segundo orden (ecuación 3-38).

2. Con la implementación del método de colocación ortogonal global, con polinomios de Jacobi como funciones base, se logró obtener un sistema dinámico que fue capaz de calcular la evolución de la DTC.

3. Para evaluar la capacidad del método en la solución del modelo, se hizo una comparación de los resultados obtenidos con el simulador comercial PREDICI. Se observó que, para especies durmientes y radicálicas, cuyas DTC presentan cambios de pendientes más pronunciados, los resultados obtenidos con el método de colocación y con el simulador, son parecidos en un intervalo de conversión de 0.25, 0.5 y 0.75. Para el caso del polímero muerto, la aproximación para la DTC obtenida por los dos métodos es bastante aceptable; aún a conversiones superiores (0.99).

4. Los efectos difusionales (ED) fueron implementados al modelo mediante la teoría de volumen libre de equilibrio. Los parámetros ajustables son los parámetros difusionales, denominados como β_p , β_h , β_f y β_t . Por lo que es posible estudiar con el modelo, el efecto de la difusión de las especies participantes en cada reacción en particular, tan solo variando la magnitud de la variable beta correspondiente.

5. El modelo respondió a la variación de los parámetros difusionales, por lo que se pudo observar la influencia de ED en la forma de la DTC. Para el caso de MMA en particular, las constantes cinéticas de activación y desactivación (k_f y k_b) disminuyen, al avanzar la reacción, y k_p prácticamente no se altera; por lo que, se incrementa la distribución de radicales poliméricos. Contrariamente, para el caso de MA, la distribución disminuye conforme avanza la reacción, esto debido a la notable disminución de k_f . De lo anterior, se concluye que los ED tuvieron más influencia en la población de especies durmientes para MA que para el caso de MMA. En cuanto a la población de polímero muerto, en ambos casos ocurrió una disminución de k_{td} . Por tal motivo, pudo observarse que la DTC es mas angosta con ED; lo que beneficia al carácter viviente del proceso.

6. En cuanto al análisis de sensibilidad, se observó que la DTC responde a variaciones en: i) la constante cinética de desactivación, k_b , ii) la constante de propagación, k_p , iii) la concentración inicial de catalizador, $[C]_0$, y iv) la reacción de terminación, k_{td} . De acuerdo a estas observaciones, el aumento de k_b tiene como resultado una reducción en la distribución de radicales poliméricos y un mejor control en la distribución de especies durmientes, lo cual favorece el carácter viviente del proceso. La disminución en k_p hace que

la DTC para especies durmientes y radicales poliméricos tenga una forma más estrecha, lo que propicia el carácter viviente del sistema; por su parte, el incremento en $[C]_0$ produce también que la DTC para especies durmientes y radicales poliméricos sea angosta. Para las cadenas de polímero muerto, el aumento en la constante cinética de desactivación y la concentración inicial de catalizador, promueven un estrechamiento en la forma de la DTC.

7. La comparación que se llevó a cabo entre las DTC de especies activas y polímero muerto de los mecanismos de radicación controlada (excepto RAFT), no fue suficiente para concluir de manera definitiva qué mecanismo se aproxima mejor, por así decirlo, al proceso aniónico; no obstante, se puede decir que a las condiciones indicadas en cada proceso, la DTC de radicales poliméricos en ATRP fue la más angosta de todas. Mientras que el proceso Iniferter es el que más se aleja del comportamiento "controlado". La DTC para polímero muerto en el proceso monomolecular de nitróxidos, fue la más angosta.

Finalmente, los aspectos positivos que hay que resaltar de este estudio, fueron en primer lugar, que a partir de las DTC obtenidas con el modelo, tanto \bar{M}_n , como pdi , exhiben el comportamiento característico, con la conversión, de los procesos de CRP; tal como se muestra en la comparación con datos experimentales y el método de momentos, donde incluso existe concordancia con éstos dos últimos. Por lo tanto, a parte de predecir el carácter viviente del proceso ATRP por medio de las DTC angostas, también se pueden obtenerse de ésta valores confiables de los promedios en número y peso.

Aunque el método de colocación usado en nuestro modelo es simple, el buen desempeño que tiene a conversiones bajas e intermedias, y la flexibilidad de implementar efectos difusionales hacen de éste un modelo útil para su implementación en línea; con lo que se puede manipular el programa para captura de datos.

Limitaciones y deficiencias. En éste punto se recurrirá a la autocrítica de nuestro trabajo, con el fin de exponer los aspectos que lo limitan. Una limitación importante del modelo es que no considera la reacción de terminación por combinación, por lo tanto el modelo sólo puede resolver los casos de MMA y MA, por lo que es necesario resolver el balance para el polímero muerto por combinación con las demás ecuaciones.

Otro aspecto que debe tomarse en cuenta es que por falta de datos experimentales, no se comparó directamente con DTC experimentales, y esto es fundamental para darle más validez a nuestro modelo.

El método de colocación global es pobre a conversiones altas para especies durmientes y radicáticas; es decir, la aproximación que tiene con PREDICI no da resultados satisfactorios, y el con uso de más puntos de colocación la solución es se vuelve inestable, ya que presenta oscilaciones en los extremos del polinomio.

Por último, las simulaciones realizadas en PREDICI para los mecanismos de la homopolimerización aniónica y radicalica controlada de estireno muestran la versatilidad que ofrece PREDICI para llevar a cabo la simulación de dichos procesos. No obstante, por la naturaleza del mecanismo RAFT, la representación del macroradical intermediario en el proceso de adición-fragmentación (aducto) llevó a obtener una distribución de polímero muerto poco satisfactoria para conversiones mayores de 0.3.

Recomendaciones y trabajo futuro. Con base en todos los aspectos que hasta aquí se han comentado, a continuación se presentan las propuestas para mejorarlo.

En cuanto a los aspectos numéricos, el paso inmediato es desarrollar un método de colocación ortogonal en elementos finitos, para obtener una mejor aproximación en las regiones con gradientes marcados en la distribución¹¹⁷. El emplear un método de malla adaptable permitirá que los elementos de la malla se concentren en regiones donde es necesario obtener una mejor precisión, ya que el fin de estos métodos es distribuir uniformemente el error de aproximación⁸⁸. Otro aspecto a considerar, es incluir en la ecuación 3-40 el término de segundo orden de la ecuación 3-38, con lo que el error de aproximación a variable continua puede reducirse.

Los aspectos cinéticos a considerar son, en primer lugar, resolver la ecuación para polímero muerto por combinación. Haciendo esto, la capacidad predictiva del modelo, se extendería a monómeros en cuya polimerización, dicha reacción de terminación es tan importante como la terminación por desproporción; o incluso, predomina sobre ella, como es el caso del estireno.

En segundo lugar, la caracterización experimental de la DTC en los procesos ATRP aquí estudiados, es necesaria para serviría para ajustar las variables del modelo con datos experimentales.

Finalmente, de los resultados de la Figura 5-14, un análisis más completo sería necesario, por ejemplo, variar las cantidades de iniciador, controladores y determinar que constantes cinéticas de iniciación, activación y de desactivación serían los valores

CONCLUSIONES

“teóricos-óptimos” que requiere cada mecanismo para tener una DTC similar a la obtenida por el proceso aniónico. También se hizo hincapié que al no haber considerado efectos difusionales en este grupo de simulaciones, fue razón suficiente para tomar con ciertas reservas estos resultados; por lo que es necesario implementar ED en PREDICI y obtener resultados más concretos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice I.

Descripción general del simulador PREDICI.

Con la intención de complementar esta tesis respecto a PREDICI, la presente sección describe de manera general los fundamentos y métodos numéricos empleados en su algoritmo. Así pues, se espera dejar en el lector no familiarizado con el paquete, una idea global de su funcionamiento; no obstante, quien lo desee, en las referencias citadas podrá ahondar en forma particular sobre los aspectos de mayor interés respecto al simulador.

La manera de aproximar la DPM, propuesta por Deuflhard y Wulkow¹⁰⁵, es empleando el método de *Galérkin*, por ejemplo, para la población de radicales poliméricos, la aproximación se indica en la A-1.

$$P_i^{(n)}(t) = \Psi(s) \sum_{k=0}^n a_k(t) l_k(s) \quad A-1$$

Donde Ψ es una función peso, la cual puede tener cierta semejanza con la solución esperada – Deuflhard y Wulkow¹⁰⁵ emplearon la distribución de *Schulz-Flory*, para el caso de radicales libres – $l_k(s)$ son las funciones base de la aproximación, las cuales se eligen como polinomios ortogonales de variable discreta s , que representa el tamaño de cadena, a_k son los coeficientes de la expansión de Fouriere. Estos polinomios obedecen la condición de ortogonalidad de la expresión 2-9, escrita ahora de la siguiente manera:

$$\sum_{s=1}^n l_j(s) l_k(s) \Psi(s) = \gamma_k \delta_{jk}, \quad \gamma_k > 0 \quad A-2$$
$$j, k = 0, 1, 2, \dots, n$$

δ_{jk} es la delta de *Kronecker*.

Al considerar el balance para todas la especies presentes en la reacción, se llega a un numero muy grande de ecuaciones diferenciales para encontrar las concentraciones de las especies poliméricas; el tratamiento numérico para este sistema de ecuaciones se llevó a cabo con el método de *Roth*¹⁴⁶, el cual consiste, a grandes rasgos, en dos partes:

1. Discretización en tiempo t
2. Solución del problema resultante por el método de *Galérkin*

Para el primer punto, considerar el siguiente sistema de ecuaciones, con el problema de valor inicial, $u(0)$, dado.

$$u'(t) = f(u(t)) \quad \text{A-3}$$

La discretización se lleva a cabo mediante el esquema *semi-implícito de Euler*¹⁴⁷

$$\begin{aligned} (\underline{\mathbf{I}} - \tau A)\Delta u_i &= \tau f(\varphi), \\ u_i &= \varphi + \Delta u_i \end{aligned} \quad \text{A-4}$$

Donde $\varphi = u(t)$, A es la derivada $f_u(\varphi)$ e $\underline{\mathbf{I}}$, la matriz identidad. Lo siguiente es obtener, la aproximación u_i de la solución $u(t + \tau)$, al incrementarse el tiempo de t a $t + \tau$. Como estimación directa del error, se emplea el esquema siguiente¹⁴⁶ (*multiplicative error correction, MEC*).

$$\begin{aligned} \eta_i &= -\frac{1}{2}\tau^2(\underline{\mathbf{I}} - \tau A)^{-1} Af(\varphi), \\ u_2 &= u_1 + \eta \end{aligned} \quad \text{A-5}$$

El incremento siguiente en t , se calcula con la ecuación A-6¹⁴⁶, donde TOL es la tolerancia requerida.

$$\tau_{new} = \tau \sqrt{\frac{TOL}{\|f\|}} \quad \text{A-6}$$

La solución del sistema de ecuaciones A-4 se obtiene con la aproximación de *Galärkin* en elementos finitos¹⁴⁸.

$$u_i^p \Big|_{I_i} = \sum_{k=0}^{p_i} a_{ki} t_{ki}(s) \quad \text{A-7}$$

Donde I es el elemento numero i ; $t_{ki}(s)$, son los polinomios de *Chévishev* de orden k . El numero de términos en la expansión A-7, puede ser distinta entre un elemento y otro, tal que la forma de la DPM pueda resolverse variando el número y el orden de los elementos; es decir, se utiliza la versión h - p del método de elementos finitos¹⁴⁹, la cual simultáneamente se ocupa del refinamiento de la malla (h) y de variar el orden (p) del polinomio en los elementos.

Para que el tiempo de computo sea lo menor posible, se debe optimizar la distribución de los elementos y el orden de cada uno de ellos en la malla, es decir¹⁴⁸

$$\Delta_F = \{(I_i, p_i) \cdot \cdot (I_m, p_m)\} \quad \text{A-8}$$

La construcción empieza con una distribución inicial Δ_0 en el intervalo $[0, S_{MAX}]$, el algoritmo, por refinamiento o incremento de orden ajusta la malla. Aunque el valor del tamaño máximo de cadena, S_{MAX} , esté sobreestimado, la siguiente ecuación permite obtener un nuevo valor de truncamiento

$$S_{MAX}^{new} = \frac{\mu_1}{\mu_0} + \kappa \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_0} - \left(\frac{\mu_1}{\mu_0}\right)^2}, \quad \kappa = 10 \quad A-9$$

Una explicación un poco más detallada del algoritmo de PREDICI se puede encontrar en la referencia¹⁴⁸. Por lo tanto, con lo que hasta ahora se ha expuesto, podemos darnos una idea de que se trata de un algoritmo muy sofisticado. La implementación de PREDICI se realizó en el lenguaje de programación orientado a objetos C++, esto le da flexibilidad al paquete para manipular constantes cinéticas, especies químicas, reacciones; lo que permitió el trabajar con los esquemas establecidos por el usuario, es decir, los de polimerización radicalica controlada.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice II

NOMENCLATURA.

Abreviaturas.

CRP. Polimerización Radicálica Controlada (*Controlled Radical Polymerization*).

DPM. Distribución de Pesos Moleculares.

DTC. Distribución de Tamaños de Cadena.

pdi Polidispersidad.

NMP. Polimerización Mediada por Nitroxidos. (*Nitroxide Mediated Polymerization*).

ATRP. Polimerización Radicálica por Transferencia de Átomo. (*Atom Transfer Radical Polymerization*).

RAFT. Transferencia Reversible de Adición Fragmentación. (*Reversible Addition Fragmentation Transfer*).

Iniferter. Iniciador -Agente de Transferencia -Terminador.

MMA. Metacrilato de Metilo.

MA. Acrilato de Metilo

ED. Efectos Difusionales.

\overline{M}_n . Promedio en número del peso molecular.

Simbología.

Especies Químicas.

M. Monómero

Dim Dímero de estireno

*Dim** Dímero radicalico

*M** Radical de estireno.

*R** Radical Primario.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- P_i^* Polímero de tamaño i
- P_i^* Radical polimérico de tamaño i .
- D_i Polímero muerto de tamaño i .
- P_i^- Polímero activo para la Polimerización Aniónica.
- P_iX Polímero durmiente de tamaño i , en ATRP
- P_iNO_x Polímero durmiente de tamaño i , en NMP.
- P_iraft Polímero durmiente de tamaño i , en RAFT.
- P_iinif Polímero durmiente de tamaño i , en Iniferter.
- NO_x^* Radical Nitróxido, proceso bimolecular.
- NO_E Alcoxiamina, proceso monomolecular de NMP.
- Inif*. Iniciador para el proceso Iniferter.
- I*. Iniciador convencional para los procesos RAFT y NMP bimolecular.
- $(R^- G^+)$. Sal iónica iniciadora para la Polimerización Aniónica.
- R^- . Ión libre en la Polimerización Aniónica.
- RAFT*. Agente controlador para el proceso RAFT.
- Q_m, Q_m . Aduetos intermediarios para RAFT.
- RX*. Iniciador de ATRP.
- C, M_i^n . Metal de transición acomplejado (Catalizador ATRP).
- XC, M_i^nX . Catalizador Oxidado.

Constantes Cinéticas.

- k_p^0 Constante cinética de propagación.
- k_b^0 Constante cinética de desactivación
- k_f^0 Constante cinética de desactivación.
- k_{tc}^0 Constante cinética de terminación por combinación.
- k_{td}^0 Constante cinética de terminación por desproporción.
- k_{fm}^0 Constante cinética de transferencia al monómero.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- k_{dim} Constante cinética de dimerización
- k_p Constante cinética efectiva de propagación.
- k_b Constante cinética efectiva de desactivación
- k_f Constante cinética efectiva de desactivación.
- k_{tc} Constante cinética efectiva de terminación por combinación.
- k_{td} Constante cinética efectiva de terminación por desproporción.
- k_{fm} Constante cinética efectiva de transferencia al monómero.
- k_{tr} Constante cinética de terminación residual.
- k_p^- Constante cinética de propagación del ión libre en Polimerización Aniónica.
- k_p^\pm Constante cinética del par iónico en Polimerización Aniónica.
- k_d Constante cinética de disociación del iniciador en RAFT y NMP bimolecular.
- k_{fc} Constante cinética de transferencia al agente RAFT.
- k_{-b} Constante de cinética de disociación del aducto.
- k_{dim} Constante cinética de dimerización.
- k_{thi} Constante cinética de iniciación térmica.
- k_{f2} Constante cinética de disociación del iniciador en Iniferter.
- k_{b2} Constante cinética de desactivación de la alcoxiamina.
- k_{f2} Constante cinética de activación de la alcoxiamina.

Parámetros de Volumen Libre.

- β_p Parámetro difusional de la reacción de propagación.
- β_b Parámetro difusional de la reacción de desactivación.
- β_a Parámetro difusional de la reacción de activación.
- β_t Parámetro difusional de las reacciones de terminación.
- V_f Volumen libre.
- V_{f0} Volumen libre inicial.
- α_i Coeficiente de compresibilidad para el componente i
- T_{g_i} Temperatura de transición vítrea del componente i

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Distribuciones .

$w(r)$ Fracción en número de la distribución de tamaños de cadena:

$$P_r^{\bullet} / \sum_1^{\infty} P_r^{\bullet} \text{ Radicales Poliméricos (ATRP, RAFT, Iniferter, Nitróxidos).}$$

$$D_r / \sum_1^{\infty} D_r \text{ Polímero Muerto.}$$

$$P_r^{-} / \sum_1^{\infty} P_r^{-} \text{ Especies Activas (Polimerización Aniónica).}$$

$$P_{r,raft} / \sum_1^{\infty} P_{r,raft} \text{ Especies durmientes de RAFT.}$$

$$Q_r / \sum_1^{\infty} Q_r \text{ Especies durmientes de RAFT.}$$

$$P_{r,inif} / \sum_1^{\infty} P_{r,inif} \text{ Especies durmientes de Iniferter.}$$

$$P_{r,ON_x} / \sum_1^{\infty} P_{r,ON_x} \text{ Especies durmientes de Nitróxidos.}$$

$$P_{r,X} / \sum_1^{\infty} P_{r,X} \text{ Especies durmientes de ATRP.}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Bibliografía.

- 1) O. W. Webster; Living Polymerization Methods. *Science* **251**, p.887 (1991).
- 2) K. Hatada, T. Kitayama, O. Vogl; *Macromolecular Design of Polymeric Materials*, Series: Plastics Engineering, Mercel Dekker (1997).
- 3) K. Matyjaszewsky; *Controlled Radical Polymerization*, ACS Symposium Series **685** (1997).
- 4) K. Matyjaszewsky; *Controlled/Living Radical Polymerization, progress in ATRP, NMP, and RAFT*, ACS Symposium Series **768** (2000).
- 5) R. W. Nunes, J. R. Martin, J. F. Jhonson; Influence of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on Mechanical Properties of Polymers. *Polym. Eng. Sci.* **22** (4), p.205 (1982).
- 6) J. Villadsen, M. L. Michelsen; *Solution of differential equation models by polynomial approximation*, Prentice-Hall (1978).
- 7) O. Delgadillo Velázquez; Simulación de Homopolimerización Radicálica Viviente con Mecanismo ATRP (Atom Transfer Radical Polimerization). *Tesis de Licenciatura, Fac. Quim. UNAM*, (2001).
- 8) O. Delgadillo-Velázquez, E. Vivaldo-Lima, I.A. Quintero-Ortega, S. Zhu; Effects of Diffusion-Controlled Reactions on Atom Transfer Radical Polymerization. *AIChE J.* **48** (11) p.2597 (2002).
- 9) C. Barner-Kowollik, J. F. Quinn, D. R. Morsley, T. P. Davis; Modeling the Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer in Cumyl Dithiobenzoate-Mediated Styrene Homopolymerizations: Assessing Rate coefficients for the Addition-Fragmentation Equilibrium. *J. Polym. Sci. Part A: Polym.Chem.* **39** (9), p.1353 (2001).
- 10) J. Bonilla, E. Saldivar, A. Flores-Tlacuahuac, E. Vivaldo-Lima, R. Pfäendner, F. Tiscareño-Lechuga; Detailed Modeling, Simulation and Parameter Estimation of Nitroxide Mediated Living Free Radical Polymerization of Styrene. *Polym. React. Eng.* **10** (4), p.227,(2002).
- 11) E. Vivaldo-Lima, A. de J. Mendoza-Fuentes; Development of a Kinetic Model for Iniferter Controlled/"Living" Free.Radical Polymerization considering Diffusion-Controlled Effects. *Polym. React. Eng.* **10** (4), p.193 (2002).
- 12) M. Szwarc, M. van Beylen; *Ionic polymerization and living polymers*, Chapman & Hall (1993).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- 13) J. I. Kroshwitz; Ed, *Enciclopedia of Polymer Science and Engineering*, V. 2, p.1, John Wiley & Sons (1985).
- 14) A. E. Hamielec, H. Tobita; *Polymerization processes*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A21, VCH Verlagsgesellschaft (1992).
- 15) W. Lee., H. Lee, J. Cha, T. Chang, K. J. Hanley, T. P. Lodge; Molecular Weight Distribution of Polystyrene Made by Anionic Polymerization. *Macromolecules*, 33 (14), p.1515 (2000).
- 16) P. J. Flory; *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell: Ithaca (1953).
- 17) L. H. Peebles Jr; *Molecular Weighth Distributions in Polymers*, Interscience publishers (1971).
- 18) M. Saban, G. Liebermann, A. Jay, A. C. Shi, N. Ro, W. Dale, P. Forgione; Piloting of Anionic Polymerization of Styrene in Tetrahydrofuran. *The Can. J. Chem. Eng.*, 78 (2), p.320 (1997).
- 19) A. Ravve; *Principles of Polymer Chemistry*, 2nd Ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers (1999).
- 20) D. Schlüter; *Syntesis of Polymers*, Series: Materials Science & Technology, 19, John Wiley & Sons (1999).
- 21) D. Colombiani; Chain-Growth Control in free Radical Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* 22 (8), p.1649 (1997).
- 22) T. Fukuda, A. Goto, K. Ohno; Mechanisms and Kinetic of Living Radical Polymerizations. *Macromol. Rapid Commun.* 21 (4) p.151 (2000).
- 23) D. Geszta, D. Mardare, K. Matyjaszewski; "Living" Radical Polymerization. 1. Possibilities and Limitations. *Macromolecules* 27 (3), p.638 (1994)
- 24) M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer; Narrow Molecular Weigth Resins by a Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules* 26 (11), p.2987 (1993).
- 25) R. P. N. Veregin, P. G. Odell, L. M. Michalak, M. K. Georges; Molecular Weigth distributions in Nitroxide-Mediated Living Free Radical Polymerization: Kinetics of the slow Equilibra between Growing and Dormant Chains. *Macromolecules*. 29 (10), p.3346 (1996).
- 26) D. Mardare, K. Matyjaszewski; "Living" Radical Polymerization of Vinyl Acetate. *Macromolecules*. 27 (3), p.645 (1994)

- 27) T. Fukuda, T. Terauchi, A. Goto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Miyamoto; Mechanisms and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free-Radical Polymerization. *Macromolecules*. **29** (20), p.6393 (1996).
- 28) J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. Lee, R. T. A. Mayadune, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang; Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules*. **31** (16), p.5559 (1998).
- 29) C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, M. H. Stenzel, P. Vana, M. Whittaker; RAFTing Down Under: Tales of Missing Radicals, Fancy Architectures, and Mysterious Holes. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **41** (3), p.365 (2002).
- 30) S. Perrirer, C. Barner-Kowollik, J. F. Quinn, P. Vana, T. P. Davis; Origin of Inhibition Effects in the Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of Methyl Acrylate. *Macromolecules*. **35** (22), p.8300 (2002).
- 31) D. G. Hawthorne, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang; Living Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT): Direct ESR Observation of Intermediate Radicals. *Macromolecules*. **32** (16), p.5457 (1999).
- 32) T. Otsu, M. Yoshida; Role of initiator-transfer agent-terminator (INIFERTER) in radical polymerization—Polymer design by organic disulfides as INIFERTERS. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **3** (2), p.127 (1982).
- 33) J-S. Wang, K. Matyjaszewski; Controlled/"Living" Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **117** (20), p.5614 (1995).
- 34) K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia; Controlled/"Living" Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. *J. Am. Chem. Soc.* **119** (4), p.674 (1997).
- 35) J-S. Wang, K. Matyjaszewski; "Living"/Controlled Radical Polymerization. Transition-Metal Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator. *Macromolecules*. **28** (22), p.7572 (1995).
- 36) S. Pascual, B. Coutin, M. Tardi, A. Polton, J-P Vairon; Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Initiated by 1-Chloro-1-phenylethane/Copper(I) Chloride/Bipyridine in the Presence of Dimethylformamide. *Macromolecules* **32** (5), p.1432 (1999).
- 37) D-Q. Qin, S-H. Qin, K-Y Qiu; Living/Controlled Radical Polymerization of Styrene with a New Initiating System: DCDPS/FeCl₃/PPh₃. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **38** (1), p.101 (2000).

- 38) K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, S. G. Gaynor; Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Copper Carboxylate Complexes. *Macromol. Chem. Phys.* **199** (10) p.2289 (1998).
- 39) M. Destarac, J-M. Bessiere, B. Boutevin; Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Initiated by Polychloroalkanes and Catalyzed by CuCl/2,2'-Bipyridine: A Kinetic and Mechanistic Study. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **36** (16), p.2933 (1998).
- 40) J. S. Wang, K. Matyjaszewski; Transition Metal Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Principle and Mechanism. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **210**, p.414 (1995).
- 41) J-S. Wang, K. Matyjaszewski; Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promotes by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process. *Macromolecules*, **28** (23), p.7901 (1995).
- 42) A.K. Davis, H-J. Paik, K. Matyjaszewski; Kinetic Investigation of the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate. *Macromolecules*, **32** (6), p.1767 (1999).
- 43) V. Percec, H-J. Kim, B. Barboiu; Scope and Limitations of Functional Sulfonyl Chlorides as Initiators for Metal-Catalyzed "Living" Radical Polymerization of Styrene and Methacrylates. *Macromolecules*. **30** (26), p.8526 (1997).
- 44) J. L. Wang, T. Grimaud, K. Matyjaszewski; Kinetic Study of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules*, **30** (21), p.6507 (1997).
- 45) Y. Shen, S. Zhu; Continuous Atom Transfer Radical Block Copolymerization of Methacrylates. *AIChE J.* **48** (11), p.2609 (2002).
- 46) J. Xia, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski; Controlled/"Living" Radical Polymerization of Acrylates at Ambient Temperature. *Macromolecules* **31** (17), p.5958 (1998).
- 47) D. M. Haddleton, D. J. Duncalf, D. Kukulj, A. P. Radigue; 3-Aminopropyl Silica Supported Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate: Dichlorotris(Triphenylphosphine)Ruthenium (II) Mediated Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules*. **32** (15), p.4769 (1999).
- 48) F. Zeng, S. Zhu, Y. Shen, R. H. Pelton; Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate by Silica Gel Supported Copper Bromide/Multidentate Amine. *Macromolecules*. **33** (15), p.5427 (2000).
- 49) Y. Shen, S. Zhu, R. Pelton; Packed Column Reactor for Continuous Atom Transfer Radical Polymerization: Methyl Methacrylate Polymerization using Silica Gel Supported Catalyst. *Macromol. Rapid Commun.* **21** (14), p.956 (2000).

- 50) M. Destarac, K. Matyjaszewski, B. Boutevin; Polychloroalkane Initiators In Copper-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization of (Meth)acrylates. *Macromol. Chem. Phys.* **201** (2), p.265 (2000).
- 51) K. Matyjaszewski, J.-L. Wang, T. Grimaud, D. A. Shipp; Controlled/"Living" Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate using various Initiation Systems. *Macromolecules.* **31** (5), p.1527 (1998).
- 52) S. Coca, C. B. Jasieczek, K. L. Brees, K. Matyjaszewski; Polymerization of Acrylates by Atom Transfer Radical Polymerization. Homopolymerization of 2-Hydroxyethyl Acrylate. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **36** (9), p.1417 (1998).
- 53) M. Teodorescu, K. Matyjaszewski; Controlled Polymerization of (Meth)acrylamides by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **21** (4), p.190 (2000).
- 54) Q. Yu, F. Zeng, S. Zhu; Atom Transfer Radical Polymerization of Poly (ethylene glycol) Dimethacrylate. *Macromolecules.* **34** (6), p.1612 (2001).
- 55) F. Zeng, Y. Shen, S. Zhu, R. Pelton; Synthesis and Characterization of Comb-Branched Polyelectrolytes. I. Preparation of Cationic Macromonomer of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate by Atom transfer Radical Polymerization. *Macromolecules.* **33** (5), p.1628 (2000).
- 56) F. Zeng, Y. Shen, S. Zhu, R. Pelton; Versatile Initiators for Macromonomer Synthesis of Acrylates, Methacrylates and Styrene by Atom transfer Radical Polymerization. *Macromolecules.* **33** (15), p.5399 (2000).
- 57) K. Matyjaszewski, S. G. Gaynor; Advanced Polymeric Materials by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **215**, p.77 (1995).
- 58) J. S. Wang, D. Greszta, K. Matyjaszewski; Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) A New Approach Towards Well-Defined (co)polymers. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **210**, p.416 (1995).
- 59) K. Matyjaszewski; Graft Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Symp.* **177**, p.1 (2002).
- 60) C. Granel, Ph. Dubois, R. Jérôme, Ph. Teyssié; Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis(ortho-chelated) Arylnickel (II) Complex and Different Activated Alkyl Halides. *Macromolecules.* **29** (27) p.8576 (1996).
- 61) K. Matyjaszewski, K. L. Beers, A. Kern, S. G. Gaynor; Hydrogels by Atom Transfer Polymerization. I. Poly (N-Vinylpyrrolidinone-g-Styrene) via the Macromonomer Method. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **36** (5), p.823 (1998).
- 62) K. A. Davis, B. Charleux, K. Matyjaszewski; Preparation of block Copolymers of Poly styrene and Poly(t-butyl acrylate) of various Molecular Weights and Architectures by Atom

- Transfer Radical Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **38** (12), p.2274 (2000).
- 63) K. Matyjaszewski, M. Teodorescu, P. J. Miller, M. L. Peterson; Graft Copolymers of Polyethylene by Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **38** (13), p.2440 (2000).
- 64) K. Matyjaszewski, D. A. Shipp, G. P. McMurtry, S. G. Gaynor, T. Pakula; Simple and Effective One-Pot Synthesis of Meth(Acrylic) Block Copolymers Through Atom Transfer Radical Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **38** (11), p.2023 (2000).
- 65) J. P. A. Heuts, T. P. Davis; Atom Transfer Radical Copolymerization Kinetics. *Macromol. Rapid Commun.* **19** (7), p.371 (1998).
- 66) S. Zhu; Modeling of Molecular Weight Development in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Theory Simul.* **8** (1), p.29 (1999).
- 67) S. Zhu; Modeling Stable Free-Radical Polymerization. *J. Polym. Chem. Part B: Polym. Phys.* **37** (18), p.2692 (1999).
- 68) M. Zhang, W. H. Ray; Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization Processes. I. Batch, Semibatch, and Continuous Tank Reactors. *J. Appl. Polym. Sci.* **86** (7), p.1630 (2002).
- 69) S. Zhu, W-J. Wang; Analytical Function for Molecular Weight Development in Living Polymerization. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **37** (9), p.961 (1999).
- 70) M. Kranjcn, I. Poljanšek, J. Golob; Kinetic Modeling of Methacrylate Free-radical Polymerization Initiated by Tetraphenil Biphosphine. *Polymer.* **42** (9), p.4153 (2001).
- 71) D. Yan, H. Jiang, X. Fan; Kinetic Modeling of Living Radical Polymerization. *Macromol. Theory. Simul.* **5** (2), p.333 (1996).
- 72) M. Zhang, W. H. Ray; Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization Processes. II. Tubular Reactors. *J. Appl. Polym. Sci.* **86** (5), p.1047 (2002).
- 73) J-F. Lutz, K. Matyjaszewski; Kinetic Modeling of the Chain-End Functionality in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **203** (10/11), p.1385 (2002).
- 74) D. A. Shipp, K. Matyjaszewski; Kinetic Analysis of Controlled/"Living" Radical Polymerizations by Simulation. 2. Apparent External Orders of Reactants in Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules.* **33** (5), p.1553 (2000).
- 75) D. Greszta, K. Matyjaszewski; Mechanism of Controlled/"Living" Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxyl Radicals. Kinetic and Simulations. *Macromolecules.* **29** (24), p.7661 (1996).

- 76) D. Greszta, K. Matyjaszewski; Mechanism of Controlled/"Living" Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxyl Radicals. Kinetic and Simulations. *Macromolecules*. 29 (24), p.7661 (1996).
- 77) J. E. Puskas, H. Peng; Kinetic Simulation of Living Carbocationic Polymerizations I. Simulation of Living Isobutylene Polymerization. *Polym. React. Eng.* 7 (4), p.553 (1999).
- 78) H. J. Johnson, G. Moad, D. H. Solomon, T. H. Spurling, D. J. Vearing; The Application of Supercomputers in Modeling Chemical Reaction Kinetics: Kinetic Simulation of 'Quasi-Living' Radical Polymerization. *Aust. J. Chem.* 43 (7), p.1215 (1990).
- 79) M. Zhang, W.H. Ray; Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization with RAFT Chemistry. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (20), p.4336 (2001).
- 80) A. Butté, G. Storti, M. Morbidelli; Miniemulsion Living Free Radical Polymerization by RAFT. *Macromolecules*. 34 (17), p.5885 (2001).
- 81) A. Butté, G. Storti, M. Morbidelli; Kinetics of "living" free radical polymerization. *Chem. Eng. Sci.* 54 (15-16), p.3225 (1999).
- 82) A-N. Chang, M. K. Georges, H. K. Mahabadi; Kinetics of Controlled "Living" Free Radical Polymerization: I. Ideal Case. *Polym. React. Eng.* 7 (2), p.283 (1999).
- 83) J. He, L. Li, Y. Yang; Monte Carlo Simulation on Rate Enhancement of Nitroxide-Mediated Living-Free Radical Polymerization. *Macromol. Theory Simul.* 9 (8), p.463 (2000).
- 84) R.J. Zeman, N.R. Amundson; Continuous Models for Polymerization. *AIChE J.* 9 (3), p.297 (1963).
- 85) D. J. Coyle, T. J. Tullig, M. Tirrel; Finite Element Analysis of High Conversion Free-Radical Polymerization. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 24 (3), p.343 (1985).
- 86) R.J. Zeman, N.R. Amundson; Continuous Polymerization Models-I. Polymerization in Continuous Stirred Tank Reactors. *Chem. Eng. Sci.* 20, p.331 (1965).
- 87) R.J. Zeman, N.R. Amundson; Continuous Polymerization Models-part II: Batch Reactor Polymerization. *Chem. Eng. Sci.* 20, p.637 (1965).
- 88) E. Saldívar Guerra; Elemento Finito con Malla Adaptable en el Modelado de Sistemas de Polimerización. *Tesis de Maestría, IIMAS, UNAM*, (1986).
- 89) W.H. Ray; On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors. *J.M.S.- Rev. Macromol. Chem. Phys.* C8 (1), p.1 (1972).
- 90) P. L. Mills; Determination of Polymer Chain Length Distributions by Numerical Inversion of z-Transforms. *Comp. Chem. Eng.* 10 (4), p.399 (1986).

- 91) H. Tobita; Random Sampling Technique to predict the Molecular Weight Distribution in Nonlinear Polymerization. *Macromol. Theory Simul.* **5** (6), p.1167 (1996).
- 92) G. Storti, G. Poloti, M. Cociani, M. Morbidelli; Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization I. The Homopolymer Case. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **30** (5), p.731 (1992).
- 93) G. Storti, G. Poloti, P. Canu, M. Morbidelli; Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization II. The Copolymer Case. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **30** (5), p.751 (1992).
- 94) S. Kumar, D. Ramkrishna; On the Solution of Population Balance Equations by Discretization—I. A Fixed Pivot Technique. *Chem. Eng. Sci.* **51** (8), p.1311 (1996).
- 95) S. Kumar, D. Ramkrishna; On the Solution of Population Balance Equations by Discretization—II. A Moving Pivot Technique. *Chem. Eng. Sci.* **51** (8), p.1333 (1996).
- 96) S. Kumar, D. Ramkrishna; On the Solution of Population Balance Equations by Discretization—III. Nucleation, growth and aggregation of particles. *Chem. Eng. Sci.* **52** (24), p.4569 (1997).
- 97) G. Storti, G. Poloti, P. Canu, M. Morbidelli; Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization II. The Copolymer Case. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **30** (5), p.751 (1992).
- 98) A. Butté, G. Storti, M. Morbidelli; Emulsion Polymerization: Radical Segregation and its Role in Controlled Polymerization. *Macromol. Symp.* **182**, p.181 (2002).
- 99) Je. Alvarez, Jo. Alvarez; Solution of Summation-Difference Equations by Collocation Techniques. *Chem. Eng. Sci.* **42**(12), p.2883 (1987).
- 100) Jo. Alvarez, Je. Alvarez; Solution of Dynamic Summation-Difference Equation by Adaptive Collocation. *Chem. Eng. Sci.* **44** (5), p.1161 (1989).
- 101) P. Canu, W.H. Ray; Discrete Weighted Residual Methods Applied to Polymerization Reactions. *Comp. Chem Eng.* **15** (8), p.549 (1991).
- 102) U. Budde, M. Wulkow; Computation of Molecular Weight Distributions for Free Radical Polymerization Systems. *Chem Eng. Sci.* **46** (2), p.497 (1991).
- 103) C.P. Neuman, D.I. Schonbach; Discrete Weighted Residual Methods. A Survey. *Int. J. Systems Sci.* **8** (9), p.985 (1977).
- 104) B.A. Finlayson, *Nonlinear analysis in chemical engineering*, McGraw-Hill, (1980).

- 105) P. Deuffhard; M. Wulkow; Computational treatment of Polyreaction Kinetics by Orthogonal Polynomials of a Discrete Variable. *IMPACT Comp Sci. Eng.* **1**, p.269 (1989).
- 106) P. Deuffhard, U. Nowak, M. Wulkow; Recent Developments in Chemical Computing. *Comp. Chem. Eng.* **14** (11), p.1249 (1990).
- 107) J.V. Villadsen, W.E. Stewart; Solution of Boundary-Value Problems by Orthogonal Collocation. *Chem. Eng. Sci.* **22**, p.1483 (1967).
- 108) J.V. Villadsen, W.E. Stewart; Erratum. *Chem. Eng. Sci.* **23**, p.1515 (1968).
- 109) K. T. Wong, R. Luus; Model Reduction of High-Order Multistage Systems by the Method of Orthogonal Collocation. *Can. J. Chem. Eng.* **58**, (jun) p.382 (1980).
- 110) W. E. Stewart, K.L.Levien, M. Morari; Simulation of Fractionation by Orthogonal Collocation. *Chem. Eng. Sci.* **40** (3), p.409 (1985).
- 111) J. C. Pinto, E. C. Biscala Jr; Order Reduction Strategies for Models of Staged Separation Systems. *Comp. Chem. Eng.* **12** (8), p.821 (1988).
- 112) R. K. Srivastava, B. Joseph; Simulation of Packed-Bed Separation Processes using Orthogonal Collocation. *Comp. Chem. Eng.* **8** (1), p.43 (1984).
- 113) C. Sayer, P. H. H. Araújo, G. Arzamendi, J. M. Asua, E. L. Lima, J. C. Pinto; Modeling Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization with Transfer to Polymer. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **39** (20), p.3513 (2001).
- 114) M. Nele, C. Sayer, J. C. Pinto; Computation of Molecular Weight Distributions by Polynomial Approximation with complete Adaptation Procedures. *Macromol. Theory Simul.* **8** (3), p.199 (1999).
- 115) P. D. Iedema, S. Greev, H. C. J. Hoefsloot; Molecular Weight Distribution Modeling of Radical Polymerization in a CSTR with Long Chain Branching through Transfer to Polymer and Terminal Double Bond (TDB) Propagation. *Macromolecules.* **36** (2), p.458 (2003).
- 116) R. A. Hutchinson; Modeling of Chain Length and Long-Chain Branching Distributions in Free-Radical Polymerization. *Macromol. Theory Simul.* **10** (3), p.144 (2001).
- 117) G.F. Carey, B.A. Finlayson; Orthogonal Collocation on Finite Elements. *Chem. Eng. Sci.* **30**, (5,6) p.587 (1975).
- 118) A. D. Immanuel, T. J. Crowley, F.J. Doyle; Modeling of Particle size Distribution in Emulsion Co-polymerization: a Comparison with Experimental Data and Parametric sensitivity Studies. *Comp. Chem. Eng.* **26** (7-8), p.1133 (2002).

- 119) H. Hapoglu; Dynamic Simulation of Packed Distillation Columns using Orthogonal Collocation on Finite Elements. *Int. J. of Mod. & Simul.* **19** (1), p.101 (1999).
- 120) K. Kaczmarek, M. Mazzotti, G. Storti, M. Morbidelli; Modeling Fixed-Bed Adsorption Columns through Orthogonal Collocation. *Comp. Chem. Eng.* **21** (6), p.641 (1997).
- 121) J. A. Berninger, R.D. Whitley, X. Zhang, N-HL; A versatile Model for Simulation of Reaction and Nonequilibrium Dynamics in Multicomponent fixed-Bed Adsorption Process. Wang, *Comp. Chem. Eng.* **15** (11), p.749 (1991).
- 122) B. Sereno, A. Rodrigues, J. Villadsen; The Moving Finite Element Method with Approximation of any Degree. *Comp. Chem. Eng.* **15** (1), p.25 (1991).
- 123) B. Sereno, A. Rodrigues, J. Villadsen; Solution of Partial Differential Equations Systems by the Moving Finite Element Method. *Comp. Chem. Eng.* **16** (6), p.583 (1992).
- 124) L. Lefèvre, D. Dochain, S. Feyo de Azevedo, A. Magnus; Optimal Selection of orthogonal Polynomials applied to the Integration of Chemical Reactor Equations by Collocation Methods. *Comp. Chem. Eng.* **24** (12), p.2571 (2000).
- 125) R. M. Quinita Ferreira, A.C. Costa, A.E. Rodrigues; Dynamic Behavior of Fixed-Bed Reactors with 'Large-Pore' Catalysts: a Bidimensional heterogeneous Diffusion/Convection Model. *Comp. Chem. Eng.* **16** (8), p.721 (1992).
- 126) J. A. Berninger, R.D. Whitley, X. Zhang, N-HL; A versatile Model for Simulation of Reaction and Nonequilibrium Dynamics in Multicomponent fixed-Bed Adsorption Process. Wang, *Comp. Chem. Eng.* **15** (11), p.749 (1991).
- 127) D.-M. Kim, E. B. Naumann; Anionic Polymerization of Styrene in a Tubular Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (5), p.1856 (1999).
- 128) J.Gao, A. Penlidis; A Comprehensive Simulator/Database Package for Reviewing Free-Radical Homopolymerizations. *J.M.S.- Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C36** (2), p.149 (1996).
- 129) E. Vivaldo-Lima, A.E. Hamielec, P.E. Wood; Auto-acceleration Effect in Free Radical Polymerization. A Comparison of the CCS and MH Models. *Polym. React. Eng.* **2** (1,2), p. 17 (1994).
- 130) K. E. Brenan, S. L. Campbell, L. R. Petzold; *Numerical Solution of Initial-Value Problems in Differential-Algebraic Equations*, Elsevier Science Publishing (1989).
- 131) L. R. Petzold; A description of DASSL: A Differential/Algebraic System Solver, en *Scientific Computing*, Stepleman R. S, et. al. Editores, North-Holland, p.65 (1983).

- 132) N. A. Dotson, R. Galván, R. L. Laurence, M. Tirrell; *Polymerization Process Modeling*, Wiley-VCH (1996).
- 133) D. S. Konstantinidis, C. K. Achillas, C. Kiparissides; Development of a Unified Mathematical Framework For Modeling Molecular and Structural Changes in Free-Radical Homopolymerization Reactions. *Polymer* 33 (23), p.5019 (1992).
- 134) M. S. Matheson, E.E. Auer, E.B. Berilacqua; Rate constants in Free Radical Polymerization I. Methyl Methacrylate. *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1), p.497 (1949).
- 135) R. García Pérez; Modelamiento de la Cinética y Pesos Moleculares en la Copolimerización con Entrecruzamiento de Metilmetacrilato-Etilénglicol Dimetacrilato. *Tesis de Licenciatura, Fac. Quím. UNAM*, (2000).
- 136) K. Matyjaszewski; Radical Nature of Cu-Catalyzed Controlled Radical Polymerizations (Atom Transfer Radical Polymerization). *Macromolecules* 31 (15), p.4710 (1998).
- 137) A. R. Wang, S. Zhu; ESR Study on Diffusion-Controlled Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate and Ethylene Glycol Dimethacrylate. *Macromolecules* 35 (27), p.9926 (2002).
- 138) M. S. Matheson, E.E. Auer, E.B. Berilacqua; Rate constants in Free Radical Polymerization IV. Methyl Acrylate. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (11), p.5395 (1951).
- 139) R. J. Andrews, E. A. Grulke; *Polymer Handbook*, Chap. 6, J. Brandup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, D. Blochs, Ed. Jhon Wiley & Sons (1999).
- 140) T. Shimomura, K. J. Tölle, J. Smid, M. Szwark; Energy and Entropy of Activation by the Free Polystyryl Anions and Their Ion Pairs. The Phenomenon of "Negative" Activation Energy. *J. Am. Chem. Soc.* 89 (4), p.796 (1967).
- 141) M. Buback, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, B. Klumperman, F-D. Kuchta, B. G. Manders, K. F. O'Driscoll, G. T. Russell, J. Schweer; Critically Evaluated rate Coefficients for Free-Radical Polymerization, I. Propagation Rate Coefficient for Styrene. *Macromol. Chem. Phys.* 196 (10), p.3267 (1995).
- 142) M. Buback, C. Kowollik, C. Kurz, A. Wahl; A Termination Kinetics of Styrene Free-Radical Polymerization studied by Time-Resolved Pulsed Laser Experiments. *Macromol. Chem. Phys.* 201 (4), p.464 (2001).
- 143) K. Ohno, A. Goto, T. Fukuda, J. Xia, K. Matyjaszewski; Kinetic Study on the Activation Process in an Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules.* 31 (8) p.2699 (1998).
- 144) C. Geacintov, J. Smid, M. Szwark; The Absolute rate constant of Propagation of Anionic Polymerization of Styrene. *J. Am. Chem. Soc.* 83 (5), p.1253 (1961).

- 145) C. Carvajal, K. J. Tölle, J. Smid, M. Szwark; Studies of Solvation Phenomena of Anionic Polymerization of Ions and Ion Pairs in Dimethoxyetane and Tetrahydrofuran. *J. Am. Chem. Soc.* **87** (24), p.5548 (1965).
- 146) M. Wulkow; Adaptive Treatment of Polyreactions in Weighted Sequence Spaces. *IMPACT Comp Sci. Eng.* **4**, p.153 (1992).
- 147) P. Deuffhard; Recent Progress in Extrapolation Methods for Ordinary Differential Equations. *SIAM Rev.* **27** (4), p.505 (1985).
- 148) M. Wulkow; The Simulation of Molecular Weight Distributions in Polyreaction Kinetics by Discrete Galerkin Methods. *Macromol. Theory Simul.* **5** (3), p.393 (1996).
- 149) W. Gui, I. Babushka; The h , and h - p Versions of The Finite Element Method in 1 Dimension. Part III. The Adaptive h - p Version. *Numer. Math.* **4** (6), p.659 (1991).

Bibliografía recomendada:

- A. Carnahan, H. A. Luther, J. O. Wilkes; *Applied Numerical Methods*, John Wiley & Sons (1969).
- S.D. Conte, C. De Boor; *Elementary Numerical Analysis, an Algorithmic Approach*, 3rd Ed. Mc Graw-Hill (1980).
- G. Challa; *Polymer Chemistry An Introduction*, Ellis Horwood, (1993).
- S. J. Chapman; *Fortran 90/95 for Scientists and Engineers*, Mc Graw-Hill, (1998).
- J. E. McGrath; Ed. *Anionic Polymerization. Kinetics, Mechanisms & Synthesis*, ACS Symposium Series **166** (1981).
- G. W. Odian; *Principles of Polymerization*, 3rd Ed. John Wiley & Sons (1991).
- R. P. Quirk; *Anionic Polymerization*, ACS Symposium Series **696** (1996).
- K. F. Riley, M. P. Hobson, S. J. Vence; *Mathematical Methods for Physics and Engineering*, reprinted, Cambridge University Press (2001).
- Y. N. Skiba; *Introducción a los Métodos Numéricos*, UNAM (2001).
- G. Szegő; *Orthogonal Polynomials*, 4th Ed. American Mathematical Society, Colloquium publications **23** (1975).
- O.C. Zienkiewicz, R.L. Taylor; *The Finite Element Method Vol. 1*, 4th Ed. McGraw-Hill (1994).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN