

00580



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO.

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN INGENIERÍA.**

*IMPLEMENTACIÓN Y USO DE LA TÉCNICA DE FRACCIONACIÓN
NUMÉRICA PARA EL CÁLCULO DE LA DISTRIBUCIÓN COMPLETA DE
PESOS MOLECULARES EN PROCESOS DE POLIMERIZACIÓN
CONVENCIONAL Y CONTROLADA POR RADICALES LIBRES*

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN INGENIERÍA
(INGENIERÍA QUÍMICA, POLÍMEROS)

PRESENTA

I.Q. BIBIANA ALEJANDRA YÁÑEZ MARTÍNEZ.

ASESOR: Dr. Eduardo Vivaldo Lima

MÉXICO, D.F.

2005

m 344671



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico a través del contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Vázquez Martínez Bibiana Alejandra
FECHA: Mayo 31 2005
FIRMA: [Firma manuscrita]

Este trabajo se realizó con el apoyo de **CONACYT** (programa de becas para posgrado y financiamiento otorgado por el proyecto IAMC U40259-Y) y de la **DGAPA-UNAM** (beca proveniente proyecto PAPIIT IN 120599 y financiamiento otorgado por el proyecto PAPIIT IN 100702)

Dedicado.....

A mi mamá, Yolanda Martínez, por todo el amor y la ayuda que siempre me ha brindado.

A mi papá, Roberto Yáñez, por su apoyo incondicional.

A mi hermana, Susanita, por su apoyo, su paciencia y su compañía

A mi tía Guadalupe Martínez, por estar ahí siempre que la necesito.

A mi abuela Asunción Rivera y a mi tío Jesús Zárate, por su ayuda.

A toda mi familia, porque se que siempre cuento con ustedes

A Rubén Cuatpotzo por su paciencia, por enseñarme a ver las cosas de otro modo, pero sobre todo por darle sentido a mi vida.

A mis amigos Rosa Nuñez, Jaime Martínez y Alfredo Tenorio, por su amistad incondicional

Agradecimientos:

- ❖ Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima, por su guía en la elaboración de este trabajo.

 - ❖ A los doctores: Pastor Rivero, Francisco López Serrano, Leopoldo Vilchis, Carlos Guzmán y Enrique Saldívar por sus valiosos comentarios para el desarrollo de este proyecto

 - ❖ Al M. en I. José Alfredo Tenorio por su ayuda en la parte de simulación.

 - ❖ Al Dr. Rubén Cuatepotzo Díaz por su ayuda en la parte de mecanismo de reacción.
-

CONTENIDO	I
RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	
1.1. Preámbulo	1
1.2. Objetivos	3
1.3. Estructura de la tesis	3
CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	
2.1 Generalidades sobre polimerización radicalica controlada (CRP).	5
2.1.1. Procesos de polimerización radicalica controlada	6
2.1.2. Polimerización radicalica controlada por nitroxidos (NMRP).	8
2.1.3. Polimerización radicalica controlada por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT).	10
2.2 Gelación.	15
2.2.1. Conceptos generales.	15
2.2.2. Teorías sobre gelación.	17
2.2.3. Rutas para producir polimeros entrecruzados (geles)	19
2.3. Técnica de Fraccionación Numérica (TFN)	22
2.4. Método numérico usado por LSODE	24
2.5. Revisión bibliográfica sobre polimerización radicalica controlada	28
2.5.1. Evolución de la polimerización radicalica controlada	28
2.5.2. Estado actual del proceso RAFT	30
2.5.3. Estado actual del proceso NMRP	33
CAPÍTULO 3. MODELADO DE LA POLIMERIZACIÓN CONVENCIONAL POR RADICALES LIBRES (NO CONTROLADA), USANDO LA TÉCNICA DE FRACCIONACIÓN NUMÉRICA.	
3.1. Mecanismo de reacción	47
3.2. Modelo matemático.	52

3.2.1 Ecuaciones de balance de masa (cinética).	52
3.2.2. Aplicación del método de momentos.	56
3.2.3. Cálculo de los promedios de peso molecular (M_w , M_n) y su distribución (MWD).	65
3.2.4. Análisis de sensibilidad y parámetros para S, VA, MMA y BA	67

CAPÍTULO 4. MODELADO DE LA POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA, USANDO LA TÉCNICA DE FRACCIONACIÓN NUMÉRICA.

4.1. Mecanismo de reacción	76
4.2. Modelo matemático.	82
4.2.1 Ecuaciones de balance de masa (cinética).	82
4.2.2. Aplicación del método de momentos.	88
4.2.3. Cálculo de los promedios de peso molecular (M_w , M_n) y su distribución (MWD).	101
4.2.4. Aplicación del modelo para la polimerización controlada de estireno	102

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

5.1. Polimerización por radicales libres convencional (no controlado)	105
5.1.1. Evaluación de variables del modelo matemático	105
5.1.2. Análisis del caso base	106
5.1.3. Análisis de sensibilidad paramétrico	109
5.1.3.1. β	109
5.1.3.2. τ	111
5.1.3.2. ε	113
5.1.4. Casos de aplicación.	116
5.1.4.1. Estireno (S)	116
5.1.4.2. Acetato de vinilo (VA)	120
5.1.4.3. Metacrilato de metilo (MMA)	123
5.1.4.4. Acrilato de butilo (BA).	125
5.2. Polimerización radicalica controlada por nitroxidos (NMRP)	129
5.2.1. Casos de aplicación: Estireno (S)	129
5.2.1.1. Influencia de la constante de desactivación (k_{des}) sin considerar las reacciones colaterales (transferencia de cadena al monómero, dímero y descomposición de alcoxiamina)	129
5.2.1.2. Influencia de la concentración de alcoxiamina considerando las reacciones colaterales (transferencia	

de cadena al monómero, dímero y descomposición de alcoxiamina)	135
5.2.1.3. Influencia de las reacciones colaterales (transferencia de cadena al monómero, dímero y descomposición de alcoxiamina)	145

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

6.1. Conclusiones.	146
6.2. Recomendaciones	147

NOMENCLATURA	148
---------------------	-----

BIBLIOGRAFIA	158
---------------------	-----

Resumen.

La distribución de pesos moleculares (MWD) es un parámetro muy importante que determina el desempeño y el uso de un polímero. Existen varios métodos para calcularla. Sin embargo, cuando el sistema presenta gelación, sólo se cuenta con dos métodos. Uno de ellos es la técnica de fracción numérica (TFN), la cual divide a la población de polímero global en lineal y en ramificado, ésta última a su vez está integrada por varias fracciones de polímero. En este trabajo la TFN se utilizó para calcular MWD tanto en sistemas en donde hay gelación, como en los que no la hay.

Se calculó la distribución de pesos moleculares en la polimerización por radicales libres en solución de acetato de vinilo (VA), acrilato de butilo (BA), estireno (St) y metacrilato de metilo (MMA), así como en la polimerización controlada por nitróxidos (NMRP) (proceso monomolecular) con estireno. La formación de gel sólo ocurrió en las polimerizaciones de VA y BA.

Para calcular la distribución de pesos moleculares en la polimerización por radicales libres y en la controlada por nitróxidos, se plantearon los mecanismos de reacción y se efectuaron los balances de materia para cada una de las especies presentes, y para cada generación. Posteriormente se les aplicó el método de momentos, que generó un sistema de ecuaciones diferenciales, el cual fue resuelto usando la subrutina LSODE. En el caso de la polimerización por radicales libres se estudió el efecto de la terminación por combinación, la transferencia de cadena al monómero, la transferencia de cadena al polímero y de la temperatura en la MWD, mientras que para NMRP se analizó el efecto sobre la MWD de la constante de desactivación, la concentración de alcoxiamina, la transferencia de cadena al monómero, la transferencia de cadena al dímero y la descomposición de la alcoxiamina.

En los dos tipos de polimerización estudiados (por radicales libres y controlada), se observó que el modelo es capaz de calcular las distribuciones de pesos moleculares, tanto en una polimerización donde hay formación de gel (acetato de vinilo y acrilato de butilo) como en una donde no lo hay (estireno y metacrilato de metilo). Sin embargo, en el caso de monómeros donde no hay formación de gel, el modelo presentó en algunos casos problemas numéricos, probablemente como resultado de la baja transferencia de cadena al polímero que presentan estos monómeros.

ABSTRACT.

The role of the molecular weight distribution (MWD) in the characterization of polymer samples is very important, because it determines the performance and end-use of a polymer. There are a great variety of methods to calculate the MWD. However, when evaluating the MWD in polymerization systems where the formation of a gel phase occurs, all of them fail. In order to deal with this situation, there are two methods available. One of these is the Numerical Fractionation Technique (NFT). In the NFT, the overall polymer population is divided into linear and branched fractions. The branched population is further divided into various branched polymer generations. In this work, the MWD in polymerization systems where the formation of gel phase occurs and where it does not, is calculated using the NFT.

The MWD, in free radical polymerizations of vinyl acetate (VA), butyl acrylate (BA), styrene (St) and methyl methacrylate (MMA), as well as in nitroxide mediated radical polymerization (NMRP), monomolecular process, of styrene were calculated. Gelation occurs only in the polymerizations of VA and BA.

For conventional free radical polymerization and NMRP, the kinetic mechanisms were proposed and their population balance equations for each species were derived. From these balances equations, the moments equations were also derived. The model thus derived consists of a set of ordinary differential equations which were solved using a software package for this kind of equations (LSODE). The effects of termination by combination, chain transfer to monomer and chain transfer to polymer and temperature on the MWD were studied in the core of conventional free radical polymerization. Similarly, the effects of deactivation rate constant, the concentration of alkoxyamine, chain transfer to monomer, chain transfer to dimer and decomposition of alkoxyamine in MWD were studied for the NMRP monomolecular process.

For conventional free radical polymerization and NMRP, the NFT was able to calculate the full MWD in situations where the gel formation occurs (vinyl acetate and butyl acrylate) as well as situations where gelation does not occur (styrene and methyl methacrylate). However, some numeric problems arise when the NFT is applied to polymerization processes where gelation does not occur. These problems may be the result of the low chain transfer to polymer of the monomers used.

Capítulo 1.

INTRODUCCIÓN.

1.1. Preámbulo.

Actualmente los polímeros se encuentran presentes en todos los ámbitos de nuestra vida cubriendo diferentes necesidades. Pueden ser casi cualquier cosa, desde simples utensilios para la cocina como vasos y platos, hasta sofisticados aditamentos para el tratamiento de enfermedades cardíacas, como aortas y vasos sanguíneos artificiales. Dentro de este amplio rango encontramos objetos, tales como hilos, telas, tubos, cubetas, botellas, juguetes, pinturas, barnices, adhesivos, teléfonos, aislantes eléctricos, medias para mujer, carcasas de computadoras, piezas de autos y aviones, etc. Evidentemente la vida sin estos materiales sería muy diferente. Pero, ¿qué son los polímeros? Etimológicamente la palabra *polímero* [1] está constituida por las raíces griegas *poli*, que significa muchos, y *mero*, que significa parte; es decir, se trata de un compuesto constituido por muchas partes. Más formalmente, un polímero [2] se podría definir como una sustancia de alto peso molecular, generalmente mayor a 10000, integrada por varias cadenas (moléculas de polímero) de diferente tamaño (peso molecular). Cada cadena consta de un gran número de moléculas pequeñas unidas por enlaces covalente, llamadas eslabones o motivos estructurales.

Como cada polímero está formado por muchas cadenas de diferente peso molecular y por lo tanto tamaño, se requiere un promedio de pesos moleculares que lo identifique. Existen varios promedios, pero los más útiles son: el promedio en número (M_n), con tendencia hacia las moléculas pequeñas, y el promedio en peso (M_w), con tendencia hacia las moléculas de gran tamaño (más adelante se dará una definición más formal de dichos promedios). Además de esto, se necesita relacionar el tamaño de cada molécula con su concentración en el polímero; esto se consigue a través de una distribución de pesos moleculares (MWD), la cual es un parámetro muy importante que determina el desempeño de un polímero. Como puede observarse, parámetros como M_n , M_w y MWD son indispensables para caracterizar completamente a un polímero.

Existen diferentes rutas para la síntesis de polímeros tales como la policondensación, la polimerización por radicales libres y la polimerización iónica (aniónica y catiónica). Las dos últimas se usan para polimerizar monómeros vinílicos.

La polimerización por radicales libres es la más usada a nivel industrial ya que cuenta con varios procesos como masa, solución, suspensión y emulsión. Los materiales obtenidos por este tipo de polimerización tienen pesos moleculares muy dispersos (MWD amplias); ya que no existe ningún control sobre el crecimiento de las cadenas de polímero. Esta característica de la polimerización por radicales libres se vuelve una limitante cuando se requiere sintetizar materiales con distribuciones de pesos moleculares angostas y/o arquitectura más compleja, como polímeros

en estrella, injertados o en bloque. Una alternativa para la obtención de este tipo de materiales, es la polimerización iónica, ya que ésta es capaz de controlar tanto el peso molecular como la arquitectura del polímero sintetizado. Desafortunadamente tienen una aplicación limitada, ya que requiere de condiciones muy extremas, por ejemplo, ausencia total de humedad y monómeros completamente libres de cualquier impureza.

Recientemente surgió otra opción, la polimerización radicalica "viviente"/controlada [3-9], la cual combina la versatilidad de los procesos por radicales libres y el control sobre la arquitectura y peso molecular de los materiales sintetizados de la polimerización iónica. Actualmente, existen tres métodos que al parecer son los más eficientes y pueden conducir a su aplicación comercial: polimerización radicalica controlada por nitróxidos (NMRP) [10-16], polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) [3-4] y polimerización por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT) [17-24].

Existen varias aproximaciones para el cálculo de MWD en este tipo de sistemas [25], tales como el método de momentos, el método de Galerkin [25], el método de colocación ortogonal [25], las cadenas de Markov [25], etc. Sin embargo, ninguno de éstos puede aplicarse en sistemas en donde hay formación de gel. La formación de gel usando un proceso controlado "viviente" es muy importante, ya que el gel obtenido de esta manera es mucho más homogéneo (con menos entrecruzamientos intracadena) que el preparado por un proceso convencional de polimerización [26]. La homogeneidad del gel se verá reflejada en sus propiedades ópticas y de hinchamiento [26].

De aquí la importancia de contar con una técnica capaz de calcular MWD en un proceso donde hay gel. Existen tres técnicas usadas para éste propósito: el método de Monte Carlo (MC) [27, 28], la Técnica de Fraccionación Numérica (TFN) [29], y el modelo de División de Acuerdo al número de Ramas (PANB), el cual es un refinamiento de la TFN [25, 30]. El primero implica mucho tiempo de computadora en la resolución del problema, mientras que el último implica resolver más ecuaciones. Con base a lo anterior, la TFN [29] parece ofrecer un buen balance, además de que ésta es capaz de obtener la MWD en un sistema en donde no hay formación de gel.

Es importante hacer notar que, aunque la MWD se puede obtener experimentalmente usando cromatografía de permeación en gel (GPC), su cálculo representa una enorme ventaja, ya que de una manera relativamente rápida podemos conocer su forma (su tendencia) a diferentes condiciones de reacción y así optimizar los experimentos y los recursos.

En este estudio se pretende obtener la MWD de un proceso de homopolimerización controlada "viviente", en el que no hay formación de gel, mediante la implementación de la TFN [29]. Los resultados generados por este trabajo servirán para que posteriormente, se lleve a cabo la adaptación de dicha técnica a un proceso de polimerización controlada "viviente", en el que si haya formación de gel, y de este modo poder calcular su MWD. La formación de gel en un proceso controlado se puede realizar a través de la copolimerización de monómeros vinílicos y divinílicos.

1.2. Objetivos.

1.2.1. Objetivo General.

Implementar una técnica que permita calcular la distribución de pesos moleculares en sistemas convencionales y controlados de polimerización por radicales libres.

1.2.2. Objetivos Particulares.

- Implementar la técnica de fraccionación numérica en un proceso de polimerización por radicales libres convencional (sistema no controlado).
- Simular y analizar el comportamiento de homopolimerización de varios monómeros que podrían formar gel por transferencia de cadena al polímero y terminación por combinación.
- Derivar las ecuaciones cinéticas de la técnica de fraccionación numérica para los casos NMRP y RAFT de la polimerización radicalica controlada (CRP).
- Obtener la distribución completa de pesos moleculares para polimerización radicalica controlada por nitróxidos (NMRP)

1.3. Estructura de la tesis.

En el presente trabajo se empleó la TFN para obtener los promedios de peso molecular y la distribución completa para dos procesos de polimerización: a) polimerización por radicales libres convencional, y b) polimerización radicalica controlada por nitróxidos (NMRP).

En el capítulo 2 se lleva a cabo una revisión sobre la polimerización radicalica controlada, los procesos de NMRP y RAFT, entrecruzamiento por transferencia de cadena al polímero y la TFN.

El capítulo 3 se enfoca a la reproducción de los resultados del artículo de Teymour y Campbell [29], el cual representa a un proceso de polimerización por radicales libres convencional (sistema no controlado). Para esto, se plantea el mecanismo de reacción y se desarrolla el modelo matemático. Dicho modelo consta de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE's), las cuales fueron resueltas usando un subrutina (LSODE) [31] para solución numérica de un sistema de ecuaciones diferenciales. Adicionalmente a lo realizado por Teymour y Campbell [29], se llevó a cabo un análisis de sensibilidad paramétrica y se aplicó el programa antes mencionado a la polimerización (homopolimerización) de los siguientes monómeros: estireno (St), acetato de vinilo (VA), metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de butilo (BA).

El capítulo 4 trata del proceso controlado NMRP, en éste se desarrolla el mecanismo de reacción usando la TFN y se sigue el mismo procedimiento que en el capítulo 3. Nuevamente se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales que describe la cinética de polimerización, el cual será resuelto con la subrutina LSODE [31].

En el capítulo 5 se presentan y analizan los resultados obtenidos a partir de las actividades realizadas en los capítulos 3 y 4.

En el capítulo 6 se concluye y se hacen sugerencias para trabajos posteriores.

CAPÍTULO 2

Revisión Bibliográfica

2.1. Generalidades sobre polimerización radicalica controlada (CRP).

La polimerización radicalica controlada [3-9] permite sintetizar materiales funcionalizados y con una estructura bien definida; por ejemplo: polímeros lineales, en estrella, en bloque, injertados etc., los cuales se caracterizan por presentar una disminución en la polidispersidad acompañada por un aumento lineal del peso molecular con la conversión, así como también MWDs angostas (polidispersidades menores a 1.35). La obtención de este tipo de polímeros es posible gracias a que las cadenas se mantienen en crecimiento por varias horas, permitiendo así su manipulación.

El grado de control sobre la estructura de los polímeros sintetizados por este medio se debe al hecho de contar con un proceso de iniciación rápido y con una alta concentración de cadenas en crecimiento, de la cual sólo una pequeña parte debe estar activa; es decir, como radical polimérico propagante ($[R_r \cong 1 \times 10^{-8} \text{ M}]$), mientras que el resto debe permanecer desactivado ($[P_r X \cong 1 \times 10^{-2} \text{ M}]$) y ser capaz de reactivarse como radical. Al conseguir que la iniciación sea lo suficientemente rápida, todos los radicales se generarán al principio de la reacción y el número de cadenas en crecimiento será igual al número de moléculas de iniciador; de no ser así, la producción de radicales será constante a lo largo de todo el proceso y la polidispersidad aumentará, como sucede en un proceso de radicales libres convencional (no controlado). Por otra parte, al tener una baja concentración de radicales poliméricos propagantes se reducen las reacciones de terminación y de transferencia, lo que disminuye la formación de polímero muerto de diferente tamaño y, por lo tanto, evita que aumente la polidispersidad.

Para conseguir que las cadenas en crecimiento se encuentren como especies desactivadas y minimizar la terminación entre ellas, es necesario llevar a cabo una serie de reacciones entre los radicales poliméricos ("especies activas") y ciertos compuestos llamados "agentes controladores". Durante la polimerización, el agente controlador se adiciona al extremo reactivo del radical polimérico haciendo que pierda su carácter de radical y convirtiéndolo en una "especie durmiente" capaz de propagar o terminar únicamente cuando libere al agente controlador. De este modo, se establece un equilibrio reversible entre las especies activas y las durmientes, en el que el agente controlador se estará uniendo (desactivación) y desuniendo (activación) del radical polimérico. La rapidez de desactivación de las especies radicalicas debe ser bastante alta, de modo que el lapso de tiempo en el que se encuentre como especie activa sea tan corto, que sólo le permita adicionar un número muy bajo de unidades monoméricas; de este modo, el peso molecular irá creciendo poco a poco de manera lineal con la conversión, consiguiendo así, un buen control en su crecimiento.

En resumen, el mecanismo de una polimerización radicalica controlada consta de las siguientes reacciones: iniciación, propagación, activación/desactivación de radicales, terminación y transferencia de cadena, la presencia de las últimas dos es muy reducida (ver **tabla 2.1**). Todo esto nos da una visión general del mecanismo usado en la polimerización radicalica controlada; sin embargo, existen varios procesos que aunque se encuentren basados en éste, tendrán características propias. Dichos procesos serán descritos a continuación.

Tabla 2.1. Mecanismo general de una polimerización controlada

Mecanismo	
Proceso	Reacción
Iniciación	$I \xrightarrow{k_d} 2R^\bullet$
Propagación	$R_r^\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_{r+1}^\bullet$
Transferencia de cadena (muy baja)	$R_r^\bullet + CT \xrightarrow{k_{ICT}} P_r + CT^\bullet$
Terminación por combinación (muy baja)	$R_r^\bullet + R_s^\bullet \xrightarrow{k_{fc}} P_{r+s}$
Activación/desactivación de radicales	$R_r^\bullet + AC \xrightleftharpoons[k_{ac}]{k_{des}} P_rAC$

2.1.1. Procesos de polimerización radicalica controlada

Los procesos de polimerización radicalica controlada se pueden clasificar de diferentes formas. Si los clasificamos de acuerdo al mecanismo de intercambio entre las especies activas y durmientes éstos se puede dividir en [3]:

2.1.1.1. Ruptura homolítica reversible de especies covalentes

En este proceso se libera un radical estable que impide que los radicales en crecimiento reaccionen entre ellos, ya que al encontrarse en mayor concentración (aproximadamente 1000 veces más) reacciona reversiblemente con estos, provocando su desactivación. Este radical se genera mediante la ruptura térmica o catalítica del enlace covalente (**Figura 2.1**).



Figura 2.1. Ruptura homolítica reversible de especies covalentes. Las especies X^\bullet y Y atrapan a los radicales

Dentro de este proceso se encuentran los mecanismos iniferter (iniciación-transferencia-terminación) [3,5], nitróxidos (NMRP) [10-16] y la polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) [3-4].

2.1.1.2. Formación reversible de radicales persistentes hipervalentes

Este proceso involucra la formación reversible de radicales persistentes mediante la reacción de los radicales poliméricos con especies que tienen un número par de electrones (**Figura 2.2**) (especies neutras); por ejemplo: compuestos de organolaluminio acomplejados por varios ligandos [4], fosfitos [3-4], stilbencenos [3-4], algunos compuestos tiocarbonílicos y fosforaniminas [3].



Figura 2.2. Formación reversible de radicales hipervalentes persistentes. Z es la especie que atrapa a los radicales

2.1.1.3 Transferencia degenerativa.

A diferencia de los otros procesos, éste no libera al grupo Z. El control se lleva a través de un desplazamiento bimolecular, en el que la cadena que está unida al grupo Z es desplazada por un radical polimérico; convirtiéndola así en otro radical (**Figura 2.3**). Además, es el único proceso compatible con una iniciación lenta y que requiere de un iniciador convencional para iniciar la polimerización.

Los agentes de transferencia más usados son: yoduros de alquilo [3], derivados de compuestos de organoselenio [3] y algunos ditiocarbamatos [18-19].

Un caso especial de la transferencia degenerativa es el mecanismo de transferencia de cadena de adición fragmentación reversible (RAFT) [17-24], el cual utiliza ciertos compuestos ditiocarbonílicos [17] como agentes controladores.

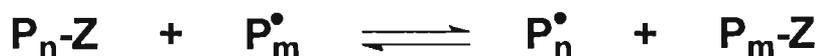


Figura 2.3. Transferencia degenerativa. Z es la especie que atrapa a los radicales

A continuación se describirán con más detalle los mecanismos de NMRP y RAFT, ya que serán los que utilizaremos en este trabajo.

2.1.2. Polimerización radicalica controlada por nitróxidos (NMRP)

2.1.2.1. Nitróxidos y alcoxiaminas.

Los nitróxidos [32-33] son radicales estables, es decir, pueden permanecer como tal por mucho tiempo sin descomponerse. El nitróxido más usado es el TEMPO (n-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina) [34] (Figura 2.4); desafortunadamente la polimerización con este controlador estaba limitada a estireno y sus copolímeros [4]. Recientemente se han obtenido buenos resultados al polimerizar acrilatos usando nitróxidos estéricamente impedidos, tales como DEPN (nitróxido de n-terbutil-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropilo) [35] y TIPNO (3-óxido de -2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexano) [36] (Figura 2.4).

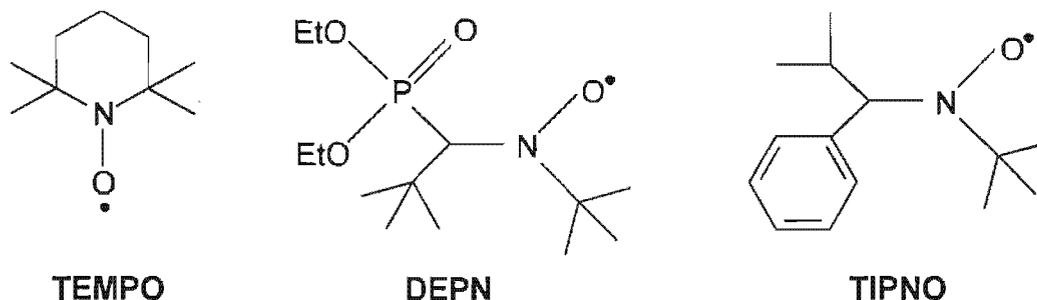


Figura 2.4. Nitróxidos más usados.

También se ha tenido éxito al usar alcoxiaminas [15] y alcoxiaminas funcionalizadas [16] (Figura 2.5), las cuales al momento de disociarse, presentan la ventaja de tener al nitróxido y al iniciador en cantidades estequiométricas. La efectividad de las alcoxiaminas como iniciadores ha sido evaluada en la preparación de polímeros en estrella [16], injertados [16], hiperamificados [16] y copolímeros en bloques y al azar [16] obteniéndose bajas polidispersidades.

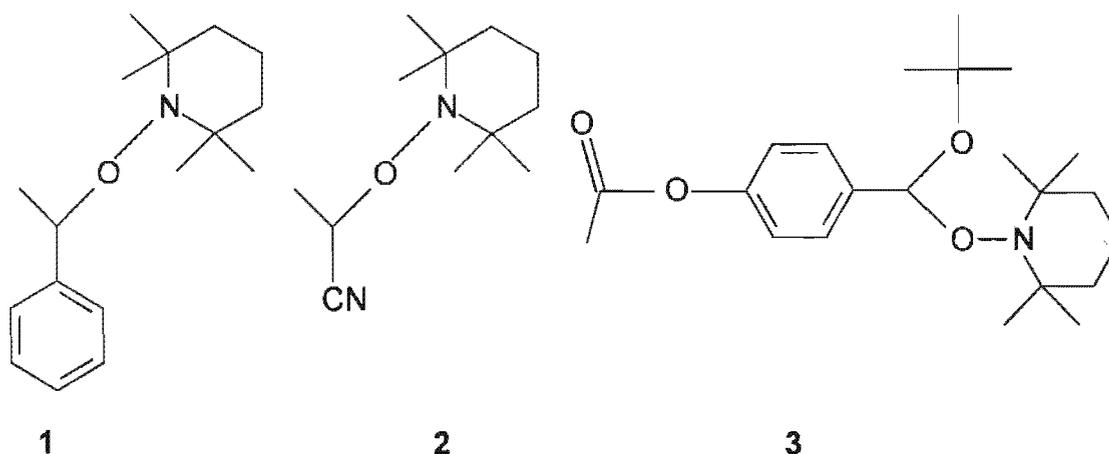
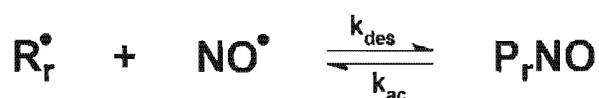


Figura 2.5. Alcoxiaminas. (1) 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano; (2) 2-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)propanonitrilo; y (3) 1-(4-acetoxifenil)-1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-2-terbutioietano

2.1.2.2. Mecanismo.

En este proceso el nitróxido reacciona reversiblemente con el radical polimérico (especie activa) para desactivarlo y formar una especie durmiente, la cual podrá activarse nuevamente, y seguir propagando con el monómero, cuando libere al nitróxido de uno de sus extremos (**Figura 2.6**). Una vez alcanzado el equilibrio entre las especies durmientes y activas, el número de eventos de activación es igual al número de eventos de desactivación. El número de eventos de activación lo define la constante de activación k_{ac} , de aquí la importancia de determinar esta constante [13]. La k_{ac} depende fuertemente de la estructura del nitróxido, de factores de impedimento estérico, de factores polares e incluso del tipo de polímero. Los valores más grandes de la k_{ac} los presentan las alcoxiaminas basadas en nitróxidos de cadena larga, mientras que en los nitróxidos cíclicos la k_{ac} aumenta con el tamaño del anillo, es decir, los efectos estéricos tendrán mayor efecto sobre la k_{ac} cuando el nitróxido tenga sustituyentes voluminosos que hagan considerablemente más largo el enlace C-O y, por consiguiente, más fácil de romper. Sin embargo, en ciertas ocasiones los efectos polares tendrán mayor peso que los estéricos; por ejemplo [13]: entre el DBN (nitróxido de dterbutilo) y el DEPN el segundo es más voluminoso, pero los efectos polares en éste hacen que la k_{ac} del DEPN sea menor que la del DBN, pese a que el primero es más voluminoso que el segundo.

Es importante mencionar que NMRP es un proceso autorregulado por el Efecto del Radical Persistente [37a, 37b], el cual consiste en una disminución de las reacciones de terminación a causa de un exceso de radicales estables [Y] con respecto a los radicales activos o propagantes [R].



R_r^\bullet = radical polimérico de tamaño r
 NO^\bullet = nitróxido
 P_rNO = polímero durmiente de tamaño r

Figura 2.6. Mecanismo del proceso NMRP

De acuerdo con Fischer [37c], este fenómeno se presenta cuando una especie durmiente [I] se rompe homolíticamente por efecto del calor, y genera un radical activo [R] y un radical estable [Y]. La concentración de ambas especies aumenta en la misma proporción con respecto al tiempo. Cuando [R] alcanza cierto valor, puede reaccionar con el monómero presente [M] para generar una cadena en crecimiento, o con [Y] para producir especies durmientes, o bien reaccionar con otro radical activo para dar origen a la especie muertas [P]; esto último ocasiona la disminución de la concentración de [R] y el incremento de [Y]. De este modo, una vez que se alcanza el equilibrio y durante casi toda la polimerización, existirá un exceso de [Y] con respecto a [R].

2.1.2.3. Sistemas monomolecular y bimolecular

Dependiendo de la forma en que se inicie la polimerización, este proceso se puede dividir en monomolecular [10,11,15,38-41] y bimolecular [10,11,14,39,42]. El sistema bimolecular además del nitróxido requiere de un iniciador convencional (BPO, AIBN) para poder iniciar la polimerización. El sistema monomolecular sólo necesita de una alcoxiamina [10,11,15,38,39] o de un "aducto oligomérico" [40] (oligómero funcionalizado con algún nitróxido, o bien un oligómero funcionalizado en un extremo con una alcoxiamina) para obtener al nitróxido y al radical que iniciará la polimerización a través de una reacción reversible. Existen algunos sistemas monomoleculares que usan iniciadores como el DCP y el BHP [41] (que presentan rapidez de descomposición moderadas a altas temperaturas), pero únicamente con el fin de aumentar la concentración estacionaria de radicales libres y, por consiguiente, la rapidez de polimerización. Esto se consigue mediante la disminución en la concentración de los radicales nitróxido. Se ha comprobado que iniciadores como el DCP y el BHP no provocan un incremento apreciable en la polidispersidad, ya que la generación de nuevas cadenas por este tipo de iniciadores es despreciable, comparada con las que se forman por el aducto. Tanto el DCP como el BHP se han probado en sistemas de "aducto oligomérico" con estireno [41a, 41c] y acrilato de tert-butilo [41b]; sin embargo, el uso de éstos parece ser más importante en el acrilato de tert-butilo, ya que éste carece de iniciación térmica [43] y, por consiguiente, su rapidez de polimerización es menor [12].

2.1.3. Polimerización radicalica controlada por transferencia de cadena de adición fragmentación reversible (RAFT).

El proceso de polimerización RAFT es un caso especial de la transferencia degenerativa [3]. Para la realización de éste se requiere de agentes orgánicos llamados agentes RAFT [17,20,21], los cuales tienen un doble enlace π que puede ser atacado reversiblemente por un radical libre para formar un intermediario. Este último tiene una estructura simétrica pero inestable, por lo que inmediatamente libera a un radical de cualquiera de sus extremos para continuar así con la propagación del monómero. Este sistema necesita de un iniciador convencional para iniciar la polimerización.

2.1.3.1. Agentes RAFT

Los agentes RAFT más efectivos han resultado ser los ditiobenzoatos (Figura 2.7), tales como el fenilditioacetato de cumilo (CPDA) [22,23], el ditiobenzoato de cumilo (CDB) [22, 23 y 44] y el ditiobenzoato de 1-feniletilo (PEDB) [24]. Por el contrario, los xantatos y los ditiocarbamatos son los menos activos [21]. Sin embargo, es posible modificar la actividad de éstos como se verá más adelante.

La efectividad de los agentes RAFT está determinada por su constante de transferencia (C_{tr}) y ésta a su vez; por los grupos Z y R (Figura 2.8). Si la C_{tr} aumenta, entonces la efectividad también lo hará. En general, la C_{tr} y por consiguiente la efectividad de los agentes RAFT, disminuye a lo largo de la siguiente serie de compuestos [21]: ditiobenzoatos > tritiocarbonatos ~ ditioalcanoatos > ditiocarbonatos (xantatos) > ditiocarbamatos. En la siguiente sección se explicará con más detalle cómo influyen los grupos Z y R sobre la C_{tr} y, por lo tanto, en la efectividad de este tipo de controladores.

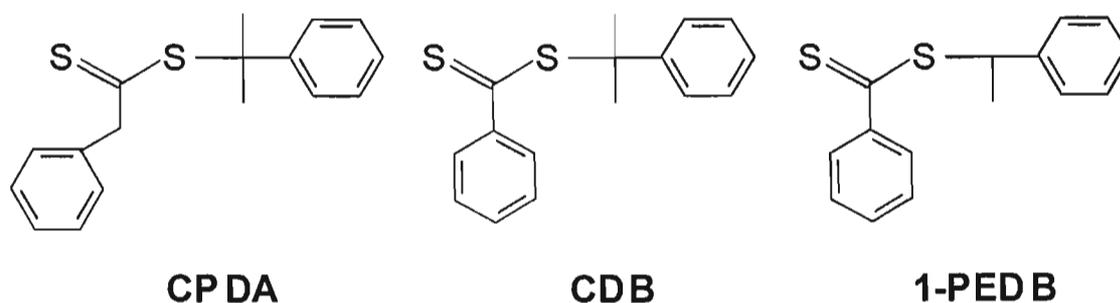


Figura 2.7. Algunos de los ditióésteres más usados.

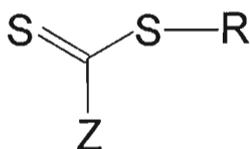


Figura 2.8. Estructura general de los compuestos

2.1.3.2. Influencia de Z y R en la constante de transferencia

El proceso RAFT está definido por dos constantes de transferencia [21]: C_{tr} ($=k_{tr}/k_p$) y C_{-tr} ($=k_{-tr}/k_i$). La primera está dada por la relación de la constante de rapidez de transferencia de cadena (k_{tr}) con respecto a la de propagación (k_p) y la segunda por la constante de rapidez de transferencia de cadena reversible (k_{-tr}) con respecto a la de iniciación (k_i). La k_{tr} , a su vez, está en función de la constante de adición al carbonilo del agente RAFT (k_{add}) y de las de fragmentación del macroradical intermediario RAFT 1 (k_{β} y k_{-add}) (ec. 2.1) [17].

$$k_{tr} = k_{add} \frac{k_{\beta}}{k_{-add} + k_{\beta}} \quad (2.1)$$

La C_{tr} es un parámetro muy importante, ya que determina la efectividad del agente RAFT. Por ejemplo: si la constante es elevada entonces el material tendrá una baja polidispersidad (<1.5) [17]. El valor de la C_{tr} está relacionado con la naturaleza de los grupos Z y R.

Z afecta la actividad del agente RAFT modificando la reactividad del doble enlace C=S hacia la adición de los radicales libres y, por consiguiente, influyendo en la constante de transferencia [17,21].

Si Z es un grupo con pares de electrones solitarios unidos directamente al doble enlace C=S (nucleófilo/activador/electrodonador), la reactividad del agente RAFT, así como la rapidez de adición del radical al carbonilo y el control de la polimerización disminuirán. Esto se debe a una reducción en el carácter de doble enlace, como resultado de la formación de estructuras resonantes con el azufre y el carbono del carbonilo. Los xantatos [21] y los ditiocarbamatos [18,19,21] son un ejemplo; en éstos la resonancia se produce por el par de electrones libres que tiene el nitrógeno en los ditiocarbamatos y el oxígeno en los xantatos, los cuales se conjugan con el doble enlace del carbonilo. Para evitar que esto suceda, es necesario que los sustituyentes unidos al N o al O sean atractores de electrones, o bien entidades capaces de estabilizar por resonancia, tales como grupos carbonilo o fenilo. De este modo, el par de electrones sin compartir se conjugará (formando estructuras resonantes) con los grupos atractores de electrones (desactivador/electrófilo) evitando que el carácter del doble enlace del carbonilo disminuya. En el caso particular de los ditiocarbamatos, el N se puede incorporar a un anillo alifático [18] para que así entre en resonancia con éste y no con el doble enlace C=S.

Es importante mencionar que la efectividad de los agentes RAFT también depende del tipo de monómero empleado [18,21]. Por ejemplo: mientras que los xantatos [21] presentan un pobre control en la polimerización de estireno, en la polimerización de acetato de vinilo tienen un buen control, aun sin los sustituyentes que antes se mencionaron (grupos electroattractores o capaces de estabilizar por resonancia).

Si Z es un grupo activador débil (electrodonador) como el fenilo y el metilo, la reactividad del agente RAFT, así como la rapidez de adición del radical al carbonilo y el control de la polimerización aumentarán. Esto se debe a que el doble enlace prácticamente no se ve afectado por Z, ya que los activadores débiles no tienen electrones libres que puedan formar estructuras resonantes; en este caso la activación se lleva a cabo mediante un efecto inductivo. Dado que el doble enlace C=S conserva prácticamente intacto su carácter de doble enlace, entonces la adición de radicales libres a éste se ve favorecida. De este modo, la constante de transferencia aumenta y el control de la polimerización mejora. Los ditiobenzoatos y tritiocarbonatos han resultado ser buenos agentes controladores en las polimerizaciones de monómeros como el estireno; sin embargo, inhiben la polimerización de los ésteres vinílicos [18,21].

R no afecta considerablemente la rapidez de adición al grupo tiocarbonilo [20], así que en este caso cualquier cambio en el valor de la constante de transferencia debe reflejar la habilidad de R como grupo saliente y para reiniciar la polimerización.

2.1.3.3. Mecanismo.

El núcleo de este mecanismo consta de dos etapas reversibles: el pre-equilibrio y el equilibrio. Durante la primera etapa un radical o un macroradical se adiciona al doble enlace del compuesto ditiocarbonílico (agente RAFT) para generar un macroradical intermediario RAFT 1 (aducto), el cual se fragmentará para dar un radical y un agente RAFT polimérico. Esta etapa se puede considerar como una reacción de transferencia irreversible [22]. En la segunda etapa un macroradical se adiciona al agente RAFT polimérico para producir un macroradical intermediario RAFT 2 con dos cadenas poliméricas, el cual también se fragmentará para generar otro agente RAFT polimérico y un macroradical (Figura 2.9).

2.1.3.4. Inhibición y retardo

Los fenómenos de inhibición y/o retardo en la rapidez de polimerización dependen de las características específicas de los macroradicales intermediarios RAFT.

El retardo no se presenta siempre, depende de la combinación monómero/agente RAFT. De acuerdo con Barner-Kowollik y colaboradores [20,44] la polimerización estireno/ditiobenzoato de cumilo (CDB) es un ejemplo de un sistema con retardo. Aunque, recientemente Chong [20] y colaboradores encontraron que el retardo en éste sólo aparecía a altas concentraciones del agente RAFT.

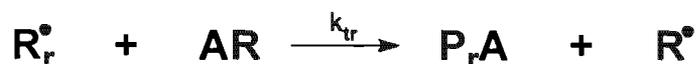
De acuerdo con Moad y Chiefari [17,21], el fenómeno de retardo puede ser consecuencia de una lenta fragmentación de los macroradicales intermediarios RAFT 1 y 2; en el caso particular del sistema con una alta concentración de ditiobenzoatos se presentan un fuerte retardo y Chiefari [21] lo atribuye a una lenta fragmentación del macroradical intermediario RAFT 1. Por otra parte, Vana y Barner-Kowollik [22,23] dicen que el retardo ocurre exclusivamente cuando el macroradical intermediario RAFT 2 es estabilizado por el sustituyente Z; de este modo, sólo habrá retaso si Z es un grupo capaz de estabilizar lo suficiente a los radicales. Otra causa del retardo; según Monteiro, Brouwer y Calitz [22,45], es la terminación reversible o irreversible del macroradical intermediario RAFT 2 con otro radical (Figura 2.10). También se propuso que el retardo en una polimerización podría ser consecuencia de la combinación de una terminación irreversible moderada y una lenta fragmentación del macroradical intermediario RAFT [22]. Sin embargo, parece que el concepto de la terminación reversible del macroradical intermediario RAFT 2 es el que mejor explica los resultados experimentales obtenidos hasta el momento por diferentes grupos de investigación.

Pre-equilibrio

a) Reversible



b) Irreversible



Equilibrio



- R_r^\bullet y R_s^\bullet = macroradicales (radicales poliméricos)
- R^\bullet = radical proveniente del agente RAFT
- AR = agente RAFT
- $R_r\dot{A}R$ = macroradical intermediario RAFT 1
- $R_s\dot{A}R_r$ = macroradical intermediario RAFT 2
- P_rA y P_sA = agentes RAFT poliméricos

Figura 2.9. Mecanismo del proceso RAFT.

El fenómeno de la inhibición (de acuerdo con Perrier [24]) podría ser el resultado de una lenta fragmentación del macroradical intermediario RAFT 1, la cual depende de los efectos estabilizantes de los grupos Z y R, así como de la habilidad del grupo saliente. Si R no es un buen grupo saliente, es decir, si no se separa fácilmente, entonces estabilizará al macroradical intermediario RAFT 1 y, por consiguiente, no se generarán más radicales. La efectividad del grupo saliente aumenta con la estabilidad del radical expulsado, R^\bullet , y con el impedimento estérico, como se muestra en la siguiente serie: cianoisopropilo>feniletilo>cumilo (aún cuestionable [24]). De este modo, el cumilo será el radical menos estable y el que causará mayor inhibición. Finalmente, otra posible causa de que aparezca dicho efecto, es la incapacidad del grupo saliente, R^\bullet , para reiniciar la polimerización.

Contrario a todo lo anterior, Moad y colaboradores [17] asocian la estabilidad del macroradical intermediario RAFT 1 con la efectividad del grupo saliente R, y la capacidad de éste para reiniciar la polimerización con el retardo. Por su parte, Chong [20] solo relaciona los dos últimos con el fenómeno de retardo. Como puede observarse, aún no están bien definidas las causas de los fenómenos de inhibición y retardo.

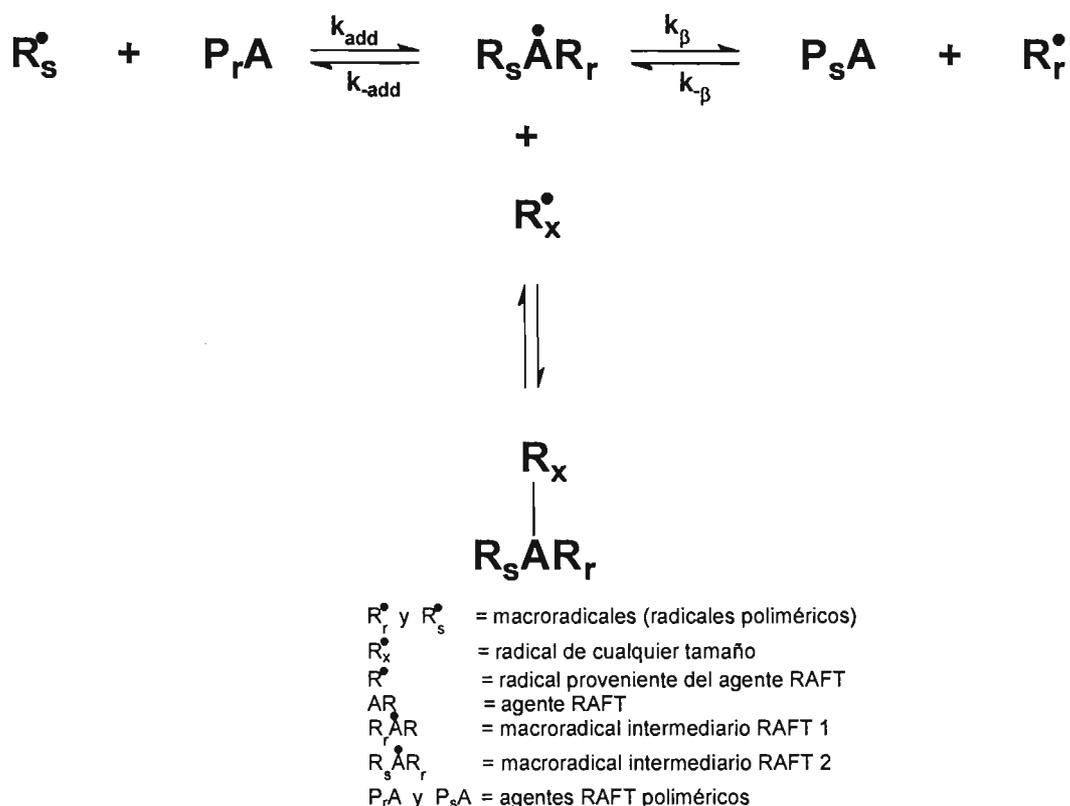


Figura 2.10. Terminación reversible del macroradical intermediario RAFT 2.

2.2. Gelación.

2.2.1. Conceptos generales.

1.3.1.1. Gel: un gel es una red polimérica de tamaño "infinito", hinchada con solvente [45]. Es necesario resaltar que el solvente está disuelto en el polímero y no al revés. Una molécula de gel se caracteriza, entre otras cosas, por tener un peso molecular promedio en peso "infinito" y un peso molecular promedio en número finito [47], así como por ser insoluble, incluso en un buen solvente.

2.2.1.2. Punto de gelación (transición sol-gel): Es un estado de transición entre un líquido y un sólido [46]. Antes del punto de gelación ("pre-gel") la mezcla de polímero lineal y no lineal (ramificado, entrecruzado, con o sin ciclos) es soluble en el monómero o el solvente. Después del punto de gelación ("post-gel") el sistema estará compuesto por dos partes [47]: una fracción de polímero soluble llamada "sol" (llamada así porque el polímero es soluble en un buen solvente) y una fracción de polímero insoluble (sólido, red polimérica de tamaño infinito) llamada "gel" (Figura 2.11). Estas fases están molecularmente mezcladas y no se distinguen a simple vista. La molécula de gel tendrá radicales libres [47] y dobles enlaces unidos a las cadenas de polímero que la forman, los cuales reaccionarán con el monómero, los radicales poliméricos y los polímeros

con dobles enlaces del sol, para hacerla crecer [48]. Como resultado de estas reacciones, la concentración de especies en el sol disminuye rápidamente, mientras que la molécula de gel va aumentando su tamaño. En el "post-gel" la predicción del crecimiento y estructura se vuelve mucho más compleja por varios factores, pero principalmente debido al hecho de que varias reacciones son "controladas por difusión" [48] y por el impedimento estérico. En general, todas las reacciones de terminación por combinación y adición entre los centros radicales (radicales unidos a las cadenas de polímero que forman el gel) y las moléculas de polímero en el sol y el gel son las responsables del crecimiento en el peso del gel.

2.2.1.3. Tipos de geles: Los geles pueden ser clasificados por la fuerza de entrecruzamiento [46,49]. Los geles entrecruzados químicamente a través de enlaces covalentes, como los geles de estireno-acrilamida usados para la electroforesis [49b], y los obtenidos por el proceso de vulcanización, se denominan geles permanentes, mientras que los entrecruzados físicamente mediante fuerzas débiles como enlaces por puentes de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, interacciones iónicas, hidrofóbicas, interacciones específicas, etc. se les llama geles físicos (termoreversibles). Un buen ejemplo de éstos es la gelatina (Jello[®]) [46].

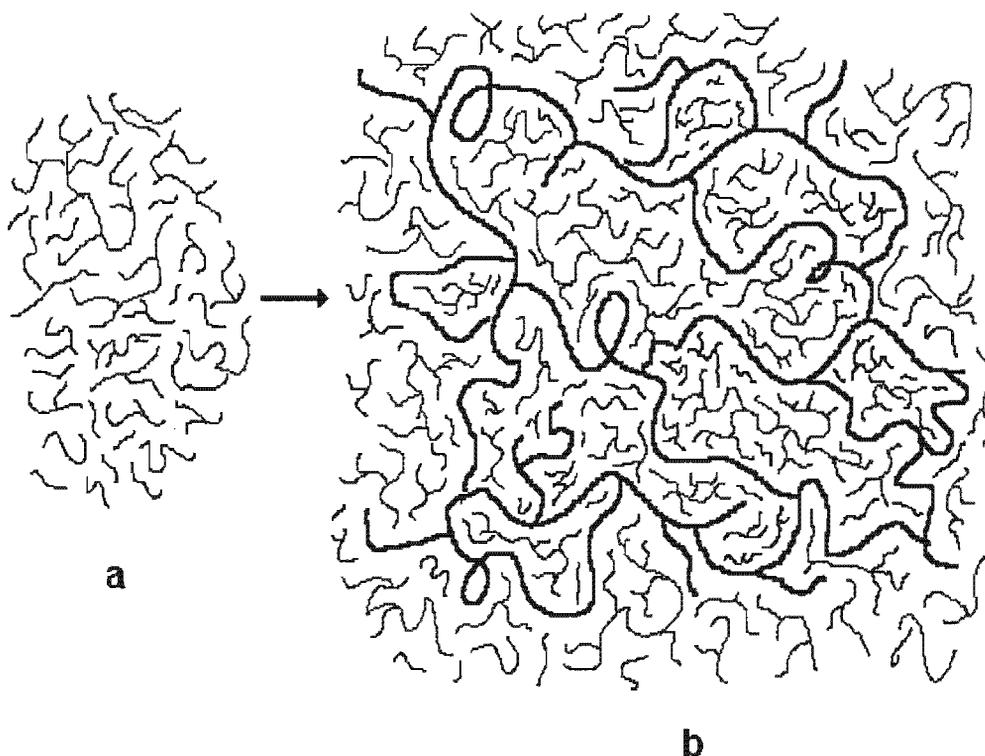


Figura 2.11. a) Estructura del "pre-gel" formada por polímero lineal y ramificado soluble. b) Estructura del "gel" formada por moléculas de gel (línea gruesa. Representa una sola molécula de gel) y por el sol (líneas delgadas).

2.2.2. Teorías sobre gelación.

Existen varias teorías sobre gelación, las cuales se pueden agrupar principalmente en tres categorías [47, 48, 50]: Teorías "del campo medio" (también conocidas como teorías clásicas o modelos estadísticos), Teorías "del campo no medio" (representada por la Teoría de Percolación) y Teorías cinéticas.

2.2.2.1. Teorías "del campo medio": se asume que cada molécula experimenta un ambiente idéntico al ambiente promedio de la mezcla; es decir, como si existiera una concentración promedio [47]. Por lo tanto, los grupos funcionales son estadísticamente equivalentes y comparten la misma probabilidad de reacción. Estas teorías no son aplicables en las cercanías del punto de gelación, ya que cerca de éste existen grandes variaciones en los valores de las propiedades, por lo que no existe ningún ambiente promedio. Otro inconveniente que presentan las teorías de este tipo, es el hecho de asumir que el sistema está en equilibrio; es decir, la distribución es calculada de nuevo a cada tiempo y no consideran la acumulación cinética del sistema [50]. Estas teorías son un caso particular de la aproximación cinética [48] y sólo se aplican a sistemas de polimerización por pasos. Algunas de las teorías más representativas "del campo medio" son las de Flory, Flory-Stockmayer y Macosko-Miller [50].

2.2.2.2. Teorías del "campo no medio" (Teoría de Percolación): La Teoría de percolación es equivalente a una teoría del "campo no medio". Esta teoría se asocia con un modelo llamado de "malla" [47, 50], el cual describe una estructura de red. Dentro de la "malla" se van colocando los enlaces formados hasta que llega un punto en el que un fluido podría filtrarse a través de la red formada (punto de gelación) (Figura 2.12). La teoría de percolación presenta los siguientes inconvenientes: a) los métodos matemáticos para calcular el inicio de la "percolación" están restringidos a una "malla" de dos dimensiones [47], b) sólo aplica en la región cercana al punto de gelación [47], y c) los modelos no simulan cuantitativamente la formación de la red, ya que al considerar enlaces rígidos [50], el movimiento de las moléculas está muy restringido y, por consiguiente, se ignoran las reglas químicas de formación de enlaces.

2.2.2.3. Teorías cinéticas: A través de ecuaciones cinéticas, éstas teorías describen [29,48,50], con resultados satisfactorios, sistemas en los que "no se asume" un estado de equilibrio, como en las polimerizaciones por adición. A continuación se listan algunas teorías cinéticas:

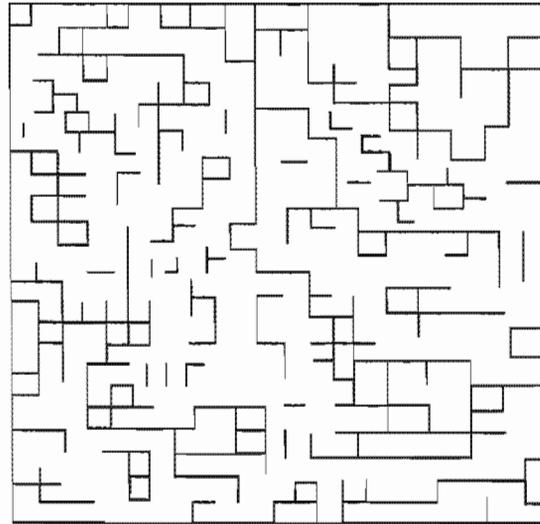


Figura 2.12. Esquema de la teoría de Percolación ("malla" cuadrada en dos dimensiones)

2.2.2.3.1. Aproximación cinética [29]: Está teoría basada en el método de momentos, ha dado buenos resultados al aplicarla en el análisis de la evolución del peso molecular de polímeros ramificados sintetizados via radicales libres. Sin embargo, usualmente falla en las cercanías del punto de gelación, debido a la divergencia del segundo momento de la distribución de pesos moleculares en ese punto. Vivaldo-Lima y colaboradores [51] han evitado el problema de divergencia imponiendo un límite o cota superior en el valor de tamaño de cadena, considerando que al alcanzarse este valor máximo se ha alcanzado el punto de gelación.

2.2.2.3.2. Modelo post-gel basado en las constantes pseudo-cinéticas: Este modelo; propuesto por Tobita y Hamielec [48], considera todas las reacciones importantes en una polimerización por radicales libres, y puede ser usado para hacer cálculos de las propiedades promedio durante la formación de la red. Tobita y Hamielec [48] demostraron que bajo ciertas condiciones límites, su modelo era capaz de generar el modelo estadístico de Flory-Stockmayer. Por lo tanto, el modelo de post gel es la forma generalizada de este último. Vivaldo-Lima y colaboradores [51] usaron el modelo de Flory, pero removiendo sus simplificaciones (es decir, considerando reactividades distintas y ciclamiento).

2.2.2.3.3. Teoría de la cinética de polimerización no lineal que involucra la transferencia de cadena al polímero: fue propuesta por Tobita [27, 28] y se basa en la distribución de densidad de ramificación, la cual da información de cómo una cadena está unida a la otra. Esta teoría permite obtener la MWD y el inicio del punto de gelación mediante la aplicación de la simulación Monte Carlo. Sin embargo, este método requiere mucho tiempo para efectuar la resolución del problema, y además necesita de varios pasos para poder calcular el inicio del punto de gelación.

2.2.2.3.4. Técnica de Fraccionación Numérica: Esta técnica, propuesta por Teymour y Campbell [29], no está limitada al cálculo de los momentos de la población total de polímero. En su lugar, define una sucesión de generaciones de polímero ramificado que evolucionan hacia la gelación y que son modeladas individualmente. Esta separación que hace de la población total es lo que permite calcular la MWD durante el proceso de gelación. A pesar que la TFN [29] es un método aproximado [25] da buenos resultados en un tiempo de resolución relativamente corto. Si se quisiera mayor precisión se puede usar el "Modelo de la División de Cadenas de Polímero de Acuerdo al Número de Ramas (PANB)" [25, 30], el cual es una "refinamiento" de la TFN [29]. Sin embargo, la aplicación de este modelo requiere de un mayor número de ecuaciones tiempo de cálculo.

Actualmente, en cuanto al cálculo de MWD en sistemas con formación de gel, el modelo de Tobita (el cual emplea la simulación Monte Carlo) [27, 28], y la TFN [29] han resultado ser los modelos "más robustos y/o poderosos".

La TFN [29] será explicada con mayor detalle más adelante.

2.2.3. Rutas para producir polímeros entrecruzados (geles).

2.2.3.1. Reacciones de polimerización por etapas (o pasos): Es posible obtener polímeros entrecruzados mediante la polimerización de monómeros con funcionalidades promedio mayores a dos [46], por ejemplo, la polimerización de un monómero difuncional como un diol con uno trifuncional como un triisocianato (**Figura 2.13**). Al principio de este tipo de reacciones los polímeros obtenidos son de bajo peso molecular, multifuncionales y altamente ramificados, pero todavía no están entrecruzados. El entrecruzamiento se lleva a cabo hasta la última parte de la reacción. A cierto grado de reacción la viscosidad de la mezcla empieza a aumentar muy rápido y la mezcla se vuelve elástica. A ese grado de conversión, en el cual se empieza a formar una red polimérica de tamaño "infinito" se le conoce como punto de gelación [49a].

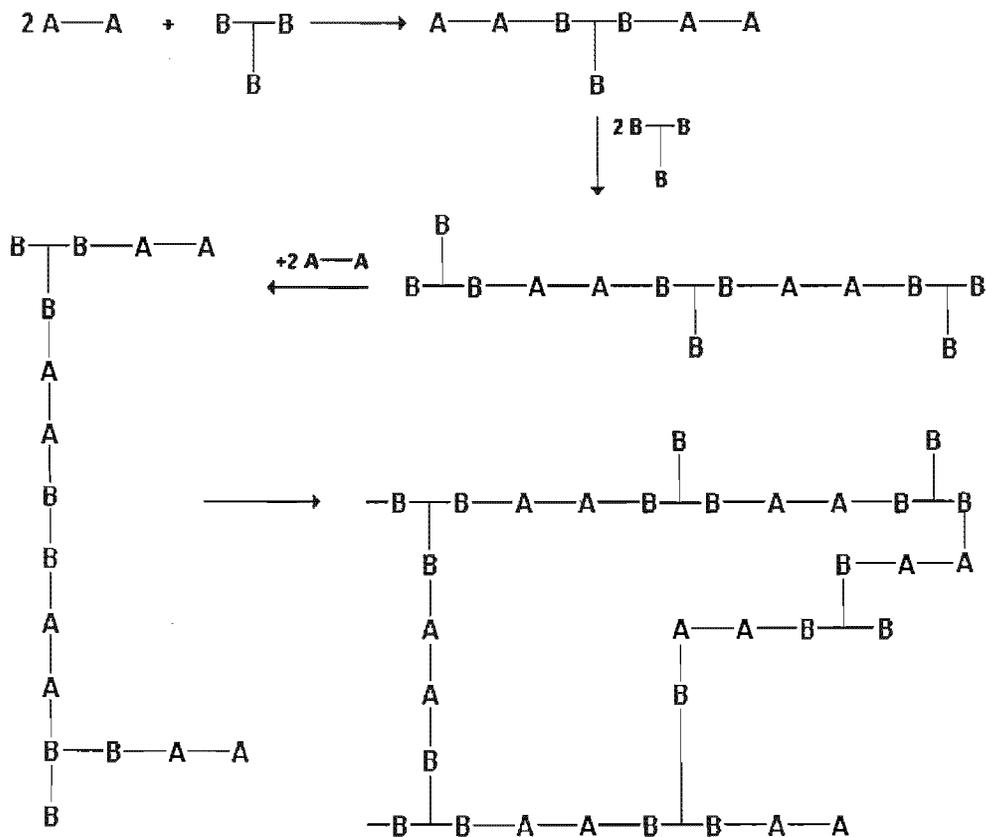


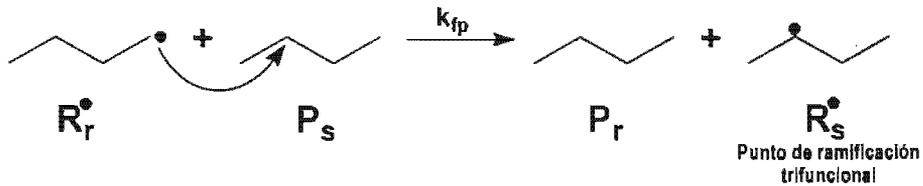
Figura 2.13. Esquema del proceso de polimerización por etapas para obtener geles.

2.2.3.2. Reacciones de polimerización en cadena.

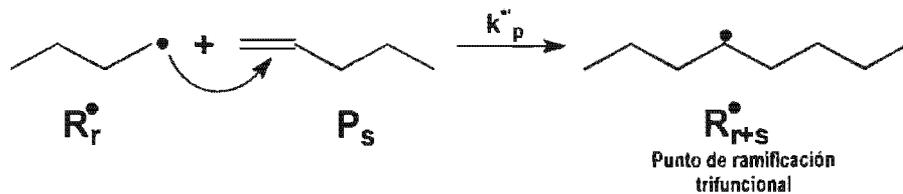
2.2.3.2.1. Copolimerización: Para este tipo de reacciones se usan monómeros con dobles enlaces internos como los divinílicos [52]. También se pueden copolimerizar un monómero divinílico con uno vinílico o con cualquier otro que tenga un doble enlace; por ejemplo: metacrilato de metilo (MMA) y dimetacrilato de etileno (EDMA); estireno y divinilbenceno; dicarboxilatos de dialilo, etc.

El proceso de polimerización se lleva a cabo de la siguiente manera: primero se efectúa la propagación intermolecular con los dos tipos de monómeros [52], generando al copolímero lineal con dobles enlaces internos, los cuales pueden reaccionar con otros radicales para generar puntos de ramificación tetrafuncional (Figura 2.14) [48]. En caso de que se generen copolímeros con dobles enlaces terminales (resultado de la terminación por desproporción o bien de la transferencia de cadena al monómero), éstos también podrán reaccionar con otro radical para formar un punto de ramificación trifuncional (Figura 2.14) [48]. Lo mismo sucederá si se lleva a cabo una transferencia de cadena al polímero (se formará un punto de ramificación trifuncional).

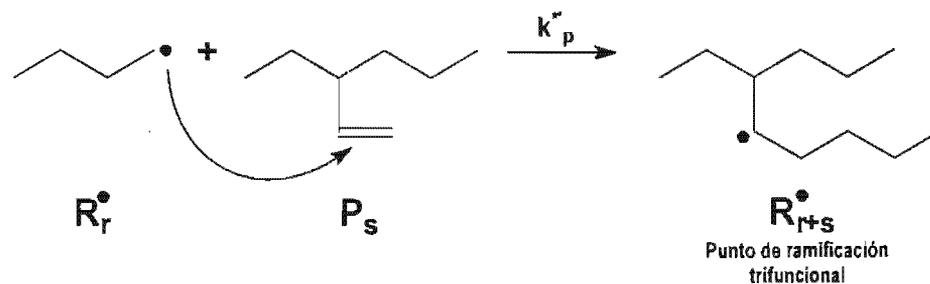
a) Transferencia de cadena al polímero



b) Reacción con dobles enlaces terminales



c) Reacción con dobles enlaces colgantes



d) Reacción con dobles enlaces internos

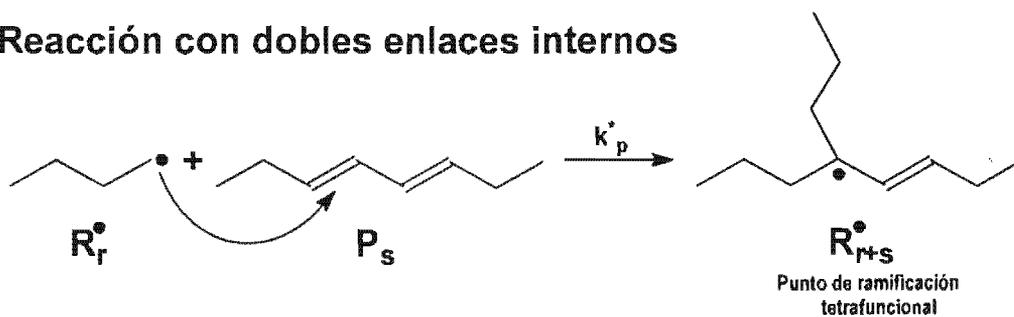


Figura 2.14. Reacciones que generan puntos de ramificación tri y tetrafuncionales

La terminación por combinación entre este tipo de radicales con puntos de ramificación trifuncional y tetrafuncional generarán moléculas más grandes, las cuales pueden sufrir las mismas reacciones para formar nuevos puntos de ramificación, éstos a su vez podrán terminar con otros radicales y así sucesivamente, hasta formar una molécula de gel.

2.2.3.2. Homopolimerización: En el caso particular de la homopolimerización no necesariamente se formará una molécula de gel. Para que exista esta posibilidad se requiere que haya transferencia de cadena al polímero y terminación por combinación [48,53]. De otro modo, se formarán moléculas bastante grandes, pero sin que se forme un gel. La reacción de transferencia de cadena al polímero por sí sola o acompañada de la terminación por desproporción, no produce gel; se necesita forzosamente que haya terminación por combinación para poder obtener entrecruzamiento. En un proceso de homopolimerización con formación de gel, se pueden usar monómeros vinílicos como el acetato de vinilo y el etileno. La homopolimerización de monómeros divinílicos presenta entrecruzamiento a través de la doble ligadura colgante que permanece cuando la primera doble ligadura se usa para propagar en forma lineal.

2.2.3.3. Reacciones de post-polimerización: En este caso, un polímero previamente sintetizado (lineal o ramificado) puede entrecruzarse mediante distintos procesos (como los descritos anteriormente) y eventualmente conducir a la formación de un gel [46]. Ejemplo: vulcanización del hule con azufre.

2.3. Técnica de fraccionación numérica (TFN).

El análisis sobre la implementación de la técnica de fraccionación numérica en esta tesis considera que el mecanismo de reacción está dado por las reacciones de iniciación, propagación, transferencia de cadena a moléculas pequeñas, terminación por desproporción, terminación por combinación y transferencia de cadena al polímero, para monómeros vinílicos.

En los casos de polimerización radicalica controlada (CRP), además de las reacciones anteriores se consideraron las reacciones que involucran al controlador y al polímero durmiente, incluyendo las reacciones de activación y desactivación de radicales.

La TFN, desarrollada por Teymour y Campbell [29], pertenece a las teorías cinéticas. En la TFN, la población total de polímero se divide en lineal y ramificado. A su vez, la población de polímero ramificado se subdivide en varias fracciones, llamadas "generaciones". Cada generación estará integrada por moléculas de polímero de estructura y tamaño similar, el cual irá aumentando a medida que avancemos hacia generaciones mayores. Es importante mencionar que tanto la población total de polímero como todas las partes en que se dividió, estarán integradas por polímero vivo (radicales poliméricos = macroradicales) y polímero muerto (**Figura 2.15**).

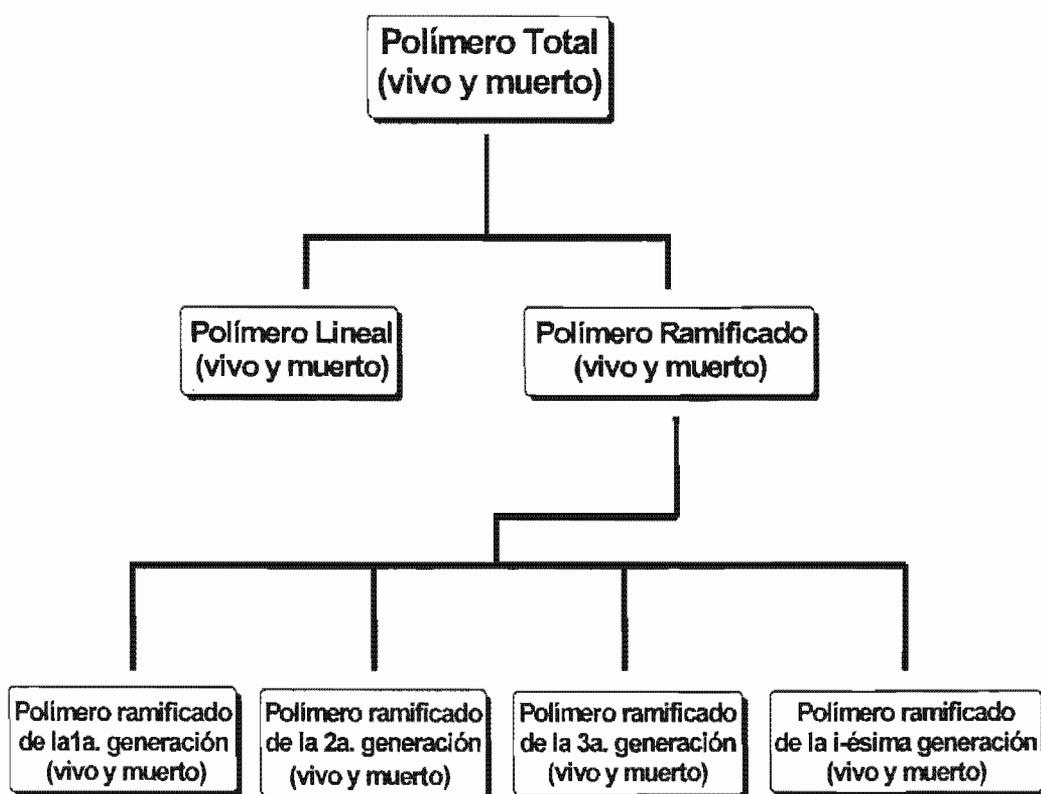


Figura 2.15. División de la Población Total de Polímero según la Técnica de Fraccionación Numérica (NFT)

El proceso de gelación se llevará a cabo de la siguiente manera: al principio predominará el polímero lineal, posteriormente surgirá la primera generación ramificada como resultado de las reacciones de transferencia de cadena al polímero lineal. La aparición de las generaciones superiores se llevará a cabo mediante las reacciones de terminación por combinación entre especies de la misma generación; por ejemplo: la terminación de dos radicales poliméricos de la primera generación generará una cadena de la segunda generación, a su vez, la terminación de dos radicales poliméricos de ésta última producirá una molécula de polímero de la tercera generación, y así sucesivamente (**Figuras 2.16 y 2.17**). La terminación entre dos radicales poliméricos de diferente generación dará origen a una molécula de polímero de la generación más alta. Por otra parte, la terminación entre dos radicales poliméricos de diferente generación, dará origen a una molécula de polímero muerto, que pertenecerá a la generación más alta de éstos; es decir, si terminan un radical polimérico de la segunda generación con uno de la tercera, entonces el polímero generado pertenecerá a ésta última.

A medida que se avance en el proceso de gelación, irán apareciendo generaciones más altas, pero cada vez en menor cantidad, ya que las generaciones más bajas han ido desapareciendo para generar a las más altas. Después de cierto número de transiciones hacia las generaciones más elevadas, el polímero generado será lo suficientemente grande como para que

de repente aparezca el gel y ocurra la transición sol/gel. Las moléculas de gel recientemente formadas empezarán a reaccionar con el polímero del sol, consumiendo primero las moléculas de polímero de las generaciones más altas, ya que la rapidez de la mayoría de las reacciones de entrecruzamiento depende del tamaño molecular. Por lo tanto, las generaciones más altas pueden verse como especies de naturaleza transitoria, dado que sólo aparecen poco antes de que se alcance el punto de gelación y después de esto son consumidas. El carácter transitorio de las especies de las generaciones más altas es el que permite aproximar efectivamente las poblaciones del sol y el gel sin pérdida considerable de información. Las generaciones más altas y cualquier molécula de gel que pudiera haberse formado constituirán un "pseudogel" (**Figura 2.18**). De acuerdo con Teymour y Campbell [29], el error producido por esta aproximación será mínimo si se utiliza un número adecuado de generaciones; generalmente basta con 5 a 10 generaciones.

Con esta técnica es posible calcular la distribución completa de pesos moleculares (MWD) a lo largo de un proceso de gelación. Al inicio de la polimerización la MWD representa en su mayoría al polímero lineal y se aproxima a la "distribución más probable", con un índice de polidispersidad de 1.5 a 2.0 (dependiendo del modo de terminación). Cuando se forma una cantidad suficiente de polímero ramificado, la MWD estará constituida por la suma de dos distribuciones unimodales (lineal y ramificada) con diferentes promedios de pesos moleculares. Así, al final de la distribución, cerca de los pesos moleculares más altos, aparece usualmente un pico, el cual representa la presencia de múltiples poblaciones de polímero en la mezcla; esto representa un aumento en la polidispersidad. Cada nueva generación de polímero ramificado que aparece va agregando un pico al final de la distribución; y la cola de la distribución, se mantiene extendiéndose hacia los pesos moleculares más altos.

2.4. Método numérico usado por la subrutina LSODE [31].

LSODE [31] resuelve problemas de valor inicial para sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden rígidos y no rígidos. Un sistema rígido [54] es aquel que involucra un cambio rápido en sus componentes junto con un cambio lento de algunos de ellos. En muchos casos, la variación rápida de componentes son transitorios efímeros que terminan rápidamente, después de lo cual la solución es dominada por la variación lenta de los otros componentes. Este tipo de problemas se pueden resolver usando métodos implícitos de tipo multipaso [54-56], los cuales retienen información de los pasos anteriores para capturar con más efectividad la trayectoria de la solución.

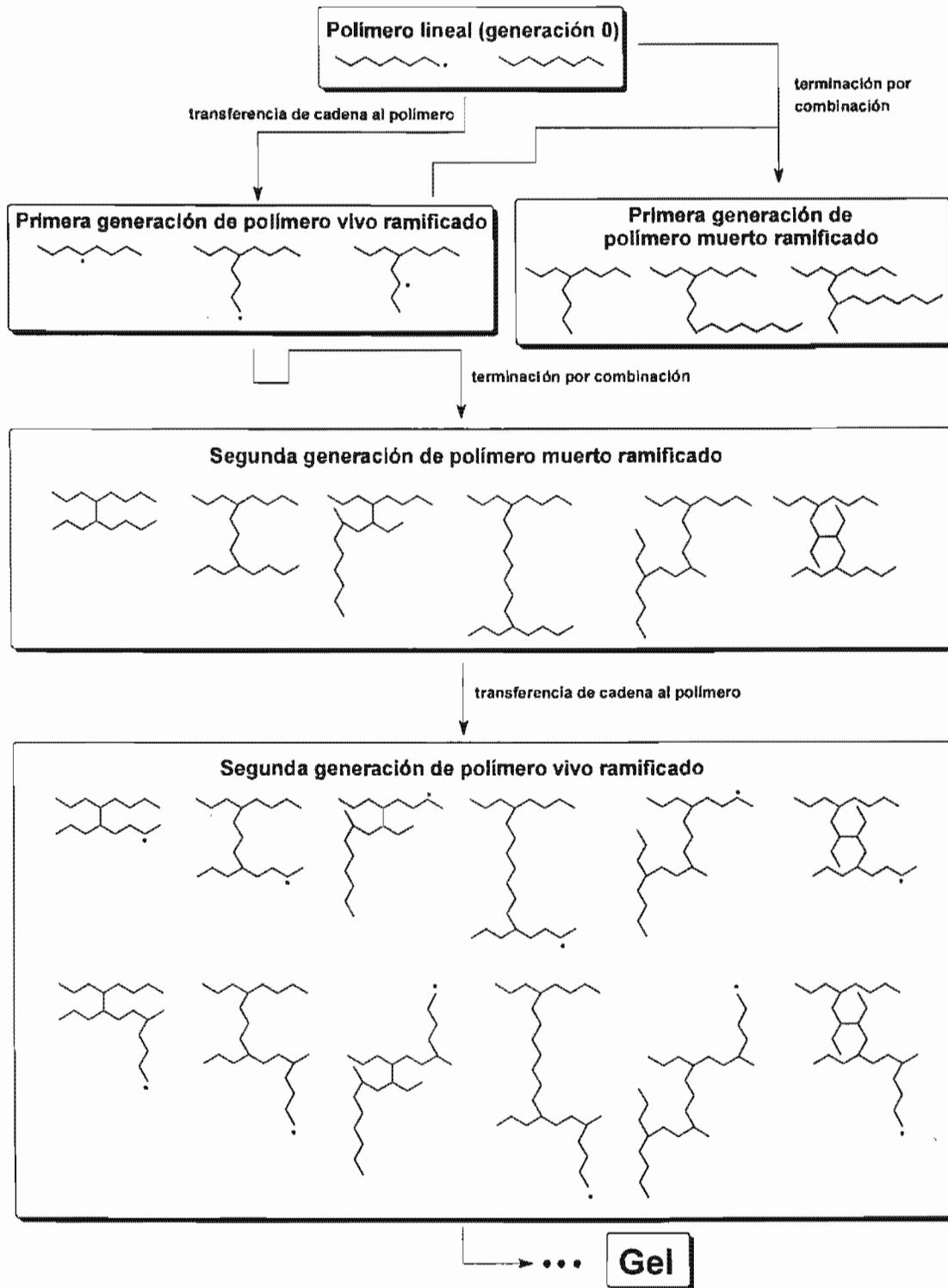


Figura 2.16. Proceso de formación de un gel usando la Técnica de Fraccionación Numérica

LSODE [31] utiliza el método implícito de Adams (ADAMS) [54-56] para resolver los sistemas no rígidos, y para los sistemas rígidos usa un método implícito de tipo multipaso basado en las Fórmulas de Diferenciación hacia Atrás (BDF) [55-56], específicamente emplea las fórmulas desarrolladas por Gear [57] cuya estabilidad es bastante buena, de hecho, éste es quizás el método más favorecido para resolver sistemas rígidos. Como todo método multipaso, éste requiere de una fórmula predictor de orden p , y de la forma:

$$y_{n,(0)} = \alpha_1 y_{n-1} + \dots + \alpha_p y_{n-p} + \eta_1 h y'_{n-1} \quad (2.2)$$

y de una fórmula correctora:

$$y_{n,(m+1)} = \alpha_1^* y_{n-1} + \dots + \alpha_p^* y_{n-p} + \eta_0^* h f(y_{n,(m)}, t_n) \quad (2.3)$$

Gear [57] utilizó la representación del arreglo de Nordsieck [55, 58] para implementar sus fórmulas de diferenciación, en el cual $k+1$ cantidades que ocurren en el k -ésimo paso del método son almacenadas a cada paso como el elementos del vector de Nordsiedk [55,58].

$$a_n^T = \left\{ y_n, h y'_n, \frac{h^2 y''_n}{2!}, \frac{h^3 y'''_n}{3!}, \dots, \frac{h^{2k-1} y^{(2k-1)}}{(2k-1)!} \right\} \quad (2.4)$$

Si las ecuaciones diferenciales son no lineales, las fórmulas predictor-correctoras también lo son, por lo que éstas deben ser resueltas iterativamente [59]. Para tal efecto se puede usar el método de Newton, éste usa un Jacobiano aproximado [59]. El sistema linealizado se resuelve repetidamente

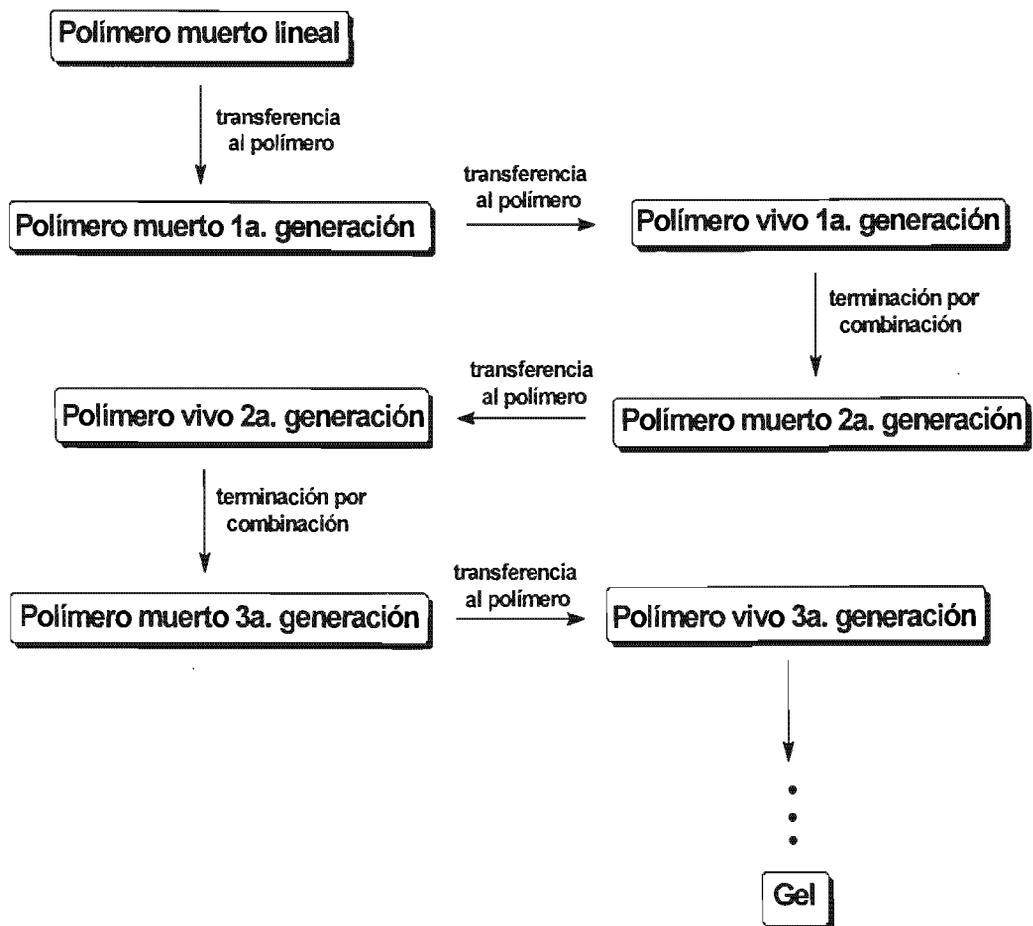


Figura 2.17. Diagrama del proceso de gelación usando la Técnica de Fraccionación Numérica (NFT)

protectores diaril y triaril para la polimerización de MMA; mientras que Minoura polimerizó también MMA con BPO en presencia de acetato de cromo (II). Sin embargo, más tarde se demostró que en ninguno de los casos existía tal control [3, 64 y 65].

En 1982 Otsu [3,66] usó ditiocarbamatos en sus polimerizaciones. Él propuso que los ditiocarbamatos actuaban como "iniferters", es decir; agentes que inician, transfieren y terminan. Desafortunadamente, las polidispersidades fueron siempre relativamente altas, la eficiencia de iniciación fue baja y el peso molecular no evolucionó linealmente con la conversión.

En 1985 Solomon y Rizzardo [3,34] patentaron un nuevo sistema para CRP basado en nitroxidos (NMRP) como radicales estables, su trabajo no fue suficientemente reconocido en ese tiempo.

En 1993 Georges [3, 42d] retomó el sistema basado en uso de nitroxidos y de este modo presentó en 1993 su primer artículo sobre la polimerización controlada de estireno en masa con BPO en presencia de un radical nitroxido llamado TEMPO (sistema bicomponente o bimolecular (ver sección 2.1.2.3 de este capítulo)). TEMPO es el nitroxido más estudiado, se limita a estireno y copolímeros de estireno. Por su parte, Hawker propone el proceso con alcóxiamina monomérica llamado monocomponente o monomolecular (ver sección 2.1.2.3 de este capítulo). Ambos procesos presentaban tiempos de reacción muy largos (72h y 80% de conversión). Posteriormente se sintetizaron nuevos nitroxidos: TIPNO y DEPN creados por Hawker [60,36b] y Tordo [60, 35a, 35b] respectivamente. Con estos monómeros se redujeron los tiempos de reacción (6h) y se mejoró el control de la polimerización ($PD= 1.05$ a 1.10 con 80% de conversión); además de que se consiguió polimerizar acrilatos y hacer copolímeros en bloques. Actualmente se han sintetizado una gran variedad de nitroxidos [60, 36a], sin embargo, aún se busca sintetizar con propiedades que permitan un mejor control durante la polimerización.

En 1995 aparece la polimerización radicalica controlada por transferencia de átomo (ATRP) [3], la cual se basa en la transferencia de un átomo (usualmente un halógeno) desde un halogenuro de alquilo (monomérico o polimérico) a un complejo de metal [60]. Se reportaron dos sistemas catalizador/ligante muy prometedores: $RuCl_2/(PPh_3)_2$, el cual fue usado para la polimerización de MMA iniciada por CCl_4 [3,67]; y $CuX/2bipy$ [3,68]. Los sistemas de ATRP basados en Cu han probado ser muy exitosos en para estireno, acrilatos, metacrilatos acrilonitrilo y varios monómeros [3,69]. También se pueden usar como catalizadores el Fe [3, 70, 71], Ni [3, 72, 73] y Rh [3,74]. Con este proceso se han podido sintetizar copolímeros en bloque, injertados, en estrella, etc. Este tipo de procesos tienen la desventaja de que los polímeros obtenidos tienen trazas metálicas que hay que remover. Sin embargo, Matyjaszewski [3] espera que este campo se desarrolle rápidamente al combinar de química inorgánica y de coordinación, así como de síntesis orgánica.

Finalmente, Rizzardo (1995) [3,75] propuso otra aproximación para CRP basada en la química de adición fragmentación (RAFT), la cual puede ser considerada como un caso especial

de la transferencia degenerativa. Este proceso involucra la polimerización convencional por radicales libres en presencia de un agente de transferencia de cadena adecuado. Se tiene reportado un amplio rango de agentes, el cual incluye ditioésteres [76, 77], tritiocarbonatos [76, 78], ditiocarbamatos [76, 19,18], xantatos (ditiocarbonatos) [76,79-81] y ditioformatos de fosforilo-/tiofosforilo [76, 82]. El equilibrio entre las cadenas de polímero en crecimiento el grupo ditiocarbonílico (transferencia degenerativa) es el que se encarga de dar el carácter "vivo" (controlada) a la polimerización. A diferencia de NMRP y ATRP, RAFT no opera el efecto del radical persistente (ver sección 2.1.2.2 de este capítulo). En este caso, la habilidad para crecer de los radicales poliméricos es intercambiada reversiblemente, entre ellos mismos, mediante una reacción bimolecular del agente de transferencia con dichas cadenas [76].

Actualmente ninguno de los métodos de polimerización radicalica controlada tienen aplicación industrial. Sin embargo, se espera que la polimerización radicalica controlada pueda ser usada para la síntesis de casi cualquier polímero o copolímero de alto peso molecular.

Hasta ahora los materiales sintetizados por CRP presentan funcionalidades, composición y topología controladas, así como pesos moleculares relativamente bajos (alrededor de 10000) Matyjaszewski [3] piensa que, en su momento, tales materiales encontrarán aplicación como aditivos, surfactantes, lubricantes, dispersantes, y pueden ser componentes de adhesivos, pinturas sin solvente y otras especialidades. De acuerdo con Matyjaszewski [3], es difícil esperar que los copolímeros en tribloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno, los cuales son ahora hechos muy exitosamente por vía aniónica puedan ser preparados mejor y más barato por CRP. Sin embargo, copolímeros en bloques similares basados en acrilatos y otros monómeros, especialmente aquellos que contienen grupos hidróxi e hidrofílicos pueden ser preparados más económicamente vía CRP.

2.5.2. Estado actual del proceso RAFT.

RAFT es un proceso muy versátil el cual tiene la ventaja de ser compatible con un amplio rango de monómeros y incluyendo a los funcionalizados. Actualmente, mediante este proceso se pueden sintetizar copolímeros en bloque y con estructuras más complejas, como polímeros en estrella, injertados y en forma de peine. Además, este proceso se aplica a los sistemas de polimerización en masa, solución y emulsión. Dicha aplicación es exitosa para los dos primeros, mientras que para el último aún no lo es completamente. Por otra parte, el proceso RAFT se caracteriza por presentar periodos de inhibición y retardo, para los cuales todavía no se ha encontrado un mecanismo que los explique satisfactoriamente.

Al igual que otros procesos, RAFT presenta los siguientes inconvenientes: los agentes de transferencia no están disponibles comercialmente [76], los compuestos obtenidos por RAFT son coloridos (debido a los grupos finales o terminales ditiocarbonilo) y los ditioésteres usados son generalmente de olor desagradable.

De manera superficial se ha descrito el estado en que se encuentra la polimerización mediante RAFT, en seguida se explicará con un poco de más detalle.

2.5.2.1. Síntesis de copolímeros en bloque.

a) Copolímeros en dibloque: se ha logrado sintetizar un amplio rango de copolímeros en bloque del tipo duro-suave, hidrofílico-hidrofóbico, y otros que contienen varias funcionalidades. El proceso de polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar primero un monómero, y dado que la mayoría de las cadenas del polímero producido contiene al grupo ditiocarbonilo, la polimerización puede continuarse en presencia de un segundo monómero para dar un copolímero en bloque [83]. Un requerimiento para formar un copolímero en bloque AB, es que el primer compuesto ditiocarbonílico polimérico formado debe tener una alta constante de transferencia en el subsiguiente paso de la polimerización para dar el bloque B [84]. Esto requiere que la habilidad de grupo saliente de A sea comparable o más grande que la del radical propagante B. Los radicales propagantes estirilo- o acrililo son pobres grupos salientes con respecto a los radicales propagantes metacrililo. Por lo anterior cuando se quiere sintetizar un copolímero en bloque basado en un monómero metacrílico con estireno o acrilato, el bloque de metacrilato debe ser preparado primero.

b) Copolímeros en tribloque: Para la síntesis de copolímeros en tribloque se adoptan dos estrategias [83]. La primera consiste en agregar más monómero a un dibloque AB formado. La segunda aproximación, la cual es la más adecuada para la síntesis de tribloques ABA, consiste en iniciar con un agente de transferencia difuncional, de este modo los dos brazos crecerán simultáneamente.

2.5.2.2. La síntesis de estructuras más complejas como polímeros en estrella, injertados y en forma de peine.

Para la síntesis de polímeros en estrella, en peine o injertados, el compuesto ditiocarbonílico se incorpora dentro de una cadena de polímero existente [85], para proveer los sitios sobre los cuales se pueden construir arquitecturas más complicadas. El grupo de CSIRO ha reportado que lo anterior lo hace de dos maneras [85]: copolimerizando un ditioéster insaturado colgante con: a) un monómero no adecuado para RAFT [86], y b) un ditioéster multifuncional tal como el hexaquis(tiobenzoiltiometilo) benceno [83, 87]. La primera aproximación ha sido usada para hacer polímeros insolubles, pero aparte de la patente de la literatura, poco ha sido documentado sobre este proceso. El segundo proceso ha atraído más la atención [87], aunque requiere de la síntesis de un material de inicio caro y es sintéticamente restrictivo, ya que el número de brazos del polímero está limitado al grado de funcionalidad del agente RAFT multifuncional (típicamente 4 o 6). Quinn y colaboradores [85] proponen otra aproximación para la síntesis de polímeros en peine, estrella e injertados, la cual ofrece más versatilidad que las rutas previas con el número de brazos por rama ajustado a las necesidades específicas de la aplicación. Además, se reduce la complejidad y el costo de la síntesis inicial. Este proceso consiste en usar la

polimerización RAFT convencional para producir poli(cloruro de vinilbencilo) (PVBC) y poli(estireno-co-cloruro de de vinilbencilo) [poly(Sty-co-VBC)]. Todos los anteriores son polímeros funcionalizados. Estos luego son convertidos en agentes RAFT polifuncionales mediante la sustitución del cloro con ditiobenzoato. Esto genera un polímero con grupos ditiobenzoato de bencilo.

2.5.2.3. Polimerización en emulsión mediante el proceso RAFT.

Mientras que RAFT ha sido muy exitoso en polimerizaciones en masa y en solución, su aplicación en emulsión no ha disfrutado del mismo éxito [88]. Este tipo de polimerización presenta problemas, tales como la pérdida en el control del peso molecular [89, 90, 91], pobre estabilidad coloidal [90,91] y pobre control en la polidispersidad [17,89,92,91]. En general, ha habido pocos reportes de experimentos exitosos en el sistema RAFT/emulsión. Excepciones notables de esto son las polimerizaciones de *ab initio* de metacrilato de butilo con ditiobenzoato de cumilo (agente RAFT) de Chiefari y colaboradores [77], y la recientemente reportada polimerización en emulsión con semilla o sembrada de estireno por Prescott y colaboradores [93]. Hasta el momento, el transporte del agente RAFT al sitio de la polimerización es una de las mayores dificultades en los sistemas RAFT en emulsión [88]. Si el agente RAFT usado es muy soluble, considerable transferencia de cadena ocurrirá en la fase acuosa, en consecuencia le tomará más tiempo para que las especies *z-méricas* sean formadas. En tal situación el agente RAFT se convierte en un efectivo inhibidor, como lo vio Uzulina y colaboradores [90]. Si se usa un agente RAFT muy hidrofóbico [90,91], los problemas que se presentan son diferentes. Una vez que un agente RAFT insoluble al agua ha sido disuelto en el monómero y luego agregado a la fase acuosa, las barreras al transporte del agente RAFT dentro de las partículas pueden ser muy grandes. La naturaleza de la barrera al transporte todavía no ha sido claramente elucidada [91]. Sin embargo, dichas barreras pueden ser por cuestiones de difusión; por ejemplo, si cantidades considerables de reacciones con el agente de transferencia ocurrieran dentro de las gotas de monómero, el agente RAFT no estaría como tal, sino más bien como agente RAFT polimérico (especie durmiente polimérica). Dichas especies tendrían un coeficiente de difusión significativamente más bajo, presentando una gran barrera al transporte. Cuando la gota de monómero se evaporara, tales agentes RAFT poliméricos no formarían una partícula dura, en lugar de eso, éstas coagularán fácilmente conduciendo a una capa altamente viscosa y colorida. Este fenómeno ha sido observado en la transición del intervalo II al III [90,91], pese a que la polimerización en las gotas es despreciable. Dada la enorme cantidad de problemas involucra el transporte del agente RAFT de las gotas de monómero a las partículas (sitio de la polimerización), se desarrolló una nueva estrategia, la cual consiste en la adición de un cosolvente orgánico (como la acetona), que facilita el transporte de especies hidrofóbicas en la fase acuosa en las reacciones de polimerización en emulsión. Dicha estrategia ha sido aplicada exitosamente en las polimerizaciones sembradas o con semilla en RAFT [93]. Aunque algunas de las dificultades en el desempeño de las polimerizaciones de RAFT en emulsión han sido dirigidas o

superadas o están en camino de ser superadas, hay muchos problemas pendientes. El más significativo de éstos son los largos periodos de inhibición y retardo en la rapidez de polimerización que son observados en la mayoría de los sistemas RAFT/emulsión. Típicamente la polimerización en emulsión usando el proceso RAFT, muestra periodos de inducción muy largos, los cuales van desde 20 hasta 180 minutos [93]. Hasta ahora ninguno de los mecanismos propuestos para el efecto de retardo en las polimerizaciones RAFT/emulsión ha conseguido explicarlo adecuadamente. Actualmente, la investigación en polimerización en emulsión mediante el proceso RAFT, está enfocada en comprender la forma en la cual las especies radicáticas entran y salen de las partículas de látex.

2.5.2.4. Inhibición y retardo.

La polimerización a través del proceso RAFT se caracteriza por presentar periodos de inducción (inhibición) y de reducción en la rapidez de polimerización (retardo) [88]. Dichos periodos de inducción y retardo son mayores cuando se trata de una polimerización en emulsión [93,91] que de una en solución [17,94,23,44]. De acuerdo con Moad y Chiefari [17,21], el fenómeno de retardo puede ser consecuencia de una lenta fragmentación de los macroradicales intermediarios RAFT 1 y 2. Vana y Barner-Kowollik [22,23] dicen que el retardo ocurre exclusivamente cuando el macroradical intermediario RAFT 2 es estabilizado por el sustituyente Z. Otra causa del retardo; según Monteiro, Brouwer y Calitz [22,45], es la terminación reversible o irreversible del macroradical intermediario RAFT 2 con otro radical (Figura 2.10). En cuanto a la inhibición, en general se piensa que si R^{\cdot} no es un buen grupo saliente entonces se presentará dicho fenómeno. Si R^{\cdot} no es buen grupo saliente, éste no se separa fácilmente, entonces estabilizará al macroradical intermediario RAFT 1 y, por consiguiente, no se generarán más radicales Otra posible causa de que aparezca dicho efecto, es la incapacidad del grupo saliente, R^{\cdot} , para reiniciar la polimerización. Como puede observarse, aún no están bien definidas las causas de los fenómenos de inhibición y retardo.

2.5.3. Estado actual del proceso NMRP.

NMRP es un proceso sobre el que ha resurgido un nuevo interés; pues se ha descubierto que varias familias de monómeros vinílicos pueden ser polimerizadas de manera controlada usando el nitróxido adecuado; por ejemplo, DEPN, combinado con AIBN como iniciador, es capaz de polimerizar monómeros como estireno, derivados de estireno, acrilatos, acrilamidas y vinílicos (4-vinilpiridina). En cuanto a los metacrilatos, podemos decir que se han conseguidos avances considerables [95, 96]. Actualmente, mediante este proceso se pueden sintetizar copolímeros en bloque y con estructuras más complejas, como polímeros en estrella. La polimerización controlada por NMRP en masa, solución, emulsión y miniemulsión ha generado buenos resultados para las dos primeras, mientras que las dos últimas aún presentan problemas.

2.5.3.1. Síntesis de copolímeros en bloque.

La formación de copolímeros en bloques se enfrenta al reto de producir bloques con secuencias que mediante un proceso de adición común no sería posible obtener. Por ejemplo es posible sintetizar un bloque acrilato de butilo – estireno (PBA-b-PS); pero no así, un bloque estireno – acrilato de butilo (PS-b-PBA). Este fenómeno aparece como consecuencia de las diferentes reactividades que presentan dichos monómeros, de este modo un radical sobre acrilato de butilo es más reactivo hacia el monómero de estireno (propagación o adición cruzada), que un radical sobre estireno hacia el monómero de acrilato de butilo (propagación o adición cruzada). Robin y Gnanou [97a] han conseguido formar bloques de estireno – acrilato de butilo (PS-b-PBA) iniciando con oligómeros de estireno (M_n de 3000 a 4000); incluso han formado tribloques estireno – acrilato de butilo – estireno (PS-b-PBA-b-PS) [97b], adicionando una pequeña cantidad de estireno (5%) mientras se sintetiza el dibloque estireno – acrilato de butilo a partir del oligómero antes mencionado. Sin embargo aún existen casos en los que no se ha logrado obtener la secuencia de bloque deseada, por ejemplo; Tang y colaboradores [98], consiguieron obtener el bloque acrilato de butilo – acrilonitrilo (PBA-b-PAN), pero el bloque acrilonitrilo – acrilato de butilo (PAN-b-PBA) no. Como puede observarse se requiere profundizar más en este tipo de polimerización. En todos los casos mencionados anteriormente se ha usado DEPN como agente controlador y AIBN como iniciador.

La síntesis de copolímeros en bloque se ha extendido a otros monómeros como la 4-vinilpiridina y la N,N-dimetilacrilamida. Este tipo de monómeros le dan un carácter amfifílico a los bloques obtenidos. Actualmente se han sintetizado bloques de 4-vinilpiridina – N,N-dimetilacrilamida (poli(4VP-b-DMAA)) [99], N,N-dimetilacrilamida - 4-vinilpiridina (poli(DMAA-b-4VP)) [100], N,N-dimetilacrilamida – acrilato de butilo (poli(DMAA-b-BA)) [101], acrilato de butilo – acrilato de 2-hidroxietilo (poli(BA-b-HEA)) [102], entre otros. El objetivo de introducir este tipo de monómeros es extender las aplicaciones de los bloques resultantes al cuaternizar las aminas para así obtener polímeros catiónicos amfifílicos solubles en agua. En la mayoría de las síntesis, el controlador más usado es el DEPN, aunque también se ha usado TEMPO.

2.5.3.2. Síntesis de estructuras más complejas como polímeros en estrella.

Mediante NMRP se han reportado la síntesis de polímeros injertados y en estrella, así como de copolímeros y terpolímeros en estrella del tipo "miktoarm"; todos ellos con estructuras bien definidas y con bajas polidispersidades.

Los polímeros en estrella pueden estar compuestos por n cadenas de polímero (brazos) iguales surgiendo de un punto central de unión; y su síntesis requiere alcoxiaminas multifuncionales. Por su parte, los polímeros en estrella tipo "miktoarm" [103,104a] tienen n cadenas de polímero diferentes (brazos). Si dichos polímeros presentan dos cadenas de polímero diferentes se denominan copolímeros AB; mientras que si tienen tres cadenas de polímero

diferentes se les llama terpolímeros ABC. Es importante mencionar que, de acuerdo con lo que se encuentra reportado en la literatura [104a, 103], la síntesis de polímeros en estrella "miktoarm" involucra la combinación de NMRP con otros tipos de polimerización controlada como ATRP [103] y polimerización por apertura del anillo (ROP) [103,104a]. Dado que los copolímeros del tipo miktoarm tienen diferente brazos con diferente estructura, estos presentan propiedades interesantes en cuanto a la separación de microfase [103], la cual origina morfologías ordenadas compuestas de microdominios casi puros de cada componente. Por ejemplo en el caso de terpolímeros, mediante el uso de simulaciones con Monte Carlo [103], se han encontrado morfologías lámina + esfera, cilindros poligonales, láminas perforadas, láminas + cilindros, discos apilados en columnas y láminas en esfera [103]. La separación de fases se da tanto en el estado sólido como en solución. Aunque en años recientes se ha enfocado mucho la atención en los polímeros en estrella del tipo "miktoarm", las dificultades en cuanto a su síntesis aún limitan una gran variedad de estudios sobre estos.

Miura y colaboradores [104] son los que más han estudiado la síntesis de polímeros en estrella [104b,104c] y de copolímeros en estrella tipo "miktoarm" AB [104a], tal es el caso de ("1,3,5-tris(alcoxiaminofeniletilo)benceno" [104c], "1,3,5-tris(alcoxiaminofenilo)benceno" [104c] (polímeros de estireno en estrella de tres brazos), "Star-6" [104b] (polímero de estireno en estrella de seis brazos obtenido a partir de un iniciador multifuncional con seis partes de alcoxiamina basada en TEMPO, el cual fue preparado del 4-bromofeniletilobenceno en 7 pasos), "G-1" [104a] (copolímero estireno – caprolactona en estrella de tres brazos tipo "miktoarm" AB obtenido a partir de un iniciador trifuncional con un alcohol bencílico y dos alcoxiaminas con base TEMPO, el cual se hace polimerizar primero por apertura del anillo para generar el brazo de policaprolactana y posteriormente por NMRP para producir los brazos de poliestireno) y, "G-2" [104a] (copolímero estireno – caprolactona en estrella de cinco brazos tipo "miktoarm" AB obtenido a partir de un iniciador pentafuncional con un alcohol bencílico y cuatro alcoxiaminas con base TEMPO, el cual se hace polimerizar primero por apertura del anillo para generar el brazo de policaprolactana y posteriormente por NMRP para producir los brazos de poliestireno). Aunque recientemente el grupo de He [103] también se ha incorporado a este campo con la síntesis del terpolímero en estrella tipo "miktoarm" ABC "CMS-3" (terpolímero caprolactona – metacrilato de metilo – estireno en estrella de tres brazos tipo "miktoarm" ABC obtenido a partir de un iniciador trifuncional con un grupo hidroxilo, un halógeno y un nitrógeno, el cual se hace polimerizar primero por apertura del anillo para generar el brazo de policaprolactona, luego por ATRP para obtener el brazo del metacrilato de metilo y finalmente por NMRP para generar el brazo de poliestireno)

Para la síntesis de polímeros en estrella (incluyendo los de tipo "miktoarm") se han desarrollado dos técnicas (aproximaciones) [104c]: el método del núcleo principal ("core-first method") [104] y el método de los brazos principales ("arm-first method") [104c]. El método del núcleo principal requiere de un mayor esfuerzo ya que involucra la síntesis de iniciadores

multifuncionales. Mientras que el método de los brazos principales es una técnica sencilla, el cual a través de reacciones de unión o conexión de los de los radicales poliméricos "vivos" lineales con compuestos divinílicos genera los polímeros en estrella. Aunque el primer método es más sencillo, y por lo tanto conveniente en la preparación de polímeros en estrella, los polímeros generados por este medio no tienen un número constante de brazos. En contraste, el método del núcleo principal garantiza la formación de polímeros en estrella con un número constante de brazos. Sin embargo, dada la dificultad en la síntesis de iniciadores multifuncionales de alcoxiaminas, no se han preparado muchos polímeros en estrella por este medio.

Con respecto a la síntesis de polímeros injertados Miura [105] y Liu [106] han obtenido buenos resultados con estireno y acetileno y con estireno y acrilato de butilo, respectivamente.

2.5.3.3. Polimerización en emulsión y miniemulsión mediante NMRP.

Actualmente la mayoría de los trabajos de investigación en medio acuoso disperso son en miniemulsión, ya que la polimerización en emulsión se enfrenta al problema de la falta de estabilidad, es decir, a la formación de coágulos. Sin embargo se han realizado trabajos en los que se ha logrado evitar este fenómeno, tal es el caso de Bon [107], Marestin [108] y Cao [109]. Bon [107] usó un sistema en emulsión con semilla y como agente controlador la alcoxiamina 1-terbutoxi-2-fenil-(1-oxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinilo) etano, lo que le permitió alcanzar conversiones mayores al 99% en 36h de reacción sin coagulación y con polidispersidades de 1.54. Marestin [108] prueba varios derivados de TEMPO, encontrando que sólo el amino-TEMPO es capaz de generar una verdadera emulsión sin floculación medible durante el proceso, obteniendo un 70% de conversión después de 55h, con una polidispersidad de 1.3 y un tamaño de partícula alrededor de 500nm. Cao [109] también investigó varios derivados del TEMPO y encontró que con el ATEMPO (1-óxido de 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidino) se alcanzaba el 81% de conversión en 12h, sin floculación medible y una polidispersidad de 1.29. Con el resto encontró floculación y que no había control. Tanto Cao [109] como Marestin [108] hacen un balance hidrofílico e hidrofóbico de los derivados de TEMPO que cada uno estudió. De acuerdo con Cao [108] un óptimo balance entre el carácter hidrofílico e hidrofóbico de los derivados de TEMPO es la clave para una exitosa polimerización radicalica controlada en emulsión. Ya que con una concentración "adecuada" de radicales nitróxido en la fase acuosa, le tomará menos tiempo a las especies oligoméricas alcanzar el grado de polimerización crítico para entrar a las micelas. Cuando el nitróxido se encuentra en su mayor parte en la fase acuosa, como el HTEMPO (1-óxido de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidino), el control se lleva a cabo en su mayor parte en dicha fase, lo que hace que a los oligómeros tome más tiempo alcanzar el tamaño suficiente para entrar a las partículas de látex, ocasionando una lenta polimerización. Si el nitróxido es prácticamente insoluble en la fase acuosa, entonces éste distribuirá en su mayoría las gotas de monómero (fase orgánica): En este caso la polimerización será no controlada y procederá como una polimerización en emulsión normal.

Todos los investigadores anteriores usan al TEMPO o a sus derivados como controladores, Lansalot [110], por su parte, usa DEPN a 90°C, sin embargo, la polimerización no fue tan exitosa, ya que al final hay un pequeño porcentaje de coágulos. La mayoría de los autores [111] concluyen que un mayor conocimiento del paso de nucleación, es necesario para evitar la coagulación y mejorar la polimerización en emulsión controlada.

Dado que la nucleación es un paso muy complejo en la polimerización en emulsión, se prefiere utilizar el proceso de miniemulsión [112], ya que en éste no existe una nucleación significativa. En la polimerización en miniemulsión, la emulsión inicial de monómero en agua es fuertemente "dividida" (mediante un equipo sonificador) con el fin de que la fase orgánica (monómero) forme gotas muy pequeñas (diámetro < 1µm) [112], las cuales tienen una gran área superficial, por lo que en éstas se puede llevar a cabo la polimerización directamente cuando entre un oligoradical (a partir de un iniciador soluble en agua) o un radical (proveniente de un iniciador soluble en la fase orgánica) y convertirse en partículas de polímero, evitando de este modo el proceso de nucleación micelar.

Existe un gran número de trabajos sobre miniemulsión [110,112-116] en los que se evalúan diferentes controladores, surfactantes, cosurfactantes e iniciadores. Y en los que también se analiza la influencia de las relaciones [nitroxido]/[iniciador] y del pH en la rapidez de polimerización, Mn y polidispersidad. Antes de pasar a los casos específicos es necesario mencionar que en todos los trabajos revisados [110,112-116] se polimerizó estireno bajo diferentes condiciones. Prodpran [113] llevó a cabo sus experimentos a 125°C usando surfactante aniónico Dowfax 8390, con hexadecano (estabilizador), TEMPO (controlador) y BPO (iniciador). Bajo estas condiciones alcanzó el 90% conversión en 12h y polidispersidades de 1.14 a 1.6. También estudió el efecto de la concentración de TEMPO (relación TEMPO/BPO) en la rapidez de polimerización, Mn, PD y número de cadenas de polímero, y encontró que al aumentar la concentración de TEMPO se reduce la rapidez de polimerización (como se esperaba), Mn y la polidispersidad. McLeod [114] polimerizó estireno a 135°C, usando persulfato de potasio, KPS, (iniciador), TEMPO (controlador), hexadecano, HD, (cosurfactante o estabilizador), dodecibencensulfonato de sodio, SDBS, (surfactante). Con estas condiciones consigue un 87% de conversión en 6h con polidispersidades en el rango de 1.1 y tamaño de partícula de 50nm. McLeod [114] evaluó varias concentraciones de SDBS, HD, y TEMPO/KPS para encontrar las que le produjeran un látex estable y una polimerización controlada, ya que hubo casos en evaluados en los que sólo obtenía una de las dos características. Lansalot [110] y Farcet [112] polimerizaron estireno a 90°C, usando AIBN (iniciador evaluado únicamente por Lansalot), K₂S₂O₈/Na₂S₂O₅ (iniciador redox), hexadecano (cosurfactante o estabilizador), dodecil sulfato de sodio, SDS, (surfactante), DEPN (controlador). Ambos autores disolvieron estireno de alto peso molecular (Mw= 330000) en el monómero para que desempeñara el papel de aumentador de la nucleación. Evaluaron el efecto de la relación [nitroxido]/[iniciador], tanto con AIBN como con K₂S₂O₈/Na₂S₂O₅, encontrando que al aumentar la

relación la polimerización se hace más lenta. También se analizó el efecto del pH en la fase acuosa del iniciador pudiéndose observar que afectaba a la rapidez de polimerización. A mayor acidez en el medio mayor rapidez de polimerización pero sin control lo que los llevó a la conclusión de que el pH estaba afectando al nitróxido. El pH ácido descompone al nitróxido, mientras que las condiciones alcalinas no tuvieron el mismo efecto, en este caso la rapidez era ligeramente menor pero la distribución de pesos moleculares más angosta. Se encontró que el mejor bufer para mantener el pH 7 era el carbonato de potasio. Las conversiones y el tiempo variaban dependiendo de las condiciones evaluadas, generalmente se tenían conversiones del 48% en 6 horas. Los tamaños de partícula oscilaban entre 100 y 220 nm. Farcet [112] también analizó el efecto de la concentración de iniciador y encontró que a altas concentraciones de iniciador se produce una disminución dramática en el pH. Por su parte, Cunningham [116] realizó sus experimentos a 135°C, usando TEMPO, dodecil bencensulfonato de sodio, SDBS, (surfactante), hexadecano (coestabilizador), persulfato de potasio $K_2S_2O_8$, (iniciador). Para todas las condiciones evaluadas la presencia de coagulación fue mínima. Se observaron periodos de inducción, la duración de estos depende de la concentración de nitróxido en exceso inicial, la cual la determina la eficiencia del iniciador y la relación TEMPO/KPS. Se encontró que la eficiencia del iniciador depende de la relación TEMPO/KPS. Cuando la relación fue la mayor la eficiencia del iniciador fue casi del 100%, lo que pone de manifiesto el papel del TEMPO en la fase acuosa, desactivar los radicales. Por otra parte, Pan [115] realizó una polimerización a 125°C utilizando oligómeros cuyo grupo funcional terminal es TEMPO, Dowfax-8390 (surfactante) y hexadecano (coestabilizador). Estudió el efecto de la concentración de los oligómeros y encontró que al aumentar la concentración de los oligómeros, disminuía la rapidez de polimerización (con una concentración de 20% de oligómeros, el 75% de conversión era alcanzado en 23h con polidispersidades entre 1.2 y 1.7). El peso molecular aumenta linealmente hasta un 80% de conversión. Se estimó el número promedio de radicales por partícula y se encontró que este era muy bajo (≤ 0.005).

Tanto emulsión como miniemulsión se enfrentan al problema del control de tamaño de partícula ambas presentan distribuciones de tamaño de partícula anchas.

Revisión bibliográfica sobre el proceso RAFT*										
Ref.	Año	Síntesis	Simulación	Determinación de constantes	Mecanismo y/o Cinética	Documento de revisión (Review)	Proceso de polimerización	Monómero	Tipo de polimerización	Agente RAFT usado
17	2000	✓			✓	✓	Solución, masa, emulsión y mini-emulsión	St, MMA	CB	Compuestos ditiocarbónicos
18	2000				✓	✓	Solución y masa	EA, St, MMA, VA	H	N,N-dialquilditiocarbamatos
19	1999	✓			✓		Masa y solución	St, MMA y MA	H	Derivados de ditiocarbamatos
20	2003	✓		✓	✓		Masa, solución	St, MMA, MA, BA	H	DB y TPB
21	2003	✓			✓		Masa	St	H	DB, TC, DAC, X, DC
22	2002				✓		Masa via radiación	St	H	CDB
23	2001	✓		✓	✓		Masa	St, MMA	H	CPDA
24	2002	✓			✓		Masa	MA	H	CPDA, PEDB, CPDB, MEDB
44	2001	✓	✓ P				Masa	St	H	CDB
45	2003			✓	✓		Masa	St	H	CDB
117	2003		✓						H	
118	2002				✓			MMA	H	CDB
119	2002		✓ P						H	

* El significado de las abreviaturas que aparecen en la siguiente tabla se pueden consultar en la sección de NOMENCLATURA (pag. 137)

120	2002	✓			✓		Masa via radiación y	St	H	PEPDTA
121	2002	✓							H	MCTC
122	2002	✓			✓		Solución	St, MMA, BA	H	DACTCT
123	2001		✓				Solución	MMA	H	CPPCDA
124	2001		✓					St	H	
125	2001	✓		✓	✓		Masa	St, MMA	H	PS-PEPDTA PS-PEDB
126	2001	✓			✓		Masa	MA	H	PEPDTA
127	2001					✓			CB y CS	
90	2000	✓				✓	Masa y emulsión	St, MMA, VA	H	Acido S-tiobenzotioiglicó-lico
128	1999				✓		Solución		H	CDB
77	1998	✓			✓		Masa, solución y emulsión	MMA, BMA, BA, St, AN, AA	H y C	DB
129	1998				✓	✓				
130	1996	✓		✓	✓		Masa	MMA	H-O	
131	2003					✓ sobre k_p				
132	2003		✓			✓ sobre k_p				
133	2003					✓ sobre nuevas arquitecturas			CB, CTB, CS	
134	2003		✓ MEMO							
135	2003		✓ MC				Emulsión			
136	2003						Solución en medio acuoso		C-DB, CTB	
137	2003								Star	
138	2003	✓							C	
139	2003						Solución en medio acuoso			
140	2003	✓							CA	
141	2003						Solución en	ACA	C-DB	

162	2001	✓					Solución en agua	St y DS		
163	2000	✓						St, ANM	CB	
164	2000						Miniemulsión			
92	2000	✓					Emulsión	AB y St	CB	
91	2000						Emulsión	St	H	
78	2000								CTB	Tritiocarbamatos
165	1999	✓					Emulsión		CTB	
166	2003	✓					Masa via radiación γ		H	
167	2003	✓						TTSSP-MA	H	
168	2003	✓						ODA	H	
169	2003	✓					Solución en agua	MAOE-G	H	
170	2004	✓					Miniemulsión			
171	2003	✓						BA	H	
172	2004				✓					
173	2004	✓						MG	H	CDTP
174	2004	✓								FTTC
175	2004	✓					Miniemulsión			
176	2004	✓						IB-MA	H	
177	2004	✓						AC		
178	2004							MMA	H	

Revisión bibliográfica sobre el proceso NMRP*											
Ref	Año	Síntesis	Simulación	Determinación de constantes	Mecanismo y/o Cinética	Documento de revisión (Review)	Proceso de polimerización	Monómero	Tipo de polimerización	Sistema	Aducto, nitróxido y/o alcoxiamina
10	1996		✓	✓	✓			St	H	MM, BM	TEMPO, S-TEMPO
11	2002		✓		✓		masa	St	H	MM y BM	NO y alko (por Ciba Lab)
12	2000					✓				MM y BM	No había de ningún nitróxido en especial.
13	2000	✓		✓			masa	St	H	BM	PS-TEMPO, PS-DBN, PS-DEPN
14	1996	✓		✓	✓		Masa	St	H	MM	PS-TEMPO
15	1998	✓					masa	St	H	MM	S-TEMPO, OH-S-TEMPO, TEMPO-B, TEMPO-iBut, TEMPO-Prop, TEMPO-CN
33	1998	✓				✓					Varios nitróxidos
38	1995	✓			✓		Masa	St	H	MM	S-DBN
39	2004	✓		✓	✓		masa	St	H	MM y BM	N-AZA y OPEA
40a	2000	✓	✓	✓	✓		masa	St, BA	H	MM	PS-DEPN,

* El significado de las abreviaturas que aparecen en la siguiente tabla se pueden consultar en la sección de NOMENCLATURA (pag. 137)

			P								
											PBA-DEPN
40b	2002	✓			✓		masa	BAA	H	MM	PBA-PROXYL, PROXYL-FiBuOE y TEMPO-FiBuOE
40c	1997	✓		✓			Masa	St	H		S-TEMPO, PS-TEMPO, BS-TEMPO
41a	1997	✓		✓	✓		Masa	St	H	BM	PS-TEMPO
41b	1999	✓		✓	✓		masa	t-BA	H	BM	BS-DBN
41c	1997	✓			✓		Masa	St	H	BM	PS-TEMPO
41d	2002	✓			✓		Masa	St	H	BM	PS-DEPN
42a	1996	✓			✓		masa	St	H	BM	TEMPO
42b	1995	✓			✓		masa	St	H	BM	TEMPO, C-PROXYL
42c	1995	✓			✓						S-TEMPO
42d	1993	✓					Masa	St	H	MM	TEMPO
179	2001	✓		✓	✓		masa	St	H	MM	S-DEPN, y otros nitroxidos fosfonilados.
180	2001	✓			✓		masa	2VP, St	H, C	BM,MM	TEMPO
181	2000		✓		✓						No habla de ningún nitroxido en especial.
182	1999	✓		✓			masa	BMA	H, C	BM,MM	PS-TEMPO, S-TEMPO
183a	1998				✓	✓					TEMPO
183b	1998	✓			✓	✓	Masa	St	H	MM	BS-TEMPO
183c	1998				✓	✓					TEMPO
37a	1997		✓								TEMPO
184	1997			✓			Masa	St	H	BM	PS-TEMPO

185	1997	✓			✓		masa	St, DVBP	C	MM	PS-TEMPO
186	1996		✓					St	H	BM	TEMPO
187	1993	✓					solución	St	H	BM	TEMPO
188	1981	✓									TEMPO
101	2003							ACA	CB		
189	2003						Miniemulsión				
190	2003						Emulsión	St	H		
191	2003						Miniemulsión	St	H		alcoxiaminas
192	2003						Miniemulsión	St	H		Nitróxido
98	2003	✓						AN, n-BA	C		
193	2003							St, BMM, PE	Graft		
194	2002						Miniemulsión				
195	2002						Solución en agua.				
106	2002	✓						St, BA	GC		
97b	2001							St, BA	CTB		
196	2002	✓		✓	✓		Masa	St	H	MM	Alcoxiaminas y nitróxidos β -fosforados
60	2005	✓		✓	✓		masa	St y BA	H C	BM	Nitróxidos tipo azabutano
197	2003	✓								MM	
100	2003	✓							C	BM	Nitróxidos beta-fosfonilados
95	2003	✓						MMA	H		Aductos con poliestireno y poliácrlato de butilo

198	2004	✓									Compuestos bisaminóxidos
96	2003							Metacrilatos	H	MM	PS-TEMPO
199	2004	✓								MM	Diazepanonas
200	2004	✓					Condiciones supercríticas con CO ₂		CB		
201	2004									MM	Compuestos fosfonilados
202	2004	✓									Alcoxiaminas de cadena abierta
203	2004	✓								MM	alcoxiaminas
105	2004	✓						St	Graft		PPE como macroiniciador

CAPÍTULO 3

MODELADO DE LA POLIMERIZACIÓN CONVENCIONAL POR RADICALES LIBRES (NO CONTROLADA), USANDO LA TÉCNICA DE FRACCIONACIÓN NUMÉRICA.

En este capítulo se reprodujeron los resultados del artículo de Teymour y Campbell [29]. Se presenta el mecanismo de reacción (no descrito en forma explícita en el artículo) y se llevan a cabo los balances de masa para cada una de las especies involucradas, a los que se les aplica el método de momentos. Esto genera un sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas, que al ser resuelto generará la distribución de pesos moleculares y sus promedios. La resolución de tal sistema se llevó a cabo usando la subrutina LSODE [31]. Adicionalmente al trabajo realizado por dichos autores (simulaciones con valores de constantes cinéticas de orden de magnitud adecuado, no representativos de ningún sistema en particular), se realizó un análisis de sensibilidad paramétrica y se modeló la homopolimerización de los siguientes monómeros: estireno (St), acetato de vinilo (VA), metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de butilo (BA).

3.1. Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción considerado para una homopolimerización por radicales libres consta de las siguientes reacciones: iniciación, propagación, terminación por combinación, terminación por desproporción, transferencia de cadena al monómero, transferencia de cadena al polímero y transferencia de cadena al solvente (tabla 3.2). Solo cuando se está polimerizando estireno a más de 100°C, es necesario agregar al mecanismo la iniciación térmica (auto-iniciación térmica) la cual consta de varias reacciones (Prior y Lasswell y Prior y Coco [43]) (tabla 3.2); aunque las más representativa son la formación de los dímeros insaturados (dimerización de Mayo [10,204]) y la generación de radicales libres a partir de éstos. Para la dimerización de Mayo se consideraron tanto el caso reversible como el irreversible [43], y en cuanto a las constantes de rapidez de la primera propagación de los radicales díméricos y monoméricos, se asume que son iguales a la constante de propagación.

Sin embargo, cuando se utiliza la TFN [29] para modelar un sistema por radicales libres, se requiere, además del mecanismo global, de los mecanismos que describen las posibles reacciones a que se someten las especies de la población de polímero lineal y de las diferentes poblaciones de polímero ramificado, conocidas como "generaciones". Todas estas poblaciones estarán

compuestas por especies "vivas" (macrorradicales ó polímero vivo) y "muertas" (polímero muerto) (tabla 3.1). Los mecanismos para cada población presentarán las reacciones básicas es decir, propagación, terminación por combinación, terminación por desproporción, transferencia de cadena al monómero, transferencia de cadena al polímero, transferencia de cadena al solvente e iniciación térmica. La reacción de iniciación sólo aparecerá en el global y el lineal.

En las tablas 3.2 a 3.5 se presenta el mecanismo de reacción para todas las poblaciones de polímero anteriormente mencionadas.

Tabla 3.1. Especies que integran a las diferentes poblaciones de polímero

Población	Macrorradicales (polímero vivo)	Polímero muerto
Lineal	$R_{0,r}^{\bullet}$	L_r
Primera generación ramificada	$R_{1,r}^{\bullet}$	$B_{1,r}$
i-ésima generación ramificada	$R_{i,r}^{\bullet}$	$B_{i,r}$
Global	R_r^{\bullet}	P_r

Tabla 3.2. Mecanismo de polimerización global por radicales libres

Proceso	Reacción
Iniciación	$I \xrightarrow{k_d} 2R^{\bullet}$
Primera propagación	$R^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{ic}} R_1^{\bullet}$
Propagación	$R_r^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} R_{r+1}^{\bullet} \quad r \geq 2$
Transferencia de cadena al solvente	$R_r^{\bullet} + S \xrightarrow{k_{ts}} P_r + S^{\bullet} \quad r \geq 2$
	$S^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{sp}} R_1^{\bullet}$
Transferencia de cadena al monómero	$R_r^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{fm}} P_r + R_1^{\bullet} \quad r \geq 2$
Transferencia de cadena al polímero	$R_r^{\bullet} + P_s \xrightarrow{k_{fp}} P_r + R_s^{\bullet} \quad r \geq 2$

Terminación por combinación	$R_r^\bullet + R_s^\bullet \xrightarrow{k_{tc}} P_{r+s}$	r22
Terminación por desproporción	$R_r^\bullet + R_s^\bullet \xrightarrow{k_{td}} P_r + P_s$	r22
Reacciones generadas por la iniciación térmica		
Proceso	Reacción	
Dimerización de Mayo (formación del dímero)	$M + M \xrightarrow{k_{dim}} D$	o bien,
	$M + M \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} D$	
Iniciación Térmica (formación del radical dimérico)	$D + M \xrightarrow{k_{ip}} D_{rd}^\bullet + M_{rd}^\bullet$	
Primera propagación del radical dimérico	$D_{rd}^\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_1^\bullet$	
Primera propagación del radical monomérico	$M_{rd}^\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_1^\bullet$	
Transferencia de cadena al dímero del radical polimérico	$R_r^\bullet + D \xrightarrow{k_{td}} P_r + R_1^\bullet$	

Tabla 3.3. Mecanismo de polimerización por radicales libres para la generación lineal

Proceso	Reacción	
Primera propagación	$R^\bullet + M \xrightarrow{k_{ic}} R_{0,1}^\bullet$	
Propagación	$R_{0,r}^\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_{0,r+1}^\bullet$	r22
Transferencia de cadena al solvente	$R_{0,r}^\bullet + S \xrightarrow{k_{ts}} L_r + S^\bullet$	r22
	$S^\bullet + M \xrightarrow{k_{sp}} R_{0,1}^\bullet$	
Transferencia de cadena al monómero	$R_{0,r}^\bullet + M \xrightarrow{k_{tm}} L_r + R_{0,1}^\bullet$	r22
Transferencia de cadena al polímero	$R_{0,r}^\bullet + P_s \xrightarrow{k_{tp}} L_r + R_s^\bullet$	r22

	$R_s^\bullet + L_r \xrightarrow{k_{fp}} P_s + R_{1,r}^\bullet$	
Terminación por combinación	$R_{0,r}^\bullet + R_s^\bullet \xrightarrow{k_{tc}} P_{r+s}$	$r \geq 2$
Terminación por desproporción	$R_{0,r}^\bullet + R_s^\bullet \xrightarrow{k_{td}} L_r + P_s$	$r \geq 2$
Reacciones generadas por la iniciación térmica		
Proceso	Reacción	
Primera propagación del radical dimérico	$D_{rd}^\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_{0,1}^\bullet$	
Primera propagación del radical monomérico	$M_{rd}^\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_{0,1}^\bullet$	
Transferencia de cadena al dímero del radical polimérico	$R_{0,r}^\bullet + D \xrightarrow{k_{td}} L_r + R_{0,r}^\bullet$	

Tabla 3.4. Mecanismo de polimerización por radicales libres para la 1ª. Generación ramificada

Proceso	Reacción	
Propagación	$R_{1,r}^\bullet + M \xrightarrow{k_p} R_{1,r+1}^\bullet$	
Transferencia de cadena al solvente	$R_{1,r}^\bullet + S \xrightarrow{k_{fs}} B_{1,r} + S^\bullet$	
Transferencia de cadena al monómero	$R_{1,r}^\bullet + M \xrightarrow{k_{fm}} B_{1,r} + R_1^\bullet$	
Transferencia de cadena al polímero	$R_{1,r}^\bullet + P_s \xrightarrow{k_{fp}} B_{1,r} + R_s^\bullet$	
	$R_s^\bullet + L_r \xrightarrow{k_{fp}} P_s + R_{1,r}^\bullet$	
Terminación por combinación	$R_{1,r}^\bullet + R_s^\bullet \xrightarrow{k_{tc}} B_{1,r+s} \text{ o } B_{1,r+s}$	
Terminación por desproporción	$R_{1,r}^\bullet + R_s^\bullet \xrightarrow{k_{td}} B_{1,r} + P_s$	
Reacciones generadas por la iniciación térmica		

Proceso	Reacción
Transferencia de cadena al dímero del radical polimérico	$R_{1,r}^{\cdot} + D \xrightarrow{k_{1d}} B_{1,r} + R_1^{\cdot}$

Tabla 3.5. Mecanismo de polimerización por radicales libres para la i-ésima generación ramificada.

Proceso	Reacción
Propagación	$R_{i,r}^{\cdot} + M \xrightarrow{k_p} R_{i,r+1}^{\cdot}$
Transferencia de cadena al solvente	$R_{i,r}^{\cdot} + S \xrightarrow{k_{ts}} B_{i,r} + S^{\cdot}$
Transferencia de cadena al monómero	$R_{i,r}^{\cdot} + M \xrightarrow{k_{im}} B_{i,r} + R_1^{\cdot}$
Transferencia de cadena al polímero	$R_{i,r}^{\cdot} + P_s \xrightarrow{k_{fp}} B_{i,r} + R_s^{\cdot}$
Terminación por combinación	$R_{i,r}^{\cdot} + R_s^{\cdot} \xrightarrow{k_{tc}} B_{i,r+s}$ $R_{i,s}^{\cdot} + R_{i,r-s}^{\cdot} \xrightarrow{k_{tc}} B_{i,r}$ $R_{i-1,s}^{\cdot} + R_{i-1,r-s}^{\cdot} \xrightarrow{k_{tc}} B_{i,r}$
Terminación por desproporción	$R_{i,r}^{\cdot} + R_s^{\cdot} \xrightarrow{k_{td}} B_{i,r} + P_s$
Reacciones generadas por la iniciación térmica	
Proceso	Reacción
Transferencia de cadena al dímero del radical polimérico	$R_{i,r}^{\cdot} + D \xrightarrow{k_{1d}} B_{i,r} + R_1^{\cdot}$

3.2. Modelo matemático.

3.2.1 Ecuaciones de balance de masa (Cinética).

Con base en el mecanismo anteriormente descrito se plantean los balances de masa para cada especie. Primero se presentan las ecuaciones de rapidez de las especies pequeñas: iniciador (I), monómero (M), disolvente (S), dímero (D), radical dimérico (\dot{D}_{rd}), radical monomérico (\dot{M}_{rd}) y el radical proveniente del iniciador \dot{R} . Posteriormente se presentan las ecuaciones para las especies poliméricas: polímero vivo global (\dot{R}_v), polímero muerto global (\dot{P}_r), polímero vivo lineal ($\dot{R}_{0,r}$), polímero muerto lineal (\dot{L}_r), polímero vivo de la primera generación ramificada ($\dot{R}_{1,r}$), polímero muerto de la primera generación ramificada ($\dot{B}_{1,r}$), polímero vivo de la l -ésima generación ramificada ($\dot{R}_{l,r}$) y polímero muerto de la l -ésima generación ramificada ($\dot{B}_{l,r}$).

Los balances para especies pequeñas se pueden dividir en dos grupos: los que no consideran iniciación térmica (ecs. 3.1-3.4) y los que sí la consideran (ecs. 3.5-3.13). Las ecs. 3.5-3.9 son balances de masa para el monómero, considerando diferentes condiciones. La ec. 3.5 considera la formación del dímero irreversible, la ec. 3.6 es una simplificación de la ec. 3.5, la cual se consigue al usar el modelo cinético de Hui y Hamielec [43] con iniciación de segundo orden con respecto al monómero. En este caso, la aplicación del modelo Hui y Hamielec [43] con iniciación de tercer orden con respecto al monómero a la ec. 3.5, produce una ecuación en la que no es posible despejar el término de la iniciación, por lo tanto se omitió. La ec. 3.7 considera la formación del dímero reversible, y las ecs 3.8 y 3.9 son una simplificación de ésta, las cuales se obtienen aplicando el modelo Hui y Hamielec [43] con iniciación de segundo y tercer orden, respectivamente. Las ecs. 3.10 y 3.11 se refieren a la formación del dímero, la primera considera el caso irreversible y la segunda el reversible. Las ecs. 3.12 (radical dimérico) y 3.13 (radical monomérico) no serán necesarias cuando se utilice el modelo cinético de Hui y Hamielec [43], ya que al hacer esto, los términos \dot{D}_{rd} y \dot{M}_{rd} no vuelven a aparecer, eliminándose así dos incógnitas.

Los balances para especies poliméricas están representados por las ecs. 3.14-3.21. En cada una de estas ecuaciones se señalan los términos correspondientes a la iniciación convencional y a la térmica. En el caso de la última, se especifican los términos que serían sustituidos si se decide usar algunos de los modelos de Hui y Hamielec [43].

Todos los balances están en términos de concentraciones y se desprecian las contracciones volumétricas, por lo que el volumen será constante, sin embargo, se decidió dejarlo indicado en las ecuaciones para que queden en una forma general. La consideración que se está haciendo es con el fin de no complicar más la solución del problema, aunque sabemos que deberíamos incluirlas.

3.2.1.1. Balance de especies pequeñas

$$\frac{1}{V} \frac{d([I]V)}{dt} = -k_d [I] \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([S]V)}{dt} = -k_{fs} [S] Y_0 \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([R^*]V)}{dt} = 2fk_d [I] - k_{ic} [M] [R^*] \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([M]V)}{dt} = -(k_p + k_{fm}) [M] Y_0 - k_{ic} [M] [R^*] \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d([M]V)}{dt} = & \underbrace{-k_{dim} [M]^2 - k_p [D_{rd}^*] [M] - k_p [M_{rd}^*] [M] - k_{ip} [D] [M]}_{\text{iniciación térmica}} \\ & - (k_p Y_0 + k_{fm} Y_0) [M] - \underbrace{k_{ic} [M] [R^*]}_{\text{iniciación convencional}} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Si $-k_p [D_{rd}^*] [M] - k_p [M_{rd}^*] [M] = -2k_{i2} [M]^2$ entonces

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d([M]V)}{dt} = & \underbrace{-k_{dim} [M]^2 - 2k_{i2} [M]^2 - k_{ip} [D] [M]}_{\text{iniciación térmica}} - (k_p Y_0 + k_{fm} Y_0) [M] \\ & - \underbrace{k_{ic} [M] [R^*]}_{\text{iniciación convencional}} \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d([M]V)}{dt} = & \underbrace{-k_1 [M]^2 + k_{-1} [D] - k_p [D_{rd}^*] [M] - k_p [M_{rd}^*] [M] - k_{ip} [D] [M]}_{\text{iniciación térmica}} \\ & - (k_p Y_0 + k_{fm} Y_0) [M] - \underbrace{k_{ic} [M] [R^*]}_{\text{iniciación convencional}} \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned}
 & \text{Si } -k_p [D_{rd}^*] [M] - k_p [M_{rd}^*] [M] = -2k_{ts} [M]^2 \quad \text{entonces} \\
 \frac{1}{V} \frac{d([M]V)}{dt} &= \underbrace{-k_1 [M]^2 + k_{-1} [D] - 2k_{ts} [M]^2 - k_{ip} [D][M]}_{\text{iniciación térmica}} - (k_p Y_0 + k_{fm} Y_0) [M] \\
 & \quad \underbrace{-k_{ic} [M][R^*]}_{\text{iniciación convencional}} \quad (3.8)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \text{Si } -k_p [D_{rd}^*] [M] - k_p [M_{rd}^*] [M] = -2k_{ui} [M]^3 \quad \text{entonces} \\
 \frac{1}{V} \frac{d([M]V)}{dt} &= \underbrace{-k_1 [M]^2 + k_{-1} [D] - 2k_{ui} [M]^3 - k_{ip} [D][M]}_{\text{iniciación térmica}} - (k_p Y_0 + k_{fm} Y_0) [M] \\
 & \quad \underbrace{-k_{ic} [M][R^*]}_{\text{iniciación convencional}} \quad (3.9)
 \end{aligned}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([D]V)}{dt} = k_{dim} [M]^2 - (k_{ip} [M] + k_{fd} Y_0) [D] \quad (3.10)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([D]V)}{dt} = k_1 [M]^2 - k_{-1} [D] - (k_{ip} [M] + k_{fd} Y_0) [D] \quad (3.11)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([D_{rd}^*]V)}{dt} = k_{ip} [D][M] - k_p [M][D_{rd}^*] \quad (3.12)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([M_{rd}^*]V)}{dt} = k_{ip} [D][M] - k_p [M_{rd}^*] [M] \quad (3.13)$$

3.2.1.2. Balance de especies poliméricas

$$\frac{1}{V} \frac{d([R_r^*]V)}{dt} = k_p [M] ([R_{r-1}^*]_{r \geq 2} - [R_r^*]) - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1) [R_r^*] \quad (3.14)$$

$$- (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0) [R_r^*] + \delta (k_{fs}[S] + k_{fm}[M]) Y_0 + k_{fp}Y_0 r [P_r]$$

$$+ \underbrace{\delta (k_{ic} [M] [R_r^*])}_{\text{iniciación convencional}} + \underbrace{\delta (k_p [D_{rd}^*] [M] + k_p [M_{rd}^*] [M])}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}} - k_{fd} [D] [R_r^*]$$

$$+ \underbrace{\delta (k_{fd} [D] Y_0)}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}}$$

$\delta = 1$ para $r = 1$ y $\delta = 0$ para $r > 1$

$$\frac{1}{V} \frac{d([P_r]V)}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{id}Y_0) [R_r^*] - k_{fp}Y_0 r [P_r] \quad (3.15)$$

$$+ \frac{1}{2} k_{ic} \sum_{s=1}^{r-1} [R_s^*] [R_{r-s}^*] + \underbrace{k_{fd} [D] [R_r^*]}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([R_{0,r}^*]V)}{dt} = k_p [M] ([R_{0,r-1}^*]_{r \geq 2} - [R_{0,r}^*]) - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1) [R_{0,r}^*] \quad (3.16)$$

$$- (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0) [R_{0,r}^*] + \delta (k_{fs}[S] + k_{fm}[M]) Y_0 + \underbrace{\delta (k_{ic} [M] [R_{0,r}^*])}_{\text{iniciación convencional}}$$

$$+ \underbrace{\delta (k_p [D_{rd}^*] [M] + k_p [M_{rd}^*] [M])}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}} - k_{fd} [D] [R_{0,r}^*] + \delta (k_{fd} Y_0 [D])$$

$\delta = 1$ para $r = 1$ y $\delta = 0$ para $r > 1$

$$\frac{1}{V} \frac{d([L_r]V)}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{id}Y_0) [R_{0,r}^*] + \frac{1}{2} k_{ic} \sum_{s=1}^{r-1} [R_{0,s}^*] [R_{0,r-s}^*] \quad (3.17)$$

$$- k_{fp}Y_0 r [L_r] + \underbrace{k_{fd} [D] [R_{0,r}^*]}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([R_{i,r}^*]V)}{dt} = k_p [M] ([R_{i,r}^*]_{r22} - [R_{i,r}^*]) - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{iu}Y_0 + k_{id}Y_0) [R_{i,r}^*] \quad (3.18)$$

$$+ k_{fp}Y_0 (r[L_r] + r[B_{i,r}]) - \underbrace{k_{fd}[D][R_{i,r}^*]}_{\text{iniciación térmica}}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([B_{i,r}]V)}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{id}Y_0) [R_{i,r}^*] + k_{ic} \sum_{s=1}^{s=r-1} [R_{1,s}^*] [R_{0,r-s}^*] \quad (3.19)$$

$$- k_{fp}Y_0 r [B_{i,r}] + \underbrace{k_{fd}[D][R_{i,r}^*]}_{\text{iniciación térmica}}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([R_{i,r}^*]V)}{dt} = k_p [M] ([R_{i,r-1}^*]_{r22} - [R_{i,r}^*]) - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{iu}Y_0 + k_{id}Y_0) [R_{i,r}^*] \quad (3.20)$$

$$+ k_{fp}Y_0 r [B_{i,r}] - \underbrace{k_{fd}[D][R_{i,r}^*]}_{\text{iniciación térmica}}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([B_{i,r}]V)}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{id}Y_0) [R_{i,r}^*] - k_{fp}Y_0 r [B_{i,r}] \quad (3.21)$$

$$+ k_{ic} \sum_{s=1}^{s=r-1} [R_{1,s}^*] \left(\sum_{j=0}^{j=i-1} [R_{j,r-s}^*] \right) + \frac{1}{2} k_{ic} \sum_{s=1}^{s=r-1} [R_{i-1,s}^*] [R_{i-1,r-s}^*] + \underbrace{k_{fd}[D][R_{i,r}^*]}_{\text{iniciación térmica}}$$

3.2.2. Aplicación del método de momentos.

Con el propósito de obtener la distribución de pesos moleculares y sus promedios, se aplica el método de momentos a las ecs. 3.14 a 3.21. A continuación se definen los momentos para las poblaciones de polímero: vivo global (ec. 3.22), muerto global (ec. 3.23), vivo ramificado (lineal y desde la primera hasta la i -ésima generación (ec. 3.24)), muerto lineal (ec. 3.25) y muerto ramificado (desde la primera hasta la i -ésima generación (ec. 3.26)). Para cada especie se obtendrán los momentos cero, uno y dos. En general, el momento cero indica la concentración global [123], el momento uno es la cantidad de monómero convertido a polímero [123], y el segundo momento es proporcional a la varianza de la distribución.

$$Y_i = \sum_{r=1}^{r=\infty} r^i [R_r^*] \quad (3.22)$$

$$Q_i = \sum_{r=1}^{r=\infty} r^i [P_r] \quad (3.23)$$

$$\rho_{j,i} = \sum_{r=1}^{r=\infty} r^i [R_{j,r}^*] \quad (3.24)$$

$$\lambda_i = \sum_{r=1}^{r=\infty} r^i [L_r] \quad (3.25)$$

$$\beta_{j,i} = \sum_{r=1}^{r=\infty} r^i [B_{j,r}] \quad (3.26)$$

Es importante mencionar que el segundo momento global se calcula a partir de la suma ponderada de las generaciones (ver sección 3.2.3).

En el caso de las especies poliméricas vivas (ecs.3.14, 3.16, 3.18 y 3.20) se aplica la suposición de estado estacionario (SSH) y de este modo sus ecuaciones de rapidez se convierten en ecuaciones algebraicas (ecs. 3.30 a 3.32, 3.39 a 3.41, 3.48 a 3.50, y 3.57 a 3.59).

A continuación se presentan las ecuaciones de momentos para todas las poblaciones de polímero

3.2.2.1. Momentos para Polímero Global

a) Momentos para Polímero Vivo Global

$$\frac{dY_0}{dt} = -(k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)Y_0 + \underbrace{k_{ic}[M][R^*]}_{\text{iniciación}} + \underbrace{k_p[D_{rd}^*[M] + k_p[M_{rd}^*[M]]]}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}} \quad (3.27)$$

$$\begin{aligned} \frac{dY_1}{dt} = & k_p[M]Y_0 - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1)Y_1 - (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)Y_1 \\ & + (k_{fs}[S] + k_{fm}[M])Y_0 + k_{fp}Y_0Q_2 + \underbrace{k_{ic}[M][R^*]}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{convencional}}} \\ & + \underbrace{k_p[D_{rd}^*[M] + k_p[M_{rd}^*[M]]]}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}} - k_{fd}[D]Y_1 + k_{fd}[D]Y_0 \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} \frac{dY_2}{dt} = & k_p[M](2Y_1 + Y_0) - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1)Y_2 - (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)Y_2 \\ & + (k_{fs}[S] + k_{fm}[M])Y_0 + k_{fp}Y_0Q_3 - \underbrace{k_{ic}[M][R^*]}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{convencional}}} \\ & + \underbrace{k_p[D_{rd}^*[M] + k_p[M_{rd}^*[M]]]}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}} - k_{fd}[D]Y_2 + k_{fd}[D]Y_0 \end{aligned} \quad (3.29)$$

$$Y_0 = \left[\frac{\overbrace{k_{ic}[M][R^*]}^{\text{iniciación convencional}} + \overbrace{k_p[D_{rd}^*[M] + k_p[M^*_{rd}][M]}^{\text{iniciación térmica}}}{k_{ic} + k_{td}} \right]^{1/2} \quad (3.30)$$

$$Y_1 = \frac{k_p[M]Y_0 + \overbrace{(k_{fs}[S] + k_{fm}[M])Y_0 + k_{fp}Y_0Q_2}^{\text{iniciación convencional}} + \overbrace{k_{ic}[M][R^*]}^{\text{iniciación térmica}}}{k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{td}Y_0 + k_{fd}[D]} \quad (3.31)$$

$$\frac{\overbrace{k_{ia}M^2}^{\text{iniciación}} \delta \overbrace{k_{ii}M^3}^{\text{iniciación}} \delta \overbrace{k_{ia}M^3}^{\text{iniciación}}}{k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{td}Y_0 + k_{fd}[D]} + \frac{\overbrace{k_p[D_{rd}^*[M] + k_p[M^*_{rd}][M]}^{\text{iniciación térmica}} + k_{fd}[D]Y_0}{k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{td}Y_0 + k_{fd}[D]}$$

$$Y_2 = \frac{k_p[M](2Y_1 + Y_0) + \overbrace{(k_{fs}[S] + k_{fm}[M])Y_0 + k_{fp}Y_0Q_3}^{\text{iniciación convencional}} + \overbrace{k_{ic}[M][R^*]}^{\text{iniciación térmica}}}{k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{td}Y_0 + k_{fd}[D]} \quad (3.32)$$

$$\frac{\overbrace{k_{ia}M^2}^{\text{iniciación}} \delta \overbrace{k_{ii}M^3}^{\text{iniciación}} \delta \overbrace{k_{ia}M^3}^{\text{iniciación}}}{k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{td}Y_0 + k_{fd}[D]} + \frac{\overbrace{k_p[D_{rd}^*[M] + k_p[M^*_{rd}][M]}^{\text{iniciación térmica}} + k_{fd}[D]Y_0}{k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{td}Y_0 + k_{fd}[D]}$$

b) Momentos para Polímero Muerto Global

$$\frac{dQ_0}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{td}Y_0)Y_0 - k_{fp}Y_0Q_1 + \frac{1}{2}k_{ic}Y_0^2 + \underbrace{k_{fd}[D]Y_0}_{\text{iniciación térmica}} \quad (3.33)$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{td}Y_0)Y_1 - k_{fp}Y_0Q_2 + k_{ic}Y_1Y_0 + \underbrace{k_{fd}[D]Y_1}_{\text{iniciación térmica}} \quad (3.34)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{td}Y_0)Y_2 - k_{fp}Y_0Q_3 + k_{ic}(Y_0Y_2 + Y_1^2) + \underbrace{k_{fd}[D]Y_2}_{\text{iniciación térmica}} \quad (3.35)$$

3.2.2.2. Momentos para Polímero Lineal

a) Momentos para Polímero Vivo Lineal

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{0,0}}{dt} = & -(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1)\rho_{0,0} - (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)\rho_{0,0} + (k_{fs}[S] + k_{fm}[M])Y_0 \\ & + \underbrace{k_{ic}[M][R^*]}_{\text{iniciación convencional}} + \underbrace{k_p[D_{rd}^*][M] + k_p[M_{rd}^*][M]}_{\substack{k_{i1}M^2 \text{ ó } k_{i1}M^3 \text{ ó } k_{i2}M^2 \\ \text{iniciación térmica}}} - k_{fd}[D]\rho_{0,0} + k_{fd}Y_0[D] \end{aligned} \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{0,1}}{dt} = & k_p[M]\rho_{0,0} - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1)\rho_{0,1} - (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)\rho_{0,1} \\ & + (k_{fs}[S] + k_{fm}[M])Y_0 + \underbrace{k_{ic}[M][R^*]}_{\text{iniciación convencional}} \\ & + \underbrace{k_p[D_{rd}^*][M] + k_p[M_{rd}^*][M]}_{\substack{k_{i1}M^2 \text{ ó } k_{i1}M^3 \text{ ó } k_{i2}M^2 \\ \text{iniciación térmica}}} - k_{fd}[D]\rho_{0,1} + k_{fd}Y_0[D] \end{aligned} \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{0,2}}{dt} = & k_p[M](2\rho_{0,1} + \rho_{0,0}) - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1)\rho_{0,2} \\ & - (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)\rho_{0,2} + (k_{fs}[S] + k_{fm}[M])Y_0 + \underbrace{k_{ic}[M][R^*]}_{\text{iniciación convencional}} \\ & + \underbrace{k_p[D_{rd}^*][M] + k_p[M_{rd}^*][M]}_{\substack{k_{i1}M^2 \text{ ó } k_{i1}M^3 \text{ ó } k_{i2}M^2 \\ \text{iniciación térmica}}} - k_{fd}[D]\rho_{0,2} + k_{fd}Y_0[D] \end{aligned} \quad (3.38)$$

$$\rho_{0,0} = \frac{\overbrace{(k_{fs}[S] + k_{fm}[M])Y_0}^{\text{iniciación convencional}} + \overbrace{k_{ic}[M][R^*]}^{\text{iniciación térmica}} + \overbrace{k_{pi}[D_{rd}^*][M] + k_{pd}[M_{rd}^*][M]}^{\text{iniciación térmica}} + k_{fd}Y_0[D]}{\underbrace{(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1) + (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)}_{\text{iniciación térmica}} + \underbrace{k_{fd}[D]}_{\text{iniciación térmica}}} \quad (3.39)$$

$$\rho_{0,1} = \frac{k_p[M]\rho_{0,0} + \overbrace{(k_{fs}[S] + k_{fm}[M])Y_0}^{\text{iniciación convencional}} + \overbrace{k_{ic}[M][R^*]}^{\text{iniciación térmica}}}{\underbrace{(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1) + (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)}_{\text{iniciación térmica}} + \underbrace{k_{fd}[D]}_{\text{iniciación térmica}}} \quad (3.40)$$

$$\frac{\overbrace{k_{pi}[D_{rd}^*][M] + k_{pd}[M_{rd}^*][M]}^{\text{iniciación térmica}} + k_{fd}Y_0[D]}{\underbrace{(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1) + (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)}_{\text{iniciación térmica}} + \underbrace{k_{fd}[D]}_{\text{iniciación térmica}}}$$

$$\rho_{0,2} = \frac{k_p[M](2\rho_{0,1} + \rho_{0,0}) + \overbrace{(k_{fs}[S] + k_{fm}[M])Y_0}^{\text{iniciación convencional}} + \overbrace{k_{ic}[M][R^*]}^{\text{iniciación térmica}}}{\underbrace{(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1) + (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)}_{\text{iniciación térmica}} + \underbrace{k_{fd}[D]}_{\text{iniciación térmica}}} \quad (3.41)$$

$$\frac{\overbrace{k_{pi}[D_{rd}^*][M] + k_{pd}[M_{rd}^*][M]}^{\text{iniciación térmica}} + k_{fd}Y_0[D]}{\underbrace{(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1) + (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)}_{\text{iniciación térmica}} + \underbrace{k_{fd}[D]}_{\text{iniciación térmica}}}$$

b) Momentos para Polímero Muerto Lineal

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{id}Y_0)\rho_{0,0} + \frac{1}{2}k_{ic}\rho_{0,0}^2 - k_{fp}Y_0\lambda_1 + \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{0,0}}_{\text{iniciación térmica}} \quad (3.42)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{id}Y_0)\rho_{0,1} + k_{ic}\rho_{0,0}\rho_{0,1} - k_{fp}Y_0\lambda_2 + \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{0,1}}_{\text{iniciación térmica}} \quad (3.43)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{id}Y_0)\rho_{0,2} + k_{ic}(\rho_{0,0}\rho_{0,2} + \rho_{0,1}^2) - k_{fp}Y_0\lambda_3 + \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{0,2}}_{\text{iniciación térmica}} \quad (3.44)$$

3.2.2.3. Momentos para Polímero Ramificado de la Primera Generación

a) Momentos para Polímero Vivo Ramificado de la Primera Generación

$$\frac{d\rho_{1,0}}{dt} = -(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)\rho_{1,0} + k_{fp}Y_0(\lambda_1 + \beta_{1,1}) - \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{1,0}}_{\text{iniciación térmica}} \quad (3.45)$$

$$\frac{d\rho_{1,1}}{dt} = k_p[M]\rho_{1,0} - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)\rho_{1,1} + k_{fp}Y_0(\lambda_2 + \beta_{1,2}) - \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{1,1}}_{\text{iniciación térmica}} \quad (3.46)$$

$$\frac{d\rho_{1,2}}{dt} = k_p[M](2\rho_{1,1} + \rho_{1,0}) - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)\rho_{1,2} + k_{fp}Y_0(\lambda_3 + \beta_{1,3}) - \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{1,2}}_{\text{iniciación térmica}} \quad (3.47)$$

$$\rho_{1,0} = \frac{k_{fp} Y_0 (\lambda_1 + \beta_{1,1})}{\underbrace{(k_{fs} [S] + k_{fm} [M] + k_{fp} Q_1 + k_{ic} Y_0 + k_{id} Y_0)}_{\text{iniciación}} + \underbrace{k_{fd} [D]}_{\text{t\u00e9rmica}}} \quad (3.48)$$

$$\rho_{1,1} = \frac{k_p [M] \rho_{1,0} + k_{fp} Y_0 (\lambda_2 + \beta_{1,2})}{\underbrace{(k_{fs} [S] + k_{fm} [M] + k_{fp} Q_1 + k_{ic} Y_0 + k_{id} Y_0)}_{\text{iniciaci\u00f3n}} + \underbrace{k_{fd} [D]}_{\text{t\u00e9rmica}}} \quad (3.49)$$

$$\rho_{1,2} = \frac{k_p [M] (2\rho_{1,1} + \rho_{1,0}) + k_{fp} Y_0 (\lambda_3 + \beta_{1,3})}{\underbrace{(k_{fs} [S] + k_{fm} [M] + k_{fp} Q_1 + k_{ic} Y_0 + k_{id} Y_0)}_{\text{iniciaci\u00f3n}} + \underbrace{k_{fd} [D]}_{\text{t\u00e9rmica}}} \quad (3.50)$$

b) Momentos para Pol\u00edmero Muerto Ramificado de la Primera Generaci\u00f3n

$$\frac{d\beta_{1,0}}{dt} = \underbrace{(k_{fs} [S] + k_{fm} [M] + k_{fp} Q_1 + k_{id} Y_0)}_{\text{iniciaci\u00f3n}} \rho_{1,0} + k_{ic} (\rho_{1,0} \rho_{0,0}) - k_{fp} Y_0 \beta_{1,1} + \underbrace{k_{fd} [D]}_{\text{t\u00e9rmica}} \rho_{1,0} \quad (3.51)$$

$$\frac{d\beta_{1,1}}{dt} = \underbrace{(k_{fs} [S] + k_{fm} [M] + k_{fp} Q_1 + k_{id} Y_0)}_{\text{iniciaci\u00f3n}} \rho_{1,1} + k_{ic} (\rho_{1,0} \rho_{0,1} + \rho_{1,1} \rho_{0,0}) - k_{fp} Y_0 \beta_{1,2} + \underbrace{k_{fd} [D]}_{\text{t\u00e9rmica}} \rho_{1,1} \quad (3.52)$$

$$\frac{d\beta_{1,2}}{dt} = \underbrace{(k_{fs} [S] + k_{fm} [M] + k_{fp} Q_1 + k_{id} Y_0)}_{\text{iniciaci\u00f3n}} \rho_{1,2} + k_{ic} (\rho_{1,0} \rho_{0,2} + 2\rho_{1,1} \rho_{0,1} + \rho_{1,2} \rho_{0,0}) - k_{fp} Y_0 \beta_{1,3} + \underbrace{k_{fd} [D]}_{\text{t\u00e9rmica}} \rho_{1,2} \quad (3.53)$$

3.2.2.4. Momentos para Polímero Ramificado de la l-ésima Generación

a) Momentos para Polímero Vivo Ramificado de la l-ésima Generación

$$\frac{d\rho_{i,0}}{dt} = -(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)\rho_{i,0} + k_{fp}Y_0\beta_{i,1} - \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{i,0}}_{\text{iniciación térmica}} \quad (3.54)$$

$$\frac{d\rho_{i,1}}{dt} = k_p[M]\rho_{i,0} - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)\rho_{i,1} + k_{fp}Y_0\beta_{i,2} - \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{i,1}}_{\text{iniciación térmica}} \quad (3.55)$$

$$\frac{d\rho_{i,2}}{dt} = k_p[M](2\rho_{i,1} + \rho_{i,0}) - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)\rho_{i,2} + k_{fp}Y_0\beta_{i,3} - \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{i,2}}_{\text{iniciación térmica}} \quad (3.56)$$

$$\rho_{i,0} = \frac{k_{fp}Y_0\beta_{i,1}}{(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0) + \underbrace{k_{fd}[D]}_{\text{iniciación térmica}}} \quad (3.57)$$

$$\rho_{i,1} = \frac{k_p M \rho_{i,0} + k_{fp} Y_0 \beta_{i,2}}{(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0) + \underbrace{k_{fd}[D]}_{\text{iniciación térmica}}} \quad (3.58)$$

$$\rho_{i,2} = \frac{k_p [M](2\rho_{i,1} + \rho_{i,0}) + k_{fp} Y_0 \beta_{i,3}}{(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0) + \underbrace{k_{fd}[D]}_{\text{iniciación térmica}}} \quad (3.59)$$

b) Momentos para Polímero Muerto Ramificado de la i-ésima Generación

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{1,0}}{dt} = & (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{id}Y_0)\rho_{1,0} - k_{fp}Y_0\beta_{1,1} + k_{ic} \left[\rho_{1,0} \sum_{j=0}^{j=i-1} \rho_{j,0} \right] \\ & + \frac{1}{2} k_{ic} \rho_{i-1,0}^2 + \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{1,0}}_{\text{iniciación térmica}} \end{aligned} \quad (3.60)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{1,1}}{dt} = & (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{id}Y_0)\rho_{1,1} - k_{fp}Y_0\beta_{1,2} \\ & + k_{ic} \left[\rho_{1,0} \sum_{j=0}^{j=i-1} \rho_{j,1} + \rho_{1,1} \sum_{j=0}^{j=i-1} \rho_{j,0} \right] + k_{ic} (\rho_{i-1,0}\rho_{i-1,1}) + \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{1,1}}_{\text{iniciación térmica}} \end{aligned} \quad (3.61)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\beta_{1,2}}{dt} = & (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{id}Y_0)\rho_{1,2} - k_{fp}Y_0\beta_{1,3} \\ & + k_{ic} \left[\rho_{1,0} \sum_{j=0}^{j=i-1} \rho_{j,2} + 2\rho_{1,1} \sum_{j=0}^{j=i-1} \rho_{j,1} + \rho_{1,2} \sum_{j=0}^{j=i-1} \rho_{j,0} \right] \\ & + k_{ic} (\rho_{i-1,0}\rho_{i-1,2} + \rho_{i-1,1}^2) + \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{1,2}}_{\text{iniciación térmica}} \end{aligned} \quad (3.62)$$

La ecuación para el segundo momento muerto global (Q_2 (ec. 3.34)) no se utilizará, ya que se sabe que ésta diverge en el punto de gelación [29]. Esto ocasiona que el segundo momento global de polímero vivo tampoco sea necesario (Y_2 (ecs. 3.29 y 3.32)).

Como se puede observar, las ecs. para: λ_2 (ec. 3.44), $\rho_{1,2}$ (ecs. 3.47 y 3.50), $\beta_{1,2}$ (ec. 3.53), $\rho_{1,2}$ (ecs. 3.56 y 3.59) y $\beta_{1,2}$ (ec. 3.62) presentan un problema de cerradura, es decir, que cada uno de estos segundos momentos están en función de su correspondiente tercer momento: $\lambda_2=f(\lambda_3)$, $\rho_{1,2}=f(\rho_{1,3})$, $\beta_{1,2}=f(\beta_{1,3})$, $\rho_{1,2}=f(\rho_{1,3})$ y $\beta_{1,2}=f(\beta_{1,3})$. Para superar este problema, se seleccionó la aproximación de Saidel y Katz [30,47], la cual aproxima el tercer momento en términos de los tres primeros:

$$A_3 = 2 \frac{A_2^2}{A_1} - \frac{A_2 A_1}{A_0} \quad (3.63)$$

De la aplicación del método de momentos resultó un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs) de primer orden complementado con un sistema de ecuaciones algebraicas explícitas. El sistema de ecuaciones diferenciales describe a la población de polímero muerto, mientras que el de las algebraicas describe a la de polímero vivo. El número global de ecuaciones a resolver depende del número de generaciones y de si se considera o no la reacción de iniciación térmica. Si se considera el caso para n generaciones ramificadas con iniciación térmica, entonces el modelo consistirá de: $7+(3^n(n+1))$ ODEs y $2+(3^n(n+1))$ algebraicas. Si no se considera la iniciación térmica, el modelo estará compuesto por: $5+(3^n(n+1))$ ODEs y $1+(3^n(n+1))$ algebraicas. Cualquiera de los casos que se elijan serán resueltos usando la subrutina LSODE [31] dentro de un programa en FORTRAN.

3.2.3. Cálculo de los promedios de peso molecular (M_n , M_w) y su distribución (MWD).

Al resolver el sistema de ecuaciones se obtienen los momentos con los que se generará la distribución de pesos moleculares y sus promedios en el sol. A continuación se listan las ecuaciones con las que se hicieron los cálculos.

3.2.3.1. Longitud de cadena promedio en peso (x_{wi}) y en número (x_{ni}) para cada generación.

Las longitudes de cadena promedio en peso y en número de cada generación serán utilizadas para obtener las longitudes de cadena promedio global en número y en peso. La relación momento uno/momento cero genera x_{ni} , mientras que la relación momento dos/momento uno nos permite calcular x_{wi}

$$x_{n_0} = \frac{\lambda_1 + \rho_{0,1}}{\lambda_0 + \rho_{0,0}} \quad (3.64)$$

$$x_{n_1} = \frac{\beta_{1,1} + \rho_{1,1}}{\beta_{1,0} + \rho_{1,0}} \quad (3.65)$$

$$x_{w_0} = \frac{\lambda_2 + \rho_{0,2}}{\lambda_1 + \rho_{0,1}} \quad (3.66)$$

$$x_{w_1} = \frac{\beta_{1,2} + \rho_{1,2}}{\beta_{1,1} + \rho_{1,1}} \quad (3.67)$$

3.2.3.2. Longitud de cadena promedio en peso (X_w) y en número (X_n) global

X_w se obtiene dividiendo la suma todos los momentos uno de la cada una de las generaciones entre la suma de todos los momentos cero de cada una de las generaciones, mientras que X_n se calcula mediante la división de la suma de todos los momentos dos de cada una de las generaciones entre la suma de todos los momentos uno de cada una de las generaciones. Para obtener los pesos moleculares promedio en peso (M_w) y en número (M_n), sólo hay que multiplicar a X_w y X_n por el peso molecular del monómero.

$$X_n = \frac{\rho_{0,1} + \sum_{i=1}^{i=ngcn} \rho_{i,1} + \lambda_1 + \sum_{j=1}^{j=ngcn} \beta_{j,1}}{\rho_{0,0} + \sum_{i=1}^{i=ngcn} \rho_{i,0} + \lambda_0 + \sum_{i=1}^{i=ngcn} \beta_{i,0}} \quad (3.68)$$

$$X_w = \frac{\rho_{0,2} + \sum_{i=1}^{i=ngcn} \rho_{i,2} + \lambda_2 + \sum_{i=1}^{i=ngcn} \beta_{i,2}}{\rho_{0,1} + \sum_{i=1}^{i=ngcn} \rho_{i,1} + \lambda_1 + \sum_{i=1}^{i=ngcn} \beta_{i,1}} \quad (3.69)$$

3.2.3.3. Distribución de longitud de cadena para cada generación ($W(i,rx)$) y distribución de longitud de cadena global para polímero muerto ($W_i(i,rx)$ o CLD).

La distribución de longitud de cadena global para polímero muerto (ec. 3.73) se obtiene mediante la suma de cada una de las distribuciones de las generaciones (ec. 3.70). Cada generación está representada por la distribución de Schulz [29, 30], la cual a su vez requiere de los momentos de cada generación para poder ser calculada (ecs. 3.71-3.72).

La MWD obtenida mediante la TFN [29] se aproxima bastante a la obtenida por el método de "solución directa", el cual es capaz de representar a la "verdadera" MWD [30]. Sin embargo, la MWD obtenida mediante la TFN [29] presenta otros picos u "hombros" pronunciados hacia altas longitudes de cadena, lo que ha hecho que algunos autores cuestionen la eficiencia o aplicación de la TFN [25, 30]. La aparición de los hombros no es resultado de la TFN [29], sino de la distribución usada para las generaciones. Para evitar este fenómeno y seguir usando la TFN [29], se puede sustituir la distribución de Schulz por la generada por método de "suma de pesos", el cual produce una nueva distribución a partir de la suma de la distribución gama y de la distribución normal [30]. También se puede utilizar el modelo de PANB, mencionado en el capítulo 2 [25 y 30], el cual es un "refinamiento" de la TFN [29].

En este estudio sólo se han obtenido distribuciones de longitud de cadena, si se desea obtener la distribución de pesos moleculares hay que multiplicar a la distribución de longitud de cadena por el peso molecular del monómero.

$$W(i, rx) = \frac{v_j (rxv_j)^{z_j} e^{-rxv_j}}{\Gamma(z_j + 1)} \quad (3.70)$$

$$z_j = \frac{1}{\left(\frac{x_{w_0} + x_{w_i}}{x_{n_0} + x_{n_i}} - 1 \right)} \quad (3.71)$$

$$v_j = \frac{z_j + 1}{x_{w_0} + x_{w_i}} \quad (3.72)$$

$$W_i(i, rx) = \sum_{i=1}^{i=ngen} W(i, rx) \frac{\lambda_i + \beta_{i,1}}{Q_i} \quad (3.73)$$

3.2.3.3. Fracción gel (W_g)

$$W_g = \frac{Q_i - \left(\lambda_i + \sum_{i=1}^{i=ngen} \beta_{i,1} \right)}{Q_i} \quad (3.74)$$

3.2.4. Análisis de sensibilidad y parámetros para St, VA, MMA y BA

3.2.4.1 Análisis de sensibilidad. Se llevó a cabo un análisis de sensibilidad paramétrico con el fin de obtener un mayor conocimiento sobre la influencia que tienen las constantes cinéticas en el proceso de polimerización, en la formación de gel y en la distribución de pesos moleculares. Para realizar el análisis, las constantes cinéticas se agruparon en tres parámetros:

$$\tau = \frac{k_{td} Y_0 + k_{fm} [M] + k_{fs} [S]}{k_p [M]} \quad (3.75)$$

$$\beta = \frac{k_{tc} Y_0}{k_p [M]} \quad (3.76)$$

$$\varepsilon = \frac{k_{fp}}{k_p [M]} \quad (3.77)$$

τ (ec.3.75) tiene mucha influencia en la longitud de cadena, ya que las constantes cinéticas que lo integran, terminación por desproporción, transferencia de cadena al monómero y al solvente, propician la generación de cadenas cortas. β (ec. 3.76) también influye en la longitud de cadena, pero a diferencia de τ , ésta genera de polímero muerto de mayor longitud, ya que se forma por la unión de dos cadenas radicáticas en crecimiento. ϵ (ec. 3.77) por su parte, determinará la formación de polímero ramificado ya que depende de la constante de transferencia de cadena al polímero, la cual genera puntos de ramificación o entrecruzamiento sobre una cadena de polímero muerto. El valor de cada parámetro se varió en un rango diferente; β entre 1×10^{-8} y 1×10^{-2} ; y ϵ entre 1×10^{-8} a 1×10^0 . En la tabla 3.6 se presenta el caso con los parámetros que se utilizarán como base, mientras que en las tablas 3.7 a 3.9 se presentan los valores de las constantes cinéticas que conforman a los tres parámetros anteriormente mencionados. Tanto el caso base como los del análisis de sensibilidad se hicieron para un reactor por lotes isotérmico en solución. Es importante mencionar que las constantes cinéticas que integran el caso base no corresponden a ningún monómero, se trata de un caso hipotético en el que bajo esas condiciones se presenta la formación de gel en una homopolimerización.

Tabla 3.6. Caso base

<p>Parámetros (usados por Teymour y Campbell [29])</p> <p>$\tau_0 = 1 \times 10^{-4}$ $\beta_0 = 1 \times 10^{-5}$ $\epsilon_0 = 1 \times 10^{-3}$</p>
<p>Concentraciones</p> <p>$[I] = 1 \times 10^{-2}$ (mol L⁻¹) $[M] = 1$ (mol L⁻¹) $[S] = 10.1954$ (mol L⁻¹)</p>
<p>Constantes cinéticas</p> <p>$k_d = 1.3225 \times 10^{-7}$ (s⁻¹) $k_{tc} = 2 \times 10^7$ (L mol⁻¹ s⁻¹) $k_{td} = 0$ (L mol⁻¹ s⁻¹) $k_p = 2.3 \times 10^4$ (L mol⁻¹ s⁻¹) $k_{rm} = 1$ (L mol⁻¹ s⁻¹) $k_{rs} = 0.1275084842$ (L mol⁻¹ s⁻¹) $k_{rp} = 23$ (L mol⁻¹ s⁻¹)</p>

Tabla 3.7. Análisis de sensibilidad para τ

τ	
Variación de k_{fm} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Valores de τ
1	1x10 ⁻⁴
21.7	1x10 ⁻³
228.7	1x10 ⁻²
2298.7	1x10 ⁻¹

Tabla 3.8. Análisis de sensibilidad para β

β	
Variación de k_{tc} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Valores de β
2x10 ⁴	1x10 ⁻⁸
2x10 ⁵	1x10 ⁻⁷
2x10 ⁶	1x10 ⁻⁶
2x10 ⁷	1x10 ⁻⁵
2x10 ⁸	1x10 ⁻⁴
2x10 ⁹	1x10 ⁻³
2x10 ¹⁰	1x10 ⁻²

Tabla 3.9. Análisis de sensibilidad para ϵ

ϵ	
Variación de k_{fp} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	Valores de ϵ
0.023	1x10 ⁻⁶
0.23	1x10 ⁻⁵
2.3	1x10 ⁻⁴
23	1x10 ⁻³
230	1x10 ⁻²
2300	1x10 ⁻¹
23000	1x10 ⁰

3.2.4.1 Parámetros para St, VA, MMA y BA. El mecanismo de reacción descrito anteriormente se aplicó a la simulación de la polimerización en un reactor por lotes isotérmico en solución, de los siguientes monómeros: estireno (St), acrilato de butilo (BA), acetato de vinilo (VA), metacrilato de metilo (MMA) y acrilonitrilo (AN). Las temperaturas utilizadas para la polimerización de los monómeros anteriores dependieron de la disponibilidad de las constantes cinéticas en la literatura. Es importante mencionar que para los siguientes monómeros: VA, MMA y BA, los valores de k_{tc} y k_{td} se obtuvieron a partir de porcentajes propuestos de la k_t (obtenida de la literatura), con base en las características físicas y químicas de cada monómero. De este modo, los porcentajes de terminación por combinación y desproporción van desde un 10% hasta un 90%.

Por otra parte, se evaluó la influencia de la temperatura, de la k_{ip} (en los casos en que se contaba con varios valores) y del tipo de iniciador utilizado (AIBN y BPO), en la aparición del punto de gel y en la evolución de la distribución de pesos moleculares. La evaluación de los dos últimos parámetros se hizo para una misma temperatura. En las **tablas 3.9 a 3.13** se muestran los valores de las constantes cinéticas que se usaron.

Tabla 3.9. Constantes cinéticas para estireno

Estireno (St)				
Mecanismo	Variable	Valor	T (°C)	Ref
Iniciación. (descomposición del Iniciador)	$k_{d(BPO)}$ (s ⁻¹)	2.604008532x10 ⁻⁶	60	205
		2.239294029x10 ⁻³	120	1205
		9.26x10 ⁻³		11
	$k_{d(AIBN)}$ (s ⁻¹)	9.677453719x10 ⁻⁸	60	205
		1.20167034x10 ⁻²	120	
Primera propagación	k_{ic} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	340.8536713	60	206
		2x10 ³	120	10
Propagación	k_p (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	340.8536713	60	206
		2x10 ³	120	10
Transferencia de cadena al disolvente	$k_{ts(\text{benzeno})} = C_S k_p$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	7.83963444x10 ⁻⁴ 6.544390489x10 ⁻²	60	207
		No se usó disolvente	120	—
Transferencia de cadena al monómero	$k_{tm} = C_M k_p$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	2.385975699x10 ⁻³ 2.045122028x10 ⁻² 4.669695297x10 ⁻²	60	207
		0.28	120	10
Transferencia de cadena al polímero	$k_{tp} = C_P k_p$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0.1056646381 0.5658170944	60	207
		0.36	120	
Terminación	k_t (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1.076524381x10 ⁸	60	208
		1x10 ⁷	120	10
Terminación por combinación	k_{tc} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1.076524381x10 ⁸	60	208,209,2
		1x10 ⁷	120	10,206
Terminación por desproporción	k_{td} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0	60	208,209,2
		0	120	10,209,2
Dimerización de Mayo (formación del dímero)	k_{dim} (irreversible) (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	3x10 ⁻⁸	120	10
	k_1 (reversible) (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	9.620106547x10 ⁻¹⁰		43
	K_1 (reversible) (s ⁻¹)	3.953385315x10 ⁻⁷		
Iniciación térmica	k_{tp} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	5x10 ⁻⁸	120	10
Iniciación térmica de 2º y 3er orden (modelo de Hui y Hamielec)	k_{t2} (2º orden) (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	9.620106547x10 ⁻¹⁰	120	43
	k_{t3} (3er orden)(L ² mol ⁻² s ⁻¹)	1.21669225x10 ⁻¹⁰		
	k_{t2} (2º. orden) (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	3x10 ⁻⁸		Calculado a partir de las ecs. de 43
Transferencia de cadena al dímero	k_{fd} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	50	120	10

Factor de eficiencia	f	0.6 y 0.63	
----------------------	---	------------	--

Tabla 3.10. Constantes cinéticas para acetato de vinilo

Acetato de vinilo (VA)				
Mecanismo	Variable	Valor	T (°C)	Ref
Iniciación. (descomposición del iniciador)	$k_{d(BPO)}$ (s ⁻¹)	4.848948405x10 ⁻⁸	32.5	205
		2.604008532x10 ⁻⁶	60	
	$k_{d(AIBN)}$ (s ⁻¹)	1.451113756x10 ⁻⁷	32.5	205
		9.677453719x10 ⁻⁸	60	
Primera propagación	k_{ic} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1.9x10 ³	32.5	207
		1.170938145x10 ⁴	60	210
Propagación	k_p (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1.9x10 ³	32.5	207
		1.170938145x10 ⁴	60	210
Transferencia de cadena al disolvente	k_{fs} (acetato de etilo) = $C_S k_p$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0.4009	40	207
		3.044439177	60	
Transferencia de cadena al monómero	$k_{im} = C_M k_p$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0.456	25	207
		3.278626806	60	
Transferencia de cadena al polímero	$k_{ip} = C_P k_p$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	3.04	31	207
		1.405125774	60	
		2.927345363		
		9.36750516		
55.03409282				
Terminación	k_t (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	2.8x10 ⁸	32.5	207
		2.380375242x10 ⁹	60	211
Terminación por combinación	k_{tc} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1.68308x10 ⁸	32.5	207,209
		8.290846968x10 ⁸	60	209,211
Terminación por desproporción	k_{td} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1.11692x10 ⁸	32.5	207,209
		1.551290545x10 ⁹		209,211
Factor de eficiencia	f	0.6		

Tabla 3.11. Constantes cinéticas para metacrilato de metilo

Metacrilato de metilo (MMA)					
Mecanismo	Variable	Valor	T (°C)	Ref	
Iniciación. (descomposición del Iniciador)	$k_d(\text{BPO})$ (s^{-1})	$1.440270104 \times 10^{-8}$	25	205	
		$6.616393408 \times 10^{-7}$	50		
		---	60	---	
		$2.604008532 \times 10^{-6}$		205	
	$k_d(\text{AIBN})$ (s^{-1})	$4.03489523 \times 10^{-8}$	25	205	
		$2.816666667 \times 10^{-8}$	50	212	
		$2.282375043 \times 10^{-8}$		205	
		$7.563861881 \times 10^{-8}$	60	123	
		$9.677453719 \times 10^{-8}$		205	
	Primera propagación	k_{1c} ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	260	25	207
649.460024			50	213	
685.6709578			60	123	
705.6				207	
833.7685756				213	
Propagación	k_p ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	260	25	207	
		649.460024	50	213	
		685.6709578	60	123	
		705.6		207	
		833.7685756		213	
Transferencia de cadena al disolvente	$k_{ts(\text{benzene})} = C_S k_p$ ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	0	25	207	
		$2.338056086 \times 10^{-3}$	50		
		$2.742683831 \times 10^{-3}$	60		207
		2.8224×10^{-3}			
Transferencia de cadena al monómero	$k_{tm} = C_M k_p$ ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	3.9×10^{-3}	30	207	
		$6.49460024 \times 10^{-3}$	50		
		$1.234207724 \times 10^{-2}$	60		207
		1.27008×10^{-2}			
Transferencia de cadena al polímero	$k_{fp} = C_P k_p$ ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	3.9×10^{-2} 9.36	40	207	

		1.428812053x10 ⁻² 9.74190036x10 ⁻² 23.38056086 64.9460024	50	
		6.856709578x10 ⁻³ 0.1439909011 24.68415448	60	207
		7.056x10 ⁻³ 0.148176 25.4016		
Terminación	k _t (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	2.1x10 ⁷	25	207
		6.42887247x10 ⁷	50	212
		3.398793413x10 ⁷	60	123
		2.5x10 ⁷		207
Terminación por combinación	k _{tc} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1.19007x10 ⁷	25	207,209
		1.499855947x10 ⁷	50	209,212
		3.398793413x10 ⁶	60	123,209
		2.5x10 ⁶		207,209
Terminación por desproporción	k _{td} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	9.0993x10 ⁶	25	207,209
		4.929016523x10 ⁷	50	209,212
		3.058914072x10 ⁷	60	123,209
		2.25x10 ⁷		207,209
Factor de eficiencia	f	0.6		

Tabla 3.12. Constantes cinéticas para acrilato de butilo

Acrilato de butilo (BA)				
Mecanismo	Variable	Valor	T (°C)	Ref
Iniciación. (descomposición del iniciador)	$k_d(\text{BPO})$ (s ⁻¹)	$6.616393408 \times 10^{-7}$	50	205
	$k_d(\text{AIBN})$ (s ⁻¹)	$1.885714286 \times 10^{-8}$ @ [BA] = 5M $1.835714286 \times 10^{-8}$ @ [BA] = 3M $1.164285714 \times 10^{-8}$ @ [BA] = 1M	50	214
		$2.282375043 \times 10^{-8}$		205
Primera propagación	k_{1c} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	2.789565472×10^4	50	215
Propagación	k_p (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	2.789565472×10^4	50	215
Transferencia de cadena al disolvente	$k_{fs} = C_s k_p$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹) Nota: todas las demás constantes fueron calculadas en benceno, pero no hubo k_{fs} en benceno	5.02121785 (tolueno) 1.115826189 (acetato de etilo)	60	205b
Transferencia de cadena al monómero	$k_{fm} = C_M k_p$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1.558145824	50	216
Transferencia de cadena al polímero	$k_{fp} = C_p k_p$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0.2789565472 1.394782736 2.789565472 13.94782736 27.89565472	No dice	217
Terminación	k_t (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	3.281192243×10^8 @ [BA] = 5M 3.970242614×10^8 @ [BA] = 3M 8.806785336×10^8 @ [BA] = 1M	50	214
Terminación por combinación	k_{ic} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	10% $k_t = k_{ic}$ 3.281192243×10^7 @ [BA] = 5M 3.970242614×10^7 @ [BA] = 3M 8.806785336×10^7 @ [BA] = 1M 23.33% $k_t = k_{ic}$ 7.655021503×10^7 @ [BA] = 5M 9.262576018×10^7 @ [BA] = 3M 2.054623019×10^8 @ [BA] = 1M	50	209,214
Terminación por desproporción	k_{id} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	90% $k_t = k_{id}$ 2.953073019×10^8 @ [BA] = 5M 3.573218353×10^8 @ [BA] = 3M 7.926106802×10^8 @ [BA] = 1M 76.67% $k_t = k_{id}$ 2.515690093×10^8 @ [BA] = 5M 3.043985012×10^8 @ [BA] = 3M 6.752162317×10^8 @ [BA] = 1M	50	209,214
Factor de eficiencia	f	0.7		

CAPÍTULO 4

MODELADO DE LA POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA, USANDO LA TÉCNICA DE FRACCIONACIÓN NUMÉRICA.

En este capítulo se desarrolla el mecanismo de reacción para el sistema controlado de NMRP usando la NFT [29], y se sigue el mismo procedimiento que en el capítulo 3 para obtener la distribución de pesos moleculares y sus promedios. La resolución del sistema NMRP se llevó a cabo usando la subrutina LSODE [31]. Además, se modeló la homopolimerización de estireno (St) para un sistema monomolecular.

4.1. Mecanismo de reacción

En general, este mecanismo involucra las reacciones con el agente controlador, las cuales dan el carácter "controlado" o "pseudo-viviente". También incluye a las reacciones de la polimerización convencional por radicales libres y las de iniciación térmica, ambas descritas en el capítulo 3.

El agente controlador es un nitroxido (radical estable), el cual puede adicionarse al sistema como una alcoxiamina, en este caso, el nitroxido se obtiene a partir de la ruptura homolítica del enlace C-O de ésta. También es posible adicionar el nitroxido como tal el cual, al reaccionar con un radical monomérico, formará una alcoxiamina "in situ".

El factor clave de este mecanismo, es la reacción reversible entre el nitroxido (radical estable usado como agente controlador) y un radical propagante (especie activa) para formar una especie durmiente (alcoxiamina o alcoxiamina polimérica). Sin embargo, este tipo de polimerización presenta dos variantes: en la primera se requiere de un iniciador convencional (BPO, AIBN) y un nitroxido del tipo radical estable (sistema bimolecular [10,11,14,39,42]), mientras que en la segunda sólo se necesita de una alcoxiamina [10,11,15,38,39], o de una "aducto oligomérico" [40] (oligómero funcionalizado con algún nitroxido). Tales variantes fueron incluidas en este mecanismo.

Otra de las reacciones importantes con el agente controlador es la degradación de la alcoxiamina (ya sea agregada o formada "in situ"), para formar una hidroxilamina. Más adelante se analizará el efecto que ésta tiene sobre el control de la polimerización.

El mecanismo descrito anteriormente es el global; cuando se utiliza la TFN [29] se requiere, además, de los mecanismos que describen las posibles reacciones a que se someten las especies de la población de polímero lineal y de las diferentes poblaciones de polímero ramificado,

conocidas como "generaciones". Todas estas poblaciones, excepto las de polímero durmiente, estarán compuestas por especies "vivas" (macroradicales ó polímero vivo) y "muertas" (polímero muerto) (tabla 4.1). La población de polímero durmiente está compuesta por radicales poliméricos desactivados momentáneamente, pero que se pueden volver a activar; por lo tanto, no se pueden considerar como especies vivas, ni tampoco como muertas. Los mecanismos para cada población presentarán las reacciones anteriormente descritas, es decir, las reacciones con el agente controlador, las de la polimerización convencional por radicales libres y las de iniciación térmica.

En las tablas 4.2 a 4.5 se presenta el mecanismo de reacción para todas las poblaciones de polímero anteriormente mencionadas.

Tabla 4.1. Especies que integran a las diferentes poblaciones de polímero

Población	Macroradicales (polímero vivo)	Polímero muerto	Polímero durmiente
Lineal	$R_{0,r}$	L_r	---
Primera generación ramificada	$R_{1,r}$	$B_{1,r}$	---
i-ésima generación ramificada	$R_{i,r}$	$B_{i,r}$	---
Global	R_r	P_r	---
Lineal durmiente	---	---	L_rNO
Primera generación ramificada durmiente	---	---	$B_{1,r}NO$
i-ésima generación ramificada durmiente	---	---	$B_{i,r}NO$
Global durmiente	---	---	P_rNO

Tabla 4.2. Mecanismo de polimerización global para NMRP

Convencional	
Proceso	Reacción
Iniciación (sólo para sistema bimolecular)	$I \xrightarrow{k_d} 2R^*$
Primera propagación	$R^* + M \xrightarrow{k_{ic}} R_1^*$
Propagación	$R_r^* + M \xrightarrow{k_p} R_{r+1}^* \quad r \geq 2$
Transferencia de cadena al solvente	$R_r^* + S \xrightarrow{k_{fs}} P_r + S^* \quad r \geq 2$
	$S^* + M \xrightarrow{k_{pp}} R_1^*$
Transferencia de cadena al monómero	$R_r^* + M \xrightarrow{k_{fm}} P_r + R_1^* \quad r \geq 2$
Transferencia de cadena al polímero	$R_r^* + P_s \xrightarrow{k_{fp}} P_r + R_s^* \quad r \geq 2$
Terminación por combinación	$R_r^* + R_s^* \xrightarrow{k_{ic}} P_{r+s} \quad r \geq 2$
Terminación por desproporción	$R_r^* + R_s^* \xrightarrow{k_{id}} P_r + P_s \quad r \geq 2$
Iniciación térmica	
Proceso	Reacción
Formación del dímero	$M + M \xrightarrow{k_{dim}} D \quad \text{o bien,}$
	$M + M \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} D$
Formación del radical dimérico	$D + M \xrightarrow{k_{ip}} D_{rd}^* + M_{rd}^*$
Primera propagación del radical dimérico	$D_{rd}^* + M \xrightarrow{k_p} R_1^*$
Primera propagación del radical monomérico	$M_{rd}^* + M \xrightarrow{k_p} R_1^*$
Transferencia de cadena al dímero	$R_r^* + D \xrightarrow{k_{fd}} P_r + R_1^*$

del radical polimérico	
Reacciones generadas por la interacción con el nitróxido	
Proceso	Reacción
Generación de grupos nitróxidos (sistema monomolecular)	$ALKNO \xrightleftharpoons[k_{des1}]{k_{ac1}} M_{rd}^{\bullet} + NO^{\bullet}$
Formación de la alcoxiamina "in situ" (sistema bimolecular)	$M_{rd}^{\bullet} + NO^{\bullet} \xrightleftharpoons[k_{ac}]{k_{des}} MNO$
Activación/desactivación de los radicales poliméricos	$R_r^{\bullet} + NO^{\bullet} \xrightleftharpoons[k_{ac}]{k_{des}} P_rNO$
Degradación de la alcoxiamina (sistema monomolecular)	$ALKNO \xrightarrow{k_{deg}} M + HNO$
Degradación de la alcoxiamina formada "in situ" (sistema bimolecular)	$MNO \xrightarrow{k_{deg}} M + HNO$

Tabla 4.3. Mecanismo de polimerización de la generación lineal para NMRP

Convencional	
Proceso	Reacción
Primera propagación (sólo para sistema bimolecular)	$R^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{ic}} R_{0,1}^{\bullet}$
Propagación	$R_{0,r}^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} R_{0,r+1}^{\bullet} \quad r \geq 2$
Transferencia de cadena al solvente	$R_{0,r}^{\bullet} + S \xrightarrow{k_{ts}} L_r + S^{\bullet} \quad r \geq 2$
	$S^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{pp}} R_{0,1}^{\bullet}$
Transferencia de cadena al monómero	$R_{0,r}^{\bullet} + M \xrightarrow{k_{fm}} L_r + R_{0,1}^{\bullet} \quad r \geq 2$
Transferencia de cadena al polímero	$R_{0,r}^{\bullet} + P_s \xrightarrow{k_{fp}} L_r + R_s^{\bullet} \quad r \geq 2$

	$R_s^* + L_r \xrightarrow{k_{fp}} P_s + R_{1,r}^*$	
Terminación por combinación	$R_{0,r}^* + R_s^* \xrightarrow{k_{tc}} P_{r+s}$	$r \geq 2$
Terminación por desproporción	$R_{0,r}^* + R_s^* \xrightarrow{k_{td}} L_r + P_s$	$r \geq 2$
Iniciación térmica		
Proceso	Reacción	
Primera propagación del radical dimérico	$D_{rd}^* + M \xrightarrow{k_p} R_{0,1}^*$	
Primera propagación del radical monomérico	$M_{rd}^* + M \xrightarrow{k_p} R_{0,1}^*$	
Transferencia de cadena al dímero del radical polimérico	$R_{0,r}^* + D \xrightarrow{k_{fd}} L_r + R_{0,r}^*$	
Reacciones generadas por la interacción con el nitróxido		
Proceso	Reacción	
Activación/desactivación de los radicales poliméricos	$R_{0,r}^* + NO^* \xrightleftharpoons[k_{ac}]{k_{das}} L_rNO$	

Tabla 4.4. Mecanismo de polimerización de la 1ª. Generación ramificada para NMRP

Convencional		
Proceso	Reacción	
Propagación	$R_{1,r}^* + M \xrightarrow{k_p} R_{1,r+1}^*$	
Transferencia de cadena al solvente	$R_{1,r}^* + S \xrightarrow{k_{ts}} B_{1,r} + S^*$	
Transferencia de cadena al monómero	$R_{1,r}^* + M \xrightarrow{k_{fm}} B_{1,r} + R_1^*$	
Transferencia de cadena al polímero	$R_{1,r}^* + P_s \xrightarrow{k_{fp}} B_{1,r} + R_s^*$	
	$R_s^* + L_r \xrightarrow{k_{fp}} P_s + R_{1,r}^*$	

Terminación por combinación	$R_{1,r}^* + R_s^* \xrightarrow{k_{tc}} B_{1,r+s} + B_{i,r+s}$
Terminación por desproporción	$R_{1,r}^* + R_s^* \xrightarrow{k_{td}} B_{1,r} + P_s$
Iniciación térmica	
Proceso	Reacción
Transferencia de cadena al dímero del radical polimérico	$R_{1,r}^* + D \xrightarrow{k_{td}} B_{1,r} + R_1^*$
Reacciones generadas por la interacción con el nitróxido	
Proceso	Reacción
Activación/desactivación del radical polimérico	$R_{1,r}^* + NO^* \xrightleftharpoons[k_{ac}]{k_{das}} B_{1,r}NO$

Tabla 4.5. Mecanismo de polimerización de la i-ésima generación ramificada para NMRP.

Convencional	
Proceso	Reacción
Propagación	$R_{i,r}^* + M \xrightarrow{k_p} R_{i,r+1}^*$
Transferencia de cadena al solvente	$R_{i,r}^* + S \xrightarrow{k_{fs}} B_{i,r} + S^*$
Transferencia de cadena al monómero	$R_{i,r}^* + M \xrightarrow{k_{fm}} B_{i,r} + R_1^*$
Transferencia de cadena al polímero	$R_{i,r}^* + P_s \xrightarrow{k_{fp}} B_{i,r} + R_s^*$
Terminación por combinación	$R_{i,r}^* + R_s^* \xrightarrow{k_{tc}} B_{i,r+s}$ $R_{i,s}^* + R_{i,r-s}^* \xrightarrow{k_{tc}} B_{i,r}$ $R_{i-1,s}^* + R_{i-1,r-s}^* \xrightarrow{k_{tc}} B_{i,r}$
Terminación por desproporción	$R_{i,r}^* + R_s^* \xrightarrow{k_{td}} B_{i,r} + P_s$

Iniciación térmica	
Proceso	Reacción
Transferencia de cadena al dímero del radical polimérico	$R_{i,r}^{\bullet} + D \xrightarrow{k_{fd}} B_{i,r} + R_1^{\bullet}$
Reacciones generadas por la interacción con el nítróxido	
Proceso	Reacción
Activación/desactivación del radical polimérico	$R_{i,r}^{\bullet} + NO^{\bullet} \xrightleftharpoons[k_{ac}]{k_{des}} B_{i,r}NO$

4.2. Modelo matemático.

4.2.1. Ecuaciones de balance de masa (Cinética).

Con base en el mecanismo anteriormente descrito se plantean los balances de masa para cada especie. Primero se presentan las ecuaciones de rapidez de las especies pequeñas y luego las ecuaciones para las especies poliméricas. Además de las especies pequeñas mencionadas en el capítulo 2 (iniciador (I), monómero (M), disolvente (S), dímero (D), radical dimérico (D_{rd}^{\bullet}), radical monomérico (M_{rd}^{\bullet}) y el radical proveniente del iniciador (R^{\bullet})), se agregan al mecanismo las especies involucradas con el agente controlador: nítróxido (NO^{\bullet}), alcoxiamnia (ALKNO), alcoxiamina formada "in situ" (MNO) e hidroxilamina (HNO). Del mismo modo, a las especies poliméricas mencionadas en el capítulo 3 (polímero vivo global (R_r^{\bullet}), polímero muerto global (P_r), polímero vivo lineal ($R_{0,r}^{\bullet}$), polímero muerto lineal (L_r), polímero vivo de la primera generación ramificada ($R_{1,r}^{\bullet}$), polímero muerto de la primera generación ramificada ($B_{1,r}$), polímero vivo de la i-ésima generación ramificada ($R_{i,r}^{\bullet}$) y polímero muerto de la i-ésima generación ramificada ($B_{i,r}$)), se incorporan las especies correspondientes a la población de polímero durmiente: polímero durmiente global (P_rNO), polímero durmiente lineal (L_rNO), polímero durmiente de la primera generación ramificada ($B_{1,r}NO$) y polímero durmiente de la i-ésima generación ramificada ($B_{i,r}NO$).

En todos los balances para las especies pequeñas se especifican los términos correspondientes a los sistemas monomolecular y bimolecular. Las **ecuaciones 4.1 y 4.3** sólo se usan en el sistema bimolecular. Las **ecs. 4.4 a 4.8** son balances de masa para el monómero considerando diferentes condiciones. La **ec. 4.4** considera la formación del dímero irreversible, la **ec. 4.5** es una simplificación de la **ec. 4.4**, la cual se consigue al usar el modelo cinético de Hui y Hamielec [43] con iniciación de segundo orden con respecto al monómero. En este último caso, la aplicación del modelo de Hui y Hamielec [43], con iniciación de tercer orden con respecto al

monómero, a la **ec. 4.4**, produce una ecuación en la que no es posible despejar el término de la iniciación, por lo que se omitió. La **ec. 4.6** considera la formación del dímero reversible, y las **ecs 4.7 y 4.8** son una simplificación de ésta, las cuales se obtienen aplicando el modelo Hui y Hamielec [43] con iniciación de segundo y tercer orden, respectivamente. Las **ecs. 4.9 y 4.10** se refieren a la formación del dímero; la primera considera el caso irreversible y la segunda el reversible. La **ec. 4.11** (radical dimérico) no será necesaria cuando se utilice el modelo cinético de Hui y Hamielec [43], ya que al hacer esto, el término D_{rd} no vuelve a aparecer, eliminándose así una incógnita. En el caso de la **ec. 4.12**, el primer término también se eliminará cuando se use el modelo antes mencionado, ya que proviene de una reacción que no es necesaria cuando se usa éste. Las **ecs. 4.14 y 4.15**, son para la alcoxiamina agregada y para la alcoxiamina formada "in situ". La **ec. 4.14** será para el sistema monomolecular, mientras que la **ec. 4.15** para el bimolecular.

Los balances para especies poliméricas están representados por las **ecs. 4.17 a 4.28**. En cada una de estas ecuaciones se señalan los términos correspondientes a la interacción del nitróxido con las especies poliméricas, a la iniciación convencional y a la térmica. En el caso de la última, se especifican los términos que serían sustituidos si se decide usar algunos de los modelos de Hui y Hamielec [43].

Todos los balances están en términos de concentraciones y se desprecian las contracciones volumétricas, por lo que el volumen será constante, sin embargo, se decidió dejarlo indicado en las ecuaciones para que queden en una forma general. La consideración que se está haciendo es con el fin de no complicar más la solución del problema, aunque sabemos que deberíamos incluirlas.

4.2.1.1. Balance de especies pequeñas

$$\frac{1}{V} \frac{d([I]V)}{dt} = -k_d [I] \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([S]V)}{dt} = -k_{fs} [S] Y_0 \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([R^*]V)}{dt} = 2fk_d [I] - k_{tc} [M][R^*] \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([M]V)}{dt} = \underbrace{-k_{dim}[M]^2 - k_p[D_{rd}^*][M] - k_p[M_{rd}^*][M] - k_{ip}[D][M]}_{\text{iniciación térmica}} \quad (4.4)$$

$$- (k_p Y_0 + k_{fm} Y_0)[M] + \underbrace{k_{deg}[ALKNO]}_{\text{monomolecular}} + \underbrace{k_{deg}[MNO] - k_{ic}[M][R^*]}_{\text{iniciación convencional bimolecular}}$$

Si $-k_p[D_{rd}^*][M] - k_p[M_{rd}^*][M] = -2k_{i2}[M]^2$ entonces

$$\frac{1}{V} \frac{d([M]V)}{dt} = \underbrace{-k_{dim}[M]^2 - 2k_{i2}[M]^2 - k_{ip}[D][M]}_{\text{iniciación térmica}} \quad (4.5)$$

$$- (k_p Y_0 + k_{fm} Y_0)[M] + \underbrace{k_{deg}[ALKNO]}_{\text{monomolecular}} + \underbrace{k_{deg}[MNO] - k_{ic}[M][R^*]}_{\text{iniciación convencional bimolecular}}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([M]V)}{dt} = \underbrace{-k_1[M]^2 + k_{-1}[D] - k_p[D_{rd}^*][M] - k_p[M_{rd}^*][M] - k_{ip}[D][M]}_{\text{iniciación térmica}} \quad (4.6)$$

$$- (k_p Y_0 + k_{fm} Y_0)[M] + \underbrace{k_{deg}[ALKNO]}_{\text{monomolecular}} + \underbrace{k_{deg}[MNO] - k_{ic}[M][R^*]}_{\text{iniciación convencional bimolecular}}$$

Si $-k_p[D_{rd}^*][M] - k_p[M_{rd}^*][M] = -2k_{i3}[M]^2$ entonces

$$\frac{1}{V} \frac{d([M]V)}{dt} = \underbrace{-k_1[M]^2 + k_{-1}[D] - 2k_{i3}[M]^2 - k_{ip}[D][M]}_{\text{iniciación térmica}} \quad (4.7)$$

$$- (k_p Y_0 + k_{fm} Y_0)[M] + \underbrace{k_{deg}[ALKNO]}_{\text{monomolecular}} + \underbrace{k_{deg}[MNO] - k_{ic}[M][R^*]}_{\text{iniciación convencional bimolecular}}$$

Si $-k_p[D_{rd}^*][M] - k_p[M_{rd}^*][M] = -2k_{i4}[M]^3$ entonces

$$\frac{1}{V} \frac{d([M]V)}{dt} = \underbrace{-k_1[M]^2 + k_{-1}[D] - 2k_{i4}[M]^3 - k_{ip}[D][M]}_{\text{iniciación térmica}} \quad (4.8)$$

$$- (k_p Y_0 + k_{fm} Y_0)[M] + \underbrace{k_{deg}[ALKNO]}_{\text{monomolecular}} + \underbrace{k_{deg}[MNO] - k_{ic}[M][R^*]}_{\text{iniciación convencional bimolecular}}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([D]V)}{dt} = k_{\text{dim}} [M]^2 - (k_{ip} [M] + k_{jd} Y_0) [D] \quad (4.9)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([D]V)}{dt} = k_1 [M]^2 - k_{-1} [D] - (k_{ip} [M] + k_{jd} Y_0) [D] \quad (4.10)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([D_{rd}^{\bullet}]V)}{dt} = k_{ip} [D][M] - k_p [M][D_{rd}^{\bullet}] \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d([M_{rd}^{\bullet}]V)}{dt} = & k_{ip} [D][M] - k_p [M_{rd}^{\bullet}][M] + \underbrace{k_{ac1} [ALKNO] - k_{des1} [M_{rd}^{\bullet}][NO^{\bullet}]}_{\text{monomolecular}} \\ & + \underbrace{k_{ac} [MNO] - k_{des} [M_{rd}^{\bullet}][NO^{\bullet}]}_{\text{bimolecular}} \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d([NO^{\bullet}]V)}{dt} = & \underbrace{k_{ac1} [ALKNO] - k_{des1} [M_{rd}^{\bullet}][NO^{\bullet}]}_{\text{monomolecular}} + \underbrace{k_{ac} [MNO] - k_{des} [M_{rd}^{\bullet}][NO^{\bullet}]}_{\text{bimolecular}} \\ & + \underbrace{k_{ac} ZNO_0 - k_{des} [NO^{\bullet}]Y_0}_{\text{NMRI}^*} \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([ALKNO]V)}{dt} = -k_{ac1} [ALKNO] + k_{des1} [M_{rd}^{\bullet}][NO^{\bullet}] - k_{deg} [ALKNO] \quad (4.14)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([MNO]V)}{dt} = -k_{ac} [MNO] + k_{des} [M_{rd}^{\bullet}][NO^{\bullet}] - k_{deg} [MNO] \quad (4.15)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([HNO]V)}{dt} = \underbrace{k_{deg} [ALKNO]}_{\text{monomolecular}} + \underbrace{k_{deg} [MNO]}_{\text{bimolecular}} \quad (4.16)$$

4.2.1.2. Balance de especies poliméricas

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d([R_r^*]V)}{dt} = & k_p [M] ([R_{r-1}^*]_{r \geq 2} - [R_r^*]) - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{rp}Q_1) [R_r^*] \\ & - (k_{ic}Y_0 + k_{td}Y_0) [R_r^*] + \delta (k_{fs}[S] + k_{fm}[M]) Y_0 + k_{fp}Y_0 r [P_r] \\ & + \underbrace{\delta (k_{ic}[M][R^*])}_{\text{iniciación convencional}} + \underbrace{\delta (k_p [D_{rd}^*][M] + k_p [M_{rd}^*][M])}_{\substack{k_u M^2 \text{ ó } k_w M^3 \text{ ó } k_u M^2 \\ \text{iniciación térmica}}} - k_{fd} [D][R_r^*] \\ & + \underbrace{\delta (k_{fd}[D]Y_0)}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}} - \underbrace{k_{des} [NO^*][R_r^*] + k_{ac} [P_r NO]}_{\text{NMRP}} \\ & \delta = 1 \quad \text{para} \quad r = 1 \quad \text{y} \quad \delta = 0 \quad \text{para} \quad r > 1 \end{aligned} \quad (4.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d([P_r]V)}{dt} = & (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{td}Y_0) [R_r^*] - k_{fp}Y_0 r [P_r] \\ & + \frac{1}{2} k_{ic} \sum_{s=1}^{s=r-1} [R_s^*][R_{r-s}^*] + \underbrace{k_{fd} [D][R_r^*]}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}} \end{aligned} \quad (4.18)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([P_r NO]V)}{dt} = \underbrace{k_{des} [NO^*][R_r^*] - k_{ac} [P_r NO]}_{\text{NMRP}} \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d([R_{0,r}^*]V)}{dt} = & k_p [M] ([R_{0,r-1}^*]_{r \geq 2} - [R_{0,r}^*]) - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{rp}Q_1) [R_{0,r}^*] \\ & - (k_{ic}Y_0 + k_{td}Y_0) [R_{0,r}^*] + \delta (k_{fs}[S] + k_{fm}[M]) Y_0 + \underbrace{\delta (k_{ic}[M][R^*])}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{convencional}}} \\ & + \underbrace{\delta (k_p [D_{rd}^*][M] + k_p [M_{rd}^*][M])}_{\substack{k_u M^2 \text{ ó } k_w M^3 \text{ ó } k_u M^2 \\ \text{iniciación térmica}}} k_p [D_{rd}^*] - k_{fd} [D][R_{0,r}^*] \\ & + \underbrace{\delta (k_{fd}Y_0 [D])}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}} - \underbrace{k_{des} [NO^*][R_{0,r}^*] + k_{ac} [L_r NO]}_{\text{NMRP}} \\ & \delta = 1 \quad \text{para} \quad r = 1 \quad \text{y} \quad \delta = 0 \quad \text{para} \quad r > 1 \end{aligned} \quad (4.20)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([L_r]V)}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{td}Y_0)[R_{0,r}^*] + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{s=1}^{s=r-1} [R_{0,s}^*][R_{0,r-s}^*] \quad (4.21)$$

$$- k_{fp}Y_0r[L_r] + \underbrace{k_{fd}[D][R_{0,r}^*]}_{\text{iniciación térmica}}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([L_r NO]V)}{dt} = \underbrace{k_{dex}[NO^*][R_{0,r}^*]}_{\text{NMRP}} - k_{ac}[L_r NO] \quad (4.22)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([R_{1,r}^*]V)}{dt} = k_p[M]([R_{1,r}^*]_{r \geq 2} - [R_{1,r}^*]) - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{td}Y_0 + k_{id}Y_0)[R_{1,r}^*] \quad (4.23)$$

$$+ k_{fp}Y_0(r[L_r] + r[B_{1,r}]) - \underbrace{k_{fd}[D][R_{1,r}^*]}_{\text{iniciación térmica}} - \underbrace{k_{dex}[NO^*][R_{1,r}^*] + k_{ac}[B_{1,r} NO]}_{\text{NMRP}}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([B_{1,r}]V)}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{td}Y_0)[R_{1,r}^*] + k_{tc} \sum_{s=1}^{s=r-1} [R_{1,s}^*][R_{0,r-s}^*] \quad (4.24)$$

$$- k_{fp}Y_0r[B_{1,r}] + \underbrace{k_{fd}[D][R_{1,r}^*]}_{\text{iniciación térmica}}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([B_{1,r} NO]V)}{dt} = \underbrace{k_{dex}[NO^*][R_{1,r}^*]}_{\text{NMRP}} - k_{ac}[B_{1,r} NO] \quad (4.25)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([R_{i,r}^*]V)}{dt} = k_p[M]([R_{i,r-1}^*]_{r \geq 2} - [R_{i,r}^*]) - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{td}Y_0 + k_{id}Y_0)[R_{i,r}^*] \quad (4.26)$$

$$+ k_{fp}Y_0r[B_{i,r}] - \underbrace{k_{fd}[D][R_{i,r}^*]}_{\text{iniciación térmica}} - \underbrace{k_{dex}[NO^*][R_{i,r}^*] + k_{ac}[B_{i,r} NO]}_{\text{NMRP}}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([B_{i,r}]V)}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{td}Y_0)[R_{i,r}^*] - k_{fp}Y_0r[B_{i,r}] \quad (4.27)$$

$$+ k_{tc} \sum_{s=1}^{s=r-1} [R_{i,s}^*] \left(\sum_{j=0}^{j=i-1} [R_{j,r-s}^*] \right) + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{s=1}^{s=r-1} [R_{i-1,s}^*][R_{i-1,r-s}^*] + \underbrace{k_{fd}[D][R_{i,r}^*]}_{\text{iniciación térmica}}$$

$$\frac{1}{V} \frac{d([B_{i,r}NO]V)}{dt} = \underbrace{k_{dex}[NO^*][R_{i,r}^*]}_{NMRI} - k_{oc}B_{i,r}NO \quad (4.28)$$

4.2.2. Aplicación del método de momentos.

Con el propósito de obtener la distribución completa de pesos moleculares y sus promedios, se aplica el método de momentos a las **ecs. 4.17 a 4.28**. A continuación se definen los momentos para las poblaciones de polímero: vivo global (**ec. 4.29**), muerto global (**ec. 4.30**), vivo ramificado (lineal y desde la primera hasta la *i*-ésima generación (**ec. 4.31**)), muerto lineal (**ec. 4.32**), muerto ramificado (desde la primera hasta la *i*-ésima generación (**ec. 4.33**)), polímero durmiente global (**ec. 4.34**), polímero durmiente lineal (**ec. 4.36**) y polímero durmiente ramificado (desde la primera hasta la *i*-ésima generación (**ec. 4.37**)). Para cada especie se obtendrán los momentos cero, uno y dos. En general, el momento cero indica la concentración global [123], el momento uno es la cantidad de monómero convertido a polímero [123], y el segundo momento es proporcional a la varianza de la distribución.

$$Y_i = \sum_{r=1}^{r=\infty} r^i [R_r^*] \quad (4.29)$$

$$Q_i = \sum_{r=1}^{r=\infty} r^i [P_r] \quad (4.30)$$

$$\rho_{j,i} = \sum_{r=1}^{r=\infty} r^i [R_{j,r}^*] \quad (4.31)$$

$$\lambda_i = \sum_{r=1}^{r=\infty} r^i [L_r] \quad (4.32)$$

$$\beta_{j,i} = \sum_{r=1}^{r=\infty} r^i [B_{j,r}] \quad (4.33)$$

$$ZNO_i = \sum_{r=1}^{r=\infty} r^i [P_rNO] \quad (4.34)$$

$$\lambda NO_i = \sum_{r=1}^{r=\infty} r^i [L_rNO] \quad (4.35)$$

$$\beta NO_{j,i} = \sum_{r=1}^{r=\infty} r^i [B_{j,r}NO] \quad (4.36)$$

Es importante mencionar que el segundo momento global se calcula a partir de la suma ponderada de las generaciones (ver sección 4.2.3).

En el caso de las especies poliméricas vivas (ecs. 4.17, 4.20, 4.23 y 4.26) se aplica la suposición de estado estacionario (SSH) y de este modo sus ecuaciones (ODE's) de rapidez se convierten en ecuaciones algebraicas (ecs. 4.40 a 4.43 ,4.53 a 4.55, 4.66 a 4.68 y 4.78 a 4.80).

A continuación se presentan las ecuaciones de momentos para todas las poblaciones de polímero

4.2.2.1. Momentos para Polímero Global

a) Momentos para Polímero Vivo Global

$$\frac{dY_0}{dt} = -(k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)Y_0 + \underbrace{k_{ic}[M][R^*]}_{\text{iniciación convencional}} + \underbrace{k_p[D_{rd}^*[M] + k_p[M_{rd}^*[M]]]}_{\substack{k_{ia}M^2 \text{ ó } k_{it}M^3 \text{ ó } k_{i2}M^2 \\ \text{iniciación térmica}}} \quad (4.37)$$

$$- \underbrace{k_{dex}[NO^*]Y_0 + k_{ac}ZNO_0}_{NMRP}$$

$$\frac{dY_1}{dt} = k_p[M]Y_0 - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1)Y_1 - (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)Y_1 \quad (4.38)$$

$$+ (k_{fs}[S] + k_{fm}[M])Y_0 + k_{fp}Y_0Q_2 + \underbrace{k_{ic}[M][R^*]}_{\text{iniciación convencional}}$$

$$+ \underbrace{k_p[D_{rd}^*[M] + k_p[M_{rd}^*[M]]]}_{\substack{k_{ia}M^2 \text{ ó } k_{it}M^3 \text{ ó } k_{i2}M^2 \\ \text{iniciación térmica}}} - k_{fd}[D]Y_1 + k_{fd}[D]Y_0$$

$$- \underbrace{k_{dex}[NO^*]Y_1 + k_{ac}ZNO_1}_{NMRP}$$

$$\frac{dY_2}{dt} = k_p[M](2Y_1 + Y_0) - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1)Y_2 - (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)Y_2 \quad (4.39)$$

$$+ (k_{fs}[S] + k_{fm}[M])Y_0 + k_{fp}Y_0Q_3 - \underbrace{k_{ic}[M][R^*]}_{\text{iniciación convencional}}$$

$$+ \underbrace{k_p[D_{rd}^*[M] + k_p[M_{rd}^*[M]]]}_{\substack{k_{ia}M^2 \text{ ó } k_{it}M^3 \text{ ó } k_{i2}M^2 \\ \text{iniciación térmica}}} - k_{fd}[D]Y_2 + k_{fd}[D]Y_0$$

$$- \underbrace{k_{dex}[NO^*]Y_2 + k_{ac}ZNO_2}_{NMRP}$$

$$Y_0 = \left[\frac{\overbrace{k_{ic} [M][R^*]}^{\text{iniciación convencional}} + \overbrace{k_p [D_{rd}^*][M] + k_p [M^*_{rd}][M]}^{\text{iniciación térmica}}}{k_{ic} + k_{id}} \right]^{1/2} \quad (4.40)$$

$$\left[\frac{\overbrace{-k_{acl} [ALKNO] + k_{devl} [M^*_{rd}][NO^*]}^{\text{descomposición de la alcaxia mixta}}}{k_{ic} + k_{id}} \right]^{1/2}$$

$$Y_0 = \left[\frac{\overbrace{k_{ic} [M][R^*]}^{\text{iniciación convencional}} + \overbrace{k_p [D_{rd}^*][M] + k_p [M^*_{rd}][M]}^{\text{iniciación térmica}}}{k_{ic} + k_{id}} \right]^{1/2} \quad (4.41)$$

$$Y_1 = \frac{k_p [M]Y_0 + (\overbrace{k_{fs} [S] + k_{fm} [M]}^{\text{iniciación térmica}})Y_0 + k_{fp} Y_0 Q_2 + \overbrace{k_{ic} [M][R^*]}^{\text{iniciación convencional}}}{k_{fs} [S] + k_{fm} [M] + k_{fp} Q_1 + k_{ic} Y_0 + k_{id} Y_0 + k_{fd} [D] + k_{des} [NO^*]} \quad (4.42)$$

$$\frac{\overbrace{k_{u1} M^2 \quad \dot{\circ} \quad k_{u1} M^1 \quad \dot{\circ} \quad k_{u2} M^2}^{\text{iniciación térmica}} + k_p [D_{rd}^*][M] + k_p [M^*_{rd}][M] + k_{fd} [D]Y_0 + k_{ac} ZNO_1}{k_{fs} [S] + k_{fm} [M] + k_{fp} Q_1 + k_{ic} Y_0 + k_{id} Y_0 + k_{fd} [D] + k_{des} [NO^*]}$$

$$Y_2 = \frac{k_p [M](2Y_1 + Y_0) + (\overbrace{k_{fs} [S] + k_{fm} [M]}^{\text{iniciación térmica}})Y_0 + k_{fp} Y_0 Q_3 + \overbrace{k_{ic} [M][R^*]}^{\text{iniciación convencional}}}{k_{fs} [S] + k_{fm} [M] + k_{fp} Q_1 + k_{ic} Y_0 + k_{id} Y_0 + k_{fd} [D] + k_{des} [NO^*]} \quad (4.43)$$

$$\frac{\overbrace{k_{u1} M^2 \quad \dot{\circ} \quad k_{u1} M^1 \quad \dot{\circ} \quad k_{u2} M^2}^{\text{iniciación térmica}} + k_p [D_{rd}^*][M] + k_p [M^*_{rd}][M] + k_{fd} [D]Y_0 + k_{ac} ZNO_2}{k_{fs} [S] + k_{fm} [M] + k_{fp} Q_1 + k_{ic} Y_0 + k_{id} Y_0 + k_{fd} [D] + k_{des} [NO^*]}$$

b) Momentos para Polímero Muerto Global

$$\frac{dQ_0}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{id}Y_0)Y_0 - k_{fp}Y_0Q_1 + \frac{1}{2}k_{ic}Y_0^2 + \underbrace{k_{fd}[D]Y_0}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}} \quad (4.44)$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{id}Y_0)Y_1 - k_{fp}Y_0Q_2 + k_{ic}Y_1Y_0 + \underbrace{k_{fd}[D]Y_1}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}} \quad (4.45)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{id}Y_0)Y_2 - k_{fp}Y_0Q_3 + k_{ic}(Y_0Y_2 + Y_1^2) + \underbrace{k_{fd}[D]Y_2}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}} \quad (4.46)$$

c) Momentos para Polímero Durmiente Global

$$\frac{dZNO_0}{dt} = \underbrace{k_{dex}[NO^*]Y_0}_{NMRP} - k_{ac}ZNO_0 \quad (4.47)$$

$$\frac{dZNO_1}{dt} = \underbrace{k_{dex}[NO^*]Y_1}_{NMRP} - k_{ac}ZNO_1 \quad (4.48)$$

$$\frac{dZNO_2}{dt} = \underbrace{k_{dex}[NO^*]Y_2}_{NMRP} - k_{ac}ZNO_2 \quad (4.49)$$

4.2.2.2. Momentos para Polímero Lineal

a) Momentos para Polímero Vivo Lineal

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{0,0}}{dt} = & -(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1)\rho_{0,0} - (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)\rho_{0,0} + (k_{fs}[S] + k_{fm}[M])Y_0 \\ & + \underbrace{k_{ic}[M][R^*]}_{\text{iniciación convencional}} + \underbrace{k_p[D_{rd}^*][M] + k_p[M_{rd}^*][M]}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{t\u00e9rmica}}} - k_{fd}[D]\rho_{0,0} + k_{fd}Y_0[D] \\ & - \underbrace{k_{dex}[NO^*]\rho_{0,0}}_{\text{NMRP}} + k_{ac}\lambda NO_0 \end{aligned} \quad (4.50)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{0,1}}{dt} = & k_p[M]\rho_{0,0} - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1)\rho_{0,1} - (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)\rho_{0,1} \\ & + (k_{fs}[S] + k_{fm}[M])Y_0 + \underbrace{k_{ic}[M][R^*]}_{\text{iniciaci\u00f3n convencional}} \\ & + \underbrace{k_p[D_{rd}^*][M] + k_p[M_{rd}^*][M]}_{\substack{\text{iniciaci\u00f3n} \\ \text{t\u00e9rmica}}} - k_{fd}[D]\rho_{0,1} + k_{fd}Y_0[D] \\ & - \underbrace{k_{dex}[NO^*]\rho_{0,1}}_{\text{NMRP}} + k_{ac}\lambda NO_1 \end{aligned} \quad (4.51)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_{0,2}}{dt} = & k_p[M](2\rho_{0,1} + \rho_{0,0}) - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1)\rho_{0,2} \\ & - (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)\rho_{0,2} + (k_{fs}[S] + k_{fm}[M])Y_0 + \underbrace{k_{ic}[M][R^*]}_{\text{iniciaci\u00f3n convencional}} \\ & + \underbrace{k_p[D_{rd}^*][M] + k_p[M_{rd}^*][M]}_{\substack{\text{iniciaci\u00f3n} \\ \text{t\u00e9rmica}}} - k_{fd}[D]\rho_{0,2} + k_{fd}Y_0[D] \\ & - \underbrace{k_{dex}[NO^*]\rho_{0,2}}_{\text{NMRP}} + k_{ac}\lambda NO_2 \end{aligned} \quad (4.52)$$

$$\rho_{0,0} = \frac{\overbrace{(k_{\beta}[S] + k_{fm}[M])Y_0}^{\text{iniciación convencional}} + \overbrace{k_{ic}[M][R^*]}^{\text{iniciación térmica}} + \overbrace{k_p[D_{rd}^*[M] + k_p[M_{rd}^*[M] + k_{fd}Y_0][D]}^{\text{iniciación térmica}} + \overbrace{k_{des}[NO^*]}^{\text{NMRP}}}{(k_{\beta}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1) + (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0) + \underbrace{k_{fd}[D]}_{\text{iniciación térmica}} + \underbrace{k_{des}[NO^*]}_{\text{NMRP}}}} \quad (4.53)$$

$$+ \frac{\overbrace{k_{ac}\lambda NO_0}^{\text{NMRP}}}{(k_{\beta}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1) + (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0) + \underbrace{k_{fd}[D]}_{\text{iniciación térmica}} + \underbrace{k_{des}[NO^*]}_{\text{NMRP}}}}$$

$$\rho_{0,1} = \frac{k_p[M]\rho_{0,0} + \overbrace{(k_{\beta}[S] + k_{fm}[M])Y_0}^{\text{iniciación convencional}} + \overbrace{k_{ic}[M][R^*]}^{\text{iniciación térmica}}}{(k_{\beta}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1) + (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0) + \underbrace{k_{fd}[D]}_{\text{iniciación térmica}} + \underbrace{k_{des}[NO^*]}_{\text{NMRP}}} \quad (4.54)$$

$$+ \frac{\overbrace{k_p[D_{rd}^*[M] + k_p[M_{rd}^*[M] + k_{fd}Y_0][D]}^{\text{iniciación térmica}} + \overbrace{k_{ac}\lambda NO_1}^{\text{NMRP}}}{(k_{\beta}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1) + (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0) + \underbrace{k_{fd}[D]}_{\text{iniciación térmica}} + \underbrace{k_{des}[NO^*]}_{\text{NMRP}}}}$$

$$\rho_{0,2} = \frac{k_p[M](2\rho_{0,1} + \rho_{0,0}) + \overbrace{(k_{\beta}[S] + k_{fm}[M])Y_0}^{\text{iniciación convencional}} + \overbrace{k_{ic}[M][R^*]}^{\text{iniciación térmica}}}{(k_{\beta}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1) + (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0) + \underbrace{k_{fd}[D]}_{\text{iniciación térmica}} + \underbrace{k_{des}[NO^*]}_{\text{NMRP}}} \quad (4.55)$$

$$+ \frac{\overbrace{k_p[D_{rd}^*[M] + k_p[M_{rd}^*[M] + k_{fd}Y_0][D]}^{\text{iniciación térmica}} + \overbrace{k_{ac}\lambda NO_2}^{\text{NMRP}}}{(k_{\beta}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1) + (k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0) + \underbrace{k_{fd}[D]}_{\text{iniciación térmica}} + \underbrace{k_{des}[NO^*]}_{\text{NMRP}}}}$$

b) Momentos para Polímero Muerto Lineal

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{fd}Y_0)\rho_{0,0} + \frac{1}{2}k_{ic}\rho_{0,0}^2 - k_{fp}Y_0\lambda_1 + \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{0,0}}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}} \quad (4.56)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{fd}Y_0)\rho_{0,1} + k_{ic}\rho_{0,0}\rho_{0,1} - k_{fp}Y_0\lambda_2 + \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{0,1}}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}} \quad (4.57)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{fd}Y_0)\rho_{0,2} + k_{ic}(\rho_{0,0}\rho_{0,2} + \rho_{0,1}^2) - k_{fp}Y_0\lambda_3 + \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{0,2}}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}} \quad (4.58)$$

c) Momentos para Polímero Durmiente Lineal

$$\frac{d\lambda NO_0}{dt} = \underbrace{k_{dex}[NO^*]\rho_{0,0}}_{NMRI^*} - k_{ac}\lambda NO_0 \quad (4.59)$$

$$\frac{d\lambda NO_1}{dt} = \underbrace{k_{dex}[NO^*]\rho_{0,1}}_{NMRI^*} - k_{ac}\lambda NO_1 \quad (4.60)$$

$$\frac{d\lambda NO_2}{dt} = \underbrace{k_{dex}[NO^*]\rho_{0,2}}_{NMRI^*} - k_{ac}\lambda NO_2 \quad (4.61)$$

4.2.2.3. Momentos para Polímero Ramificado de la Primera Generación

a) Momentos para Polímero Vivo Ramificado de la Primera Generación.

$$\frac{d\rho_{1,0}}{dt} = -(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{tc}Y_0 + k_{td}Y_0)\rho_{1,0} + k_{fp}Y_0(\lambda_1 + \beta_{1,1}) \quad (4.62)$$

$$\underbrace{-k_{fd}[D]\rho_{1,0}}_{\text{iniciación}} \underbrace{-k_{dex}[NO^*]\rho_{1,0} + k_{oc}\beta NO_{1,0}}_{\text{t\u00e9rmica NMRP}}$$

$$\frac{d\rho_{1,1}}{dt} = k_p[M]\rho_{1,0} - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{tc}Y_0 + k_{td}Y_0)\rho_{1,1} + k_{fp}Y_0(\lambda_2 + \beta_{1,2}) \quad (4.63)$$

$$\underbrace{-k_{fd}[D]\rho_{1,1}}_{\text{iniciaci\u00f3n}} \underbrace{-k_{dex}[NO^*]\rho_{1,1} + k_{oc}\beta NO_{1,1}}_{\text{t\u00e9rmica NMRP}}$$

$$\frac{d\rho_{1,2}}{dt} = k_p[M](2\rho_{1,1} + \rho_{1,0}) - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{tc}Y_0 + k_{td}Y_0)\rho_{1,2} \quad (4.64)$$

$$+ k_{fp}Y_0(\lambda_3 + \beta_{1,3}) \underbrace{-k_{fd}[D]\rho_{1,2} - k_{dex}[NO^*]\rho_{1,2} + k_{oc}\beta NO_{1,2}}_{\text{iniciaci\u00f3n t\u00e9rmica NMRP}}$$

$$\rho_{1,0} = \frac{k_{fp} Y_0 (\lambda_1 + \beta_{1,1}) + \overbrace{k_{ac} \beta NO_{1,0}}^{NMRP}}{(k_{fs} [S] + k_{fm} [M] + k_{fp} Q_1 + k_{ic} Y_0 + k_{id} Y_0) + \underbrace{k_{fd} [D]}_{\text{iniciación}} + \underbrace{k_{dex} [NO^*]}_{NMRP}} \quad (4.65)$$

$$\rho_{1,1} = \frac{k_p [M] \rho_{1,0} + k_{fp} Y_0 (\lambda_2 + \beta_{1,2}) + \overbrace{k_{ac} \beta NO_{1,1}}^{NMRP}}{(k_{fs} [S] + k_{fm} [M] + k_{fp} Q_1 + k_{ic} Y_0 + k_{id} Y_0) + \underbrace{k_{fd} [D]}_{\text{iniciación}} + \underbrace{k_{dex} [NO^*]}_{NMRP}} \quad (4.66)$$

$$\rho_{1,2} = \frac{k_p [M] (2\rho_{1,1} + \rho_{1,0}) + k_{fp} Y_0 (\lambda_3 + \beta_{1,3}) + \overbrace{k_{ac} \beta NO_{1,2}}^{NMRP}}{(k_{fs} [S] + k_{fm} [M] + k_{fp} Q_1 + k_{ic} Y_0 + k_{id} Y_0) + \underbrace{k_{fd} [D]}_{\text{iniciación}} + \underbrace{k_{dex} [NO^*]}_{NMRP}} \quad (4.67)$$

b) Momentos para Polímero Muerto Ramificado de la Primera Generación.

$$\frac{d\beta_{1,0}}{dt} = (k_{fs} [S] + k_{fm} [M] + k_{fp} Q_1 + k_{id} Y_0) \rho_{1,0} + k_{ic} (\rho_{1,0} \rho_{0,0}) - k_{fp} Y_0 \beta_{1,1} + \underbrace{k_{fd} [D] \rho_{1,0}}_{\text{iniciación} \quad \text{térmica}} \quad (4.68)$$

$$\frac{d\beta_{1,1}}{dt} = (k_{fs} [S] + k_{fm} [M] + k_{fp} Q_1 + k_{id} Y_0) \rho_{1,1} + k_{ic} (\rho_{1,0} \rho_{0,1} + \rho_{1,1} \rho_{0,0}) - k_{fp} Y_0 \beta_{1,2} + \underbrace{k_{fd} [D] \rho_{1,1}}_{\text{iniciación} \quad \text{térmica}} \quad (4.69)$$

$$\frac{d\beta_{1,2}}{dt} = (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{td}Y_0)\rho_{1,2} + k_{ic}(\rho_{1,0}\rho_{0,2} + 2\rho_{1,1}\rho_{0,1} + \rho_{1,2}\rho_{0,0}) - k_{fp}Y_0\beta_{1,3} + \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{1,2}}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}} \quad (4.70)$$

c) Momentos para Polímero Dormiente Ramificado de la Primera Generación.

$$\frac{d\beta NO_{1,0}}{dt} = \underbrace{k_{des}[NO^*]\rho_{1,0} - k_{ae}\beta NO_{1,0}}_{NMRP} \quad (4.71)$$

$$\frac{d\beta NO_{1,1}}{dt} = \underbrace{k_{des}[NO^*]\rho_{1,1} - k_{ae}\beta NO_{1,1}}_{NMRP} \quad (4.72)$$

$$\frac{d\beta NO_{1,2}}{dt} = \underbrace{k_{des}[NO^*]\rho_{1,2} - k_{ae}\beta NO_{1,2}}_{NMRP} \quad (4.73)$$

4.2.2.4. Momentos para Polímero Ramificado de la i-ésima Generación

a) Momentos para Polímero Vivo Ramificado de la i-ésima Generación.

$$\frac{d\rho_{i,0}}{dt} = -(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{tc}Y_0 + k_{td}Y_0)\rho_{i,0} + k_{fp}Y_0\beta_{i,1} - \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{i,0}}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}} - \underbrace{k_{des}[NO^*]\rho_{i,0} + k_{ae}\beta NO_{i,0}}_{NMRP} \quad (4.74)$$

$$\frac{d\rho_{i,1}}{dt} = k_p[M]\rho_{i,0} - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)\rho_{i,1} + k_{fp}Y_0\beta_{i,2} - \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{i,1}}_{\text{iniciación térmica}} - \underbrace{k_{dex}[NO^*]\rho_{i,1} + k_{ac}\beta NO_{i,1}}_{NMRP} \quad (4.75)$$

$$\frac{d\rho_{i,2}}{dt} = k_p[M](2\rho_{i,1} + \rho_{i,0}) - (k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0)\rho_{i,2} + k_{fp}Y_0\beta_{i,3} - \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{i,2}}_{\text{iniciación térmica}} - \underbrace{k_{dex}[NO^*]\rho_{i,2} + k_{ac}\beta NO_{i,2}}_{NMRP} \quad (4.76)$$

$$\rho_{i,0} = \frac{k_{fp}Y_0\beta_{i,1} + \overbrace{k_{ac}\beta NO_{i,0}}^{NMRP}}{(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0) + \underbrace{k_{fd}[D]}_{\text{iniciación térmica}} + \underbrace{k_{dex}[NO^*]}_{NMRP}} \quad (4.77)$$

$$\rho_{i,1} = \frac{k_p M \rho_{i,0} + k_{fp}Y_0\beta_{i,2} + \overbrace{k_{ac}\beta NO_{i,1}}^{NMRP}}{(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0) + \underbrace{k_{fd}[D]}_{\text{iniciación térmica}} + \underbrace{k_{dex}[NO^*]}_{NMRP}} \quad (4.78)$$

$$\rho_{i,2} = \frac{k_p[M](2\rho_{i,1} + \rho_{i,0}) + k_{fp}Y_0\beta_{i,3} + \overbrace{k_{ac}\beta NO_{i,2}}^{NMRP}}{(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{ic}Y_0 + k_{id}Y_0) + \underbrace{k_{fd}[D]}_{\text{iniciación térmica}} + \underbrace{k_{dex}[NO^*]}_{NMRP}} \quad (4.79)$$

b) Momentos para Polímero Muerto Ramificado de la i-ésima Generación.

$$\frac{d\beta_{i,0}}{dt} = \left(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{td}Y_0 \right) \rho_{i,0} - k_{fp}Y_0\beta_{i,1} + k_{tc} \left[\rho_{i,0} \sum_{j=0}^{j=i-1} \rho_{j,0} \right] \quad (4.80)$$

$$+ \frac{1}{2} k_{tc} \rho_{i-1,0}^2 + \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{i,0}}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}}$$

$$\frac{d\beta_{i,1}}{dt} = \left(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{td}Y_0 \right) \rho_{i,1} - k_{fp}Y_0\beta_{i,2} \quad (4.81)$$

$$+ k_{tc} \left[\rho_{i,0} \sum_{j=0}^{j=i-1} \rho_{j,1} + \rho_{i,1} \sum_{j=0}^{j=i-1} \rho_{j,0} \right] + k_{tc} (\rho_{i-1,0} \rho_{i-1,1}) + \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{i,1}}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}}$$

$$\frac{d\beta_{i,2}}{dt} = \left(k_{fs}[S] + k_{fm}[M] + k_{fp}Q_1 + k_{td}Y_0 \right) \rho_{i,2} - k_{fp}Y_0\beta_{i,3} \quad (4.82)$$

$$+ k_{tc} \left[\rho_{i,0} \sum_{j=0}^{j=i-1} \rho_{j,2} + 2\rho_{i,1} \sum_{j=0}^{j=i-1} \rho_{j,1} + \rho_{i,2} \sum_{j=0}^{j=i-1} \rho_{j,0} \right]$$

$$+ k_{tc} (\rho_{i-1,0} \rho_{i-1,2} + \rho_{i-1,1}^2) + \underbrace{k_{fd}[D]\rho_{i,2}}_{\substack{\text{iniciación} \\ \text{térmica}}}$$

c) Momentos para Polímero Durmiente Ramificado de la i-ésima Generación.

$$\frac{d\beta NO_{i,0}}{dt} = \underbrace{k_{des}[NO^*]\rho_{i,0}}_{NMRP} - k_{ac}\beta NO_{i,0} \quad (4.83)$$

$$\frac{d\beta NO_{i,1}}{dt} = \underbrace{k_{des}[NO^*]\rho_{i,1} - k_{oc}\beta NO_{i,1}}_{NMRP} \quad (4.84)$$

$$\frac{d\beta NO_{i,2}}{dt} = \underbrace{k_{des}[NO^*]\rho_{i,2} - k_{oc}\beta NO_{i,2}}_{NMRP} \quad (4.85)$$

La ecuación para la concentración global de radicales libres (Y_0) tiene tres contribuciones: iniciación convencional, iniciación térmica y descomposición de la alcoxiamina. De acuerdo con Bonilla [11], si la concentración inicial de alcoxiamina es muy alta, la contribución correspondiente a su descomposición es significativa y no se puede despreciar (ec. 4.40). Por el contrario, si la concentración es baja, dicha contribución es pequeña y se puede eliminar (ec. 4.41).

A diferencia del sistema convencional, la ecuación para el segundo momento global (Q_2 (ec. 4.46)) si se utilizará, ya que se requiere para calcular ZNO_2 (ec. 4.49). ZNO_2 depende de Y_2 (ec. 4.43); y éste a su vez de Q_2 . Dado que se sabe que Q_2 diverge en el punto de gelación, se estableció una condición en el programa que la evitaría si se presentara.

Como se puede observar, las ecuaciones, para λ_2 (ec. 4.58), $\rho_{1,2}$ (ecs. 4.64 y 4.67), $\beta_{1,2}$ (ec. 4.70), $\rho_{1,2}$ (ecs. 4.76 y 4.79) y $\beta_{1,2}$ (ec. 4.82) presentan un problema de cerradura; es decir, que cada uno de estos segundos momentos están en función de su correspondiente tercer momento: $\lambda_2=f(\lambda_3)$, $\rho_{1,2}=f(\rho_{1,3})$, $\beta_{1,2}=f(\beta_{1,3})$, $\rho_{1,2}=f(\rho_{1,3})$ y $\beta_{1,2}=f(\beta_{1,3})$. Para superar este problema, se seleccionó la aproximación de Sidel y Katz [30,47], la cual aproxima el tercer momento en términos de los tres primeros:

$$A_3 = 2 \frac{A_2^2}{A_1} - \frac{A_2 A_1}{A_0} \quad (4.86)$$

De la aplicación del método de momentos resultó un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE's) de primer orden acoplado (complementado) con un sistema de ecuaciones algebraicas explícitas. El sistema de ecuaciones diferenciales describe a la población de polímero muerto y durmiente, mientras que el de las algebraicas describe a la de polímero vivo. El número global de ecuaciones a resolver depende del número de generaciones. Si se considera el caso para n generaciones ramificadas, entonces el modelo consistirá de: $11+(6*(n+1))$ ODEs y

$4+(3*(n+1))$ algebraicas, resueltos usando la subrutina LSODE [31], dentro de un programa en FORTRAN.

4.2.3. Cálculo de los promedios de peso molecular (M_n , M_w) y su distribución (MWD).

El cálculo de las longitudes de cadena promedio en peso y en número tanto globales (X_w , X_n) como para cada generación (x_{w0} , x_{w1} , x_{n0} , x_{n1}) se lleva a cabo de la misma forma en que se hizo en el capítulo 3, sólo que ahora dicho cálculo cuenta con la contribución de los momentos del polímero durmiente. En cuanto al cálculo de las distribuciones de longitud de cadena para cada generación $W(i,rx)$, el procedimiento es el mismo que se usó en el sistema convencional (capítulo 3). En donde se observa variación, es en la distribución de longitud de cadena global, ya que ahora, contamos con dos distribuciones globales, una para polímero muerto ($W(i,rx)$) y otra para polímero durmiente ($W_{INO}(i,rx)$). Es importante mencionar que todas las observaciones hechas en el capítulo 3 para las distribuciones y sus promedios, también aplican para este caso.

A continuación se listan las ecuaciones con las que se hicieron los cálculos.

4.2.3.1. Longitud de cadena promedio en peso (x_{w1}) y en número (x_{n1}) para cada generación

$$x_{n0} = \frac{\lambda_1 + \rho_{0,1} + \lambda NO_1}{\lambda_0 + \rho_{0,0} + \lambda NO_0} \quad (4.87) \qquad x_{n1} = \frac{\beta_{i,1} + \rho_{i,1} + \beta NO_{i,1}}{\beta_{i,0} + \rho_{i,0} + \beta NO_{i,0}} \quad (4.88)$$

$$x_{w0} = \frac{\lambda_2 + \rho_{0,2} + \lambda NO_2}{\lambda_1 + \rho_{0,1} + \lambda NO_1} \quad (4.89) \qquad x_{w1} = \frac{\beta_{i,2} + \rho_{i,2} + \beta NO_{i,2}}{\beta_{i,1} + \rho_{i,1} + \beta NO_{i,1}} \quad (4.90)$$

4.2.3.2. Longitud de cadena promedio en peso (X_w) y en número (X_n) global

$$X_n = \frac{\rho_{0,1} + \sum_{i=1}^{i=ngen} \rho_{i,1} + \lambda_1 + \sum_{i=1}^{i=ngen} \beta_{i,1} + \lambda NO_1 + \sum_{i=1}^{i=ngen} \beta NO_{i,1}}{\rho_{0,0} + \sum_{i=1}^{i=ngen} \rho_{i,0} + \lambda_0 + \sum_{i=1}^{i=ngen} \beta_{i,0} + \lambda NO_0 + \sum_{i=1}^{i=ngen} \beta NO_{i,0}} \quad (4.91)$$

$$X_w = \frac{\rho_{0,2} + \sum_{i=1}^{i=ngen} \rho_{i,2} + \lambda_2 + \sum_{i=1}^{i=ngen} \beta_{i,2} + \lambda NO_2 + \sum_{i=1}^{i=ngen} \beta NO_{i,2}}{\rho_{0,1} + \sum_{i=1}^{i=ngen} \rho_{i,1} + \lambda_1 + \sum_{i=1}^{i=ngen} \beta_{i,1} + \lambda NO_1 + \sum_{i=1}^{i=ngen} \beta NO_{i,1}} \quad (4.92)$$

4.2.3.3. Distribución de longitud de cadena para cada generación ($W(i,rx)$) y distribución de longitud de cadena global para polímero muerto ($W_i(i,rx)$) y polímero durmiente ($W_{INO}(i,rx)$)

$$W(i,rx) = \frac{v_i (rxv_i)^{z_i} e^{-rxv_i}}{\Gamma(z_i + 1)} \quad (4.93)$$

$$z_i = \frac{1}{\left(\frac{x_{w_0} + x_{w_i} - 1}{x_{r_0} + x_{r_i}} \right)} \quad (4.94)$$

$$v_i = \frac{z_i + 1}{x_{w_0} + x_{w_i}} \quad (4.95)$$

$$W_i(i,rx) = \sum_{i=1}^{i=ngen} W(i,rx) \frac{\lambda_1 + \beta_{i,1}}{Q_1} \quad (4.96)$$

$$W_{INO}(i,rx) = \sum_{i=1}^{i=ngen} W(i,rx) \frac{\lambda NO_1 + \beta NO_{i,1}}{ZNO_1} \quad (4.97)$$

4.2.4. Aplicación del modelo para la polimerización controlada de estireno.

El mecanismo de reacción descrito anteriormente se aplicará a la simulación de la polimerización de estireno (St) controlada por nitróxidos, a 120°C (isotérmico), en masa, en un reactor por lotes, asumiendo un sistema monomolecular con formación reversible del dímero, y usando el modelo de Hui y Hamielec [43], con iniciación de segundo orden con respecto al monómero. En las **tablas 4.6 y 4.7** se presentan las constantes cinéticas y las concentraciones que se usarán como base.

Tabla 4.6. Caso base

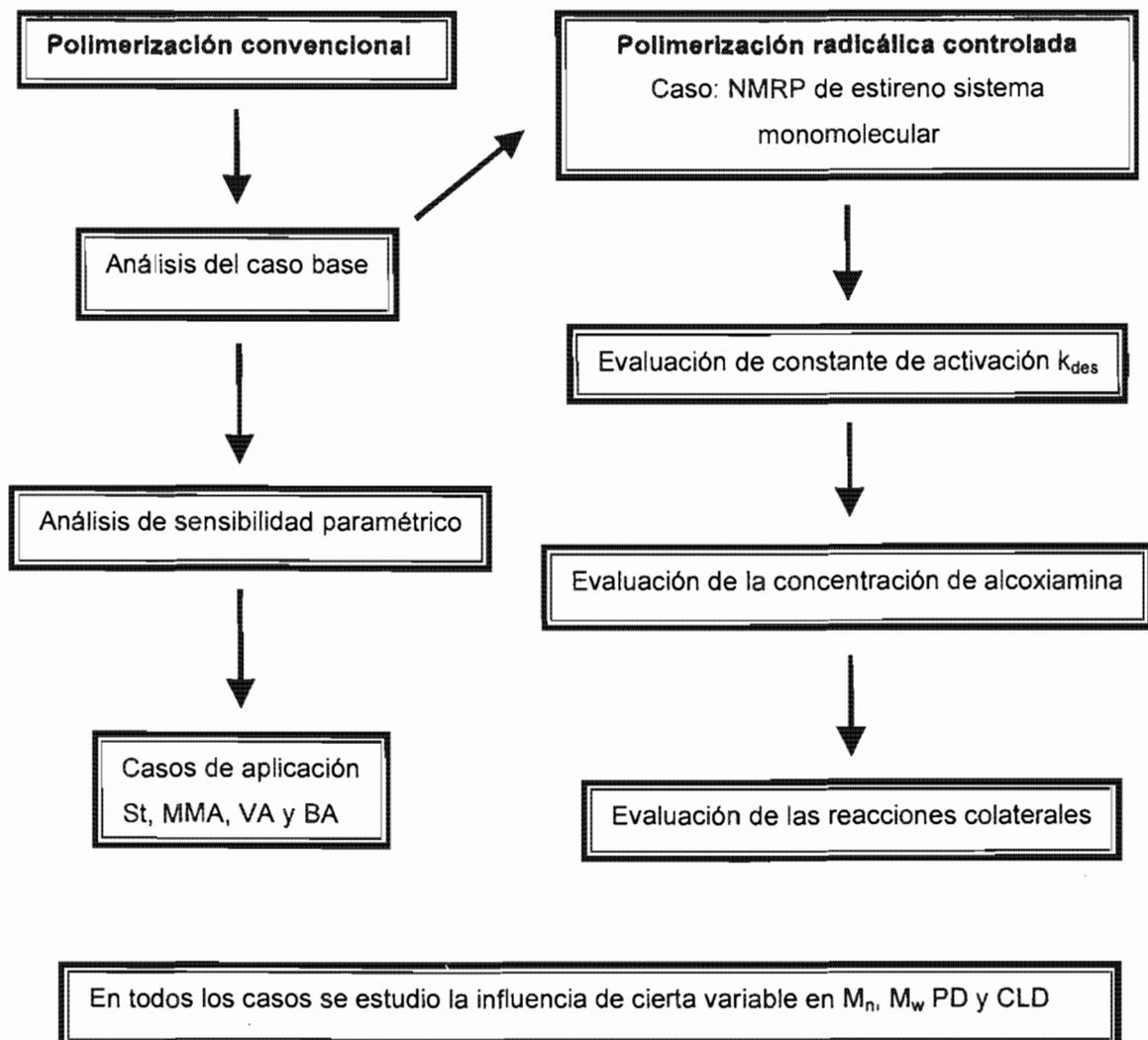
Concentraciones	
[M]	8.7 (mol L ⁻¹)
[ALKNO]	1.2x10 ⁻² (mol L ⁻¹)

Tabla 4.7. Constantes cinéticas para la polimerización de estireno

Estireno (St) (T=120°C)			
Mecanismo	Variable	Valor	Ref
Propagación	k_p (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	2x10 ³	10
Transferencia de cadena al monómero	$k_{tm} = C_M k_p$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0.28	10
Transferencia de cadena al polímero	$k_{tp} = C_p k_p$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0.36	207
Terminación	k_t (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1x10 ⁷	10
Terminación por combinación	k_{tc} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1x10 ⁷	10,209
Terminación por desproporción	k_{td} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0	10,209,2
Dimerización de Mayo (formación del dímero)	k_1 (reversible) (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	9.620106547x10 ⁻¹⁰	43
	k_{-1} (reversible) (s ⁻¹)	3.953385315x10 ⁻⁷	
Iniciación térmica de 2º y 3er orden (modelo de Hui y Hamielec)	k_{its} (2º orden) (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	9.620106547x10 ⁻¹⁰	43
Transferencia de cadena al dímero	k_{td} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	50	10
Activación/desactivación de los radicales poliméricos	k_{ac} (s ⁻¹)	1x10 ⁻³	10
	k_{des} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	8x10 ⁷	
Activación/desactivación de la alcoxiamina	k_{ac1} (s ⁻¹)	1x10 ³	10
	k_{des1} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	8x10 ⁷	
Degradación de la alcoxiamina	k_{deg} (s ⁻¹)	3x10 ⁻⁵	10

CAPÍTULO 5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Este capítulo consta de dos secciones. La primera corresponde a la polimerización por radicales libres convencional, mientras que en la segunda a la polimerización controlada por nitroxidos (NMRP). Las variables evaluadas en cada caso son diferentes, por lo que a continuación se presenta un diagrama con la descripción de los estudios realizados en cada una de las partes, de cualquier forma.



5.1. Polimerización por radicales libres convencional (no controlado)

En esta sección se llevó a cabo un análisis de sensibilidad usando los parámetros τ , β y ε (descritos en el capítulo 3) y se aplicó la técnica (TFN) a varios monómeros (estireno, acetato de vinilo, metacrilato de metilo y acrilato de butilo).

Para realizar el análisis de sensibilidad era necesario escoger un "caso base", por lo que primero se evaluaron ciertas variables del modelo matemático resultante (conjuntos de condiciones iniciales y tolerancias). A continuación se muestran los resultados obtenidos.

5.1.1. Evaluación de variables del modelo matemático.

Se evaluó un gran número de conjuntos de condiciones iniciales (valores iniciales de los momentos que estrictamente debían ser igual a cero, en su mayoría), y se observó que la convergencia del programa dependía en gran medida de éstas. De hecho sólo dos conjuntos de los evaluados dieron buenos resultados. Finalmente, para el caso base se eligió el valor de 1×10^{-10} para el polímero muerto lineal, mientras que para las ecuaciones de polímero muerto total se usó 0.0. Como se puede observar, el sistema de ecuaciones resultante tiene problemas de inicialización porque es muy sensible al conjunto de condiciones iniciales elegidas.

En cuanto al conjunto de constantes cinéticas y concentraciones iniciales, Teymour y Campbell [29] reportan que se puede emplear cualquier conjunto de éstas, siempre y cuando se cumpla con las siguientes condiciones: $\tau_0 = 1 \times 10^{-4}$, $\beta_0 = 1 \times 10^{-5}$ y $\varepsilon_0 = 1 \times 10^{-3}$. En este caso también se probó un gran número de éstos, encontrándose nuevamente que la convergencia del programa dependía del conjunto elegido. En la **tabla 5.1** se presentan las constantes cinéticas y las concentraciones iniciales que se usarán en el caso base.

Cuando se evaluó el efecto que tenía variar el valor de las tolerancias absoluta (atol) y relativa (rtol), resultó que al aumentar la tolerancia aumentaba el tiempo de resolución del programa y en ocasiones un programa que antes convergía ya no lo hacía, lo cual podía suceder desde conversiones muy bajas (10% o menos) hasta altas conversiones (80 o 90%). También se observó que la interrupción del programa podía darse tanto con una tolerancia grande, como con una pequeña. En este caso se escogió el mismo valor para ambas tolerancias: 1×10^{-8} .

De este modo, el número de generaciones o ecuaciones que el modelo puede resolver depende de la combinación de las variables que acabamos de mencionar, las cuales pueden hacer que para un mismo caso se pueda resolver para 10 generaciones, pero no para 7, o para 3, o para 5.

Tabla 5.1 Variables usadas en el caso base

Variable	Valor
[M ₀]	1.0 (mol L ⁻¹)
[I ₀]	1x10 ⁻² (mol L ⁻¹)
[S ₀]	10.1954 (mol L ⁻¹)
k _d	1.3225x10 ⁻⁷ (s ⁻¹)
k _{tc}	2x10 ⁷ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
k _{td}	0.0 (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
k _p	2.3x10 ⁴ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
k _{rp}	23.0 (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
k _{fm}	1.0 (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
k _{fs}	0.127808 (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
atol	1x10 ⁻⁸
rtol	1x10 ⁻⁸
Número de generaciones	10

5.1.2. Análisis del caso base.

Influencia del número de generaciones en la longitud de cadena promedio en número (X_n): La tendencia general de X_n para todas las generaciones es que disminuye a lo largo de la simulación, pero a partir del punto de gelación la disminución se vuelve más rápida (**Figura 5.1**). Esto se debe a que X_n es sensible a la concentración de cadenas pequeñas, las cuales van desapareciendo al formar especies más grandes (polímero o de generaciones más altas) que se incorporarán al gel.

Estos resultados coinciden con los de Teymour y Campbell [29], en cuanto a tendencia y a valor se refiere.

Las curvas para cada generación se enciman por completo (excepto en la parte cercana al punto de gelación, lo cual se explica), lo que demuestra que el número de generaciones no influye en X_n. Dicho comportamiento concuerda con el hecho de que independientemente del número de generaciones empleadas, al aumentar la conversión, el tamaño de la moléculas de polímero aumenta y por lo tanto las cadenas pequeñas van desapareciendo.

A medida que aumenta el número de generaciones se aprecia mejor la aparición de un pequeño máximo a la conversión en que aparece el punto de gelación (**Figura 5.1**). Este máximo se hizo evidente a partir de la generación 7. Con el fin de saber si esto se debía a problemas numéricos, se disminuyeron las tolerancias a 1×10^{-9} , pero sucedió lo mismo. En los resultados de Teymour y Campbell [29] no se observa este comportamiento, aunque ellos grafican en una misma figura a X_n y X_w , lo que modifica la escala y probablemente por eso no se perciba. Quizá la aparición del máximo en el punto de gel se deba a que en el momento de la transición sol/gel se consumen las especies más grandes, quedando únicamente en el sol las más pequeñas, aumentando en la concentración de éstas. Lo anterior se reflejaría en la curva de X_n como un máximo, pero como las reacciones de transferencia al polímero y de terminación por combinación continúan, la concentración de estas especies vuelve a disminuir.

Influencia del número de generaciones en la longitud de cadena promedio en peso (X_w): Para cualquier generación X_w aumenta hasta el punto de gelación, en donde se presenta un máximo, y después disminuye (**Figura 5.2**) como resultado de la desaparición de las moléculas de polímero más grandes (polímero de las generaciones más altas), por la incorporación de éstas al gel. El valor del máximo aumenta a medida que aumenta el número de generaciones. Esto se debe a que cada nueva generación permite la formación de moléculas de polímero más grandes mediante la terminación por combinación de dos moléculas de polímero de la misma generación.

Las tendencias en estos resultados coinciden con los de Teymour y Campbell [29]; sin embargo, tanto el valor del máximo, como el tiempo y la conversión en que aparece el punto de gelación difieren un poco. En este trabajo el punto de gelación se da a los 73 minutos, con una conversión del 68.60% y con un máximo en X_w de 1.30×10^9 , mientras que en artículo de Teymour y Campbell [29], el punto de gelación aparece poco después de los 87 minutos, con una conversión ligeramente mayor al 70% y con un máximo en X_w menor a 1×10^8 . Ello puede deberse al conjunto de condiciones iniciales y constantes cinéticas elegidas.

Influencia del número de generaciones en el índice de polidispersidad (PD): Para cualquier generación PD aumenta hasta el punto de gelación en donde se presenta un máximo (el cual va de 38.60 (para 3 generaciones) hasta 1.59×10^5 (para 10 generaciones)), y después disminuye (**Figura 5.3**). Como ya se sabe, la polidispersidad es una medida de la "uniformidad" del sistema en cuanto a tamaño de las cadenas de polímero se refiere, la cual se calcula mediante la relación X_w/X_n . Esta relación va aumentando hasta llegar a un máximo (punto de gelación) como resultado del aumento en X_w y la disminución en X_n . Después de esto X_w/X_n disminuye porque tanto X_w como X_n también disminuyen. En este tipo de sistemas es común observar una "divergencia" en la polidispersidad cuando aparece el punto de gelación [29].

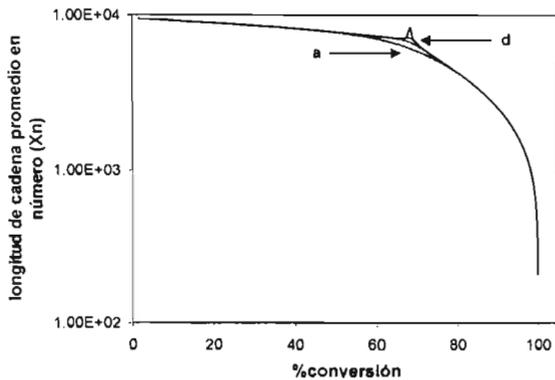


Figura 5.1. Evolución de la longitud de cadena promedio en número usando diferentes generaciones. ngen= (a) 3, (b) 5, (c) 7 y (d) 10

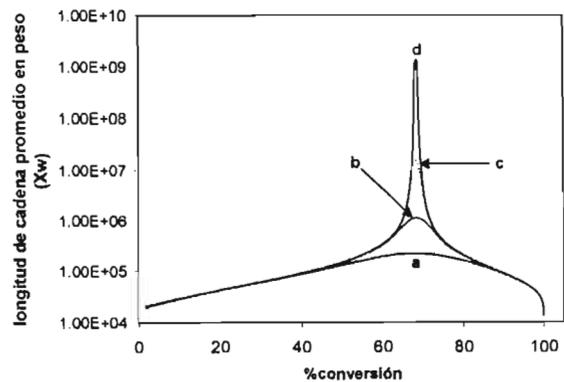


Figura 5.2. Evolución de la longitud de cadena promedio en peso usando diferentes generaciones. ngen= (a) 3, (b) 5, (c) 7 y (d) 10

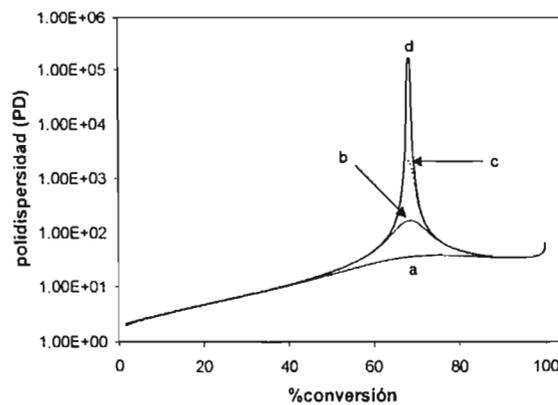


Figura 5.3. Evolución de la polidispersidad usando diferentes generaciones. ngen= (a) 3, (b) 5, (c) 7 y (d) 10

Distribución de longitud de cadena (CLD) global y para cada generación, para 10 generaciones y 70 minutos: Como se puede observar en la Figura 5.4, la distribución presenta dos "picos", o bien un "pico" y un "hombro". El "pico" está formado por la contribución de la generación lineal (polímero muerto lineal), mientras que el "hombro" o segundo pico, lo integran las generaciones ramificadas (diferentes poblaciones de polímero muerto ramificado). Cada generación aporta un "hombro", los cuales irán apareciendo hacia mayores longitudes de cadena y por consiguiente la distribución se irá haciendo más ancha. Las tendencias en estos resultados coinciden con los de Teymour y Campbell [29]; sin embargo, no es posible comparar los valores porque el tiempo elegido para presentar las distribuciones es diferente. En este trabajo se eligió 70 minutos mientras que en artículo 87 minutos, ambos son tiempos cercanos a la aparición del punto de gelación.

CLD global para 10 generaciones a 6 diferentes tiempos de reacción: Al aumentar el tiempo, el pico de la distribución (representado por la generación lineal) se mueve hacia las longitudes de cadena más pequeñas (Figura 5.5), a pesar de que X_w esté aumentando hasta el

punto de gelaación. De acuerdo con Teymour y Campbell [29], este efecto se conoce como el "efecto del reactor por lotes" y es el resultado de la disminución en la rapidez de polimerización cuando el monómero se ha terminado.

A los 10 minutos no se observa la aparición del "hombro" en la distribución porque a ese tiempo la mayor parte del polímero es lineal, pero ya para el 40% de conversión éste se aprecia perfectamente, lo cual indica que a bajas conversiones las diferentes poblaciones de polímero muerto ramificado ya están presentes (Figura 5.5). Nuevamente, las tendencias en estos resultados coinciden con los de Teymour y Campbell [29].

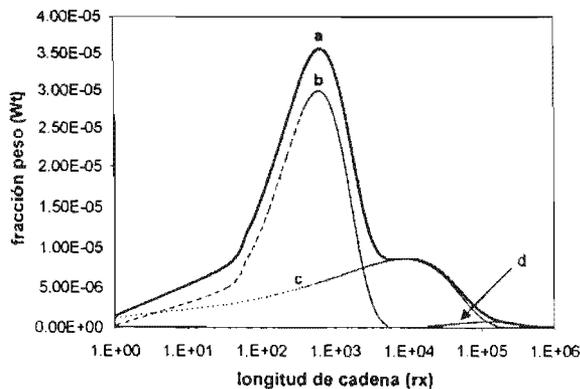


Figura 5.4. Distribuciones de longitud de cadena de polímero en el sol a $t=70$ min (poco antes del punto de gel): (a) total, (b) para la generación lineal, (c) para la 1ª generación ramificada y (d) para la 2ª generación ramificada.

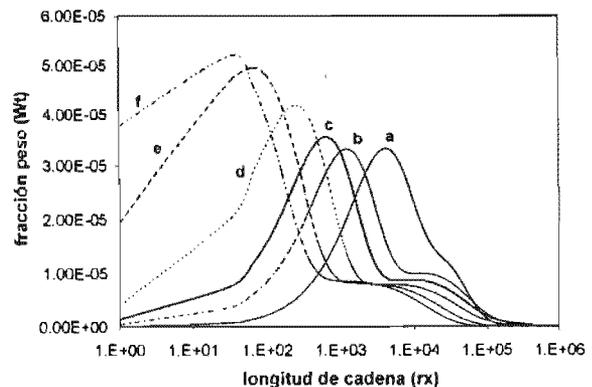


Figura 5.5. Distribuciones totales de longitud de cadena de polímero en el sol a diferentes tiempos: (a) 10 min, (b) 40 min, (c) 70 min, (d) 140 min, (e) 300 min y (f) 500 min

A medida que aumentamos el tiempo, la ordenada al origen de las distribuciones va aumentando (Figura 5.5), esto probablemente se deba a que las generaciones superiores se forman a partir de las inferiores y por lo tanto su concentración inicial no es cero como en el caso de las generaciones menores.

5.1.3. Análisis de sensibilidad paramétrico.

5.1.3.1. τ

Los parámetros τ, β, ϵ , dependen de ciertas concentraciones y constantes. τ tiene mucha influencia en la longitud de cadena promedio en número y en peso, así como en la distribución, ya que depende de las constantes de terminación por desproporción, transferencia de cadena al monómero y al solvente. El valor de referencia para τ usado por Teymour y Campbell [29], es τ_0 , 1×10^{-4} . El análisis de este parámetro se hizo dentro del siguiente intervalo: 1×10^{-4} a 1×10^{-2} , variando las tres constantes cinéticas antes mencionadas y manteniendo sin cambio los otros dos

parámetros. Se intentó ampliar dicho intervalo hasta 1×10^{-7} , pero no fue posible ya que para cumplir con esos valores se requería que k_{td} , k_{fm} y k_{fs} fueran negativas.

El efecto de la variación de τ sobre X_n , X_w , PD y CLD es el mismo, independientemente de la constante cinética elegida para dicho efecto, por lo que se decidió presentar con más detalle el análisis realizado con k_{fm} . No obstante, a continuación se describe brevemente lo que sucedió al usar k_{tc} y k_{fs} .

En el caso de la k_{td} , se utilizaron valores del orden de 1×10^{11} y 1×10^{13} para τ de 1×10^{-3} y 1×10^{-2} , respectivamente. El resultado de esto fue la ausencia del punto de gelación y la disminución de X_n , X_w y PD. Probablemente al usar valores tan grandes de k_{td} , la terminación por combinación prácticamente se ve anulada por ésta, lo que provoca que las moléculas de polímero formadas sean de menor tamaño (tengan menor peso molecular) y que tanto el punto de gelación como las poblaciones de polímero ramificado no aparezcan. Esto también ocasionó que la rapidez de polimerización disminuyera significativamente. Al aumentar tanto la k_{td} , el crecimiento de los radicales poliméricos es mínimo, ya que mueren rápidamente. En cuanto a la distribución, no fue posible obtenerla ya que se presentaron problemas numéricos al momento de calcularla.

Cuando se utilizó k_{fs} no se alteró la rapidez de polimerización, ni hubo presencia de poblaciones de polímero ramificado, mucho menos de gel. El efecto sobre X_n , X_w , PD y CLD fue el mismo que cuando se emplearon las otras dos constantes cinéticas.

Influencia de τ en X_n (variando k_{fm}): Al aumentar τ X_n disminuye (**Figura 5.6**). Este efecto es el resultado del aumento en las reacciones de transferencia, las cuales generan polímero de longitud de cadena más corta al interrumpir el crecimiento de la cadena polimérica propagante.

Influencia de τ en X_w (variando k_{fm}): X_w disminuye cuando se aumenta el valor de τ (**Figura 5.7**), y por lo tanto no se observa presencia de gel. Esto se debe a que la transferencia de cadena al monómero entra en competencia con la transferencia al polímero; de hecho, con $\tau=1 \times 10^{-2}$ la primera supera a la segunda, evitando así la ramificación y por consiguiente, la formación de moléculas más grandes de polímero.

Influencia de τ en PD (variando k_{fm}): Al aumentar τ el valor de PD disminuye considerablemente, como consecuencia de la disminución en las longitudes de cadena promedio en peso y en número (**Figura 5.8**). Es importante hacer notar que aunque no existe un aumento desmedido en la polidispersidad, como cuando hay gel, el sistema sigue siendo disperso.

Influencia de τ en CLD global (variando k_{fm}): Al aumentar τ aumentan las reacciones de transferencia, lo que ocasiona que la concentración de polímero muerto aumente. En la **Figura 5.9** se observó que con el aumento de τ las distribuciones se hacen más angostas y se recorren hacia longitudes de cadena más pequeñas, lo cual es lógico, ya que las reacciones de transferencia provocan una disminución en la longitud de cadena, además de que restringen marginalmente la

formación de moléculas muy grandes que pudieran ensanchar la distribución. Cabe resaltar que todas las distribuciones fueron generadas para un tiempo de 70 minutos y 67% de conversión.

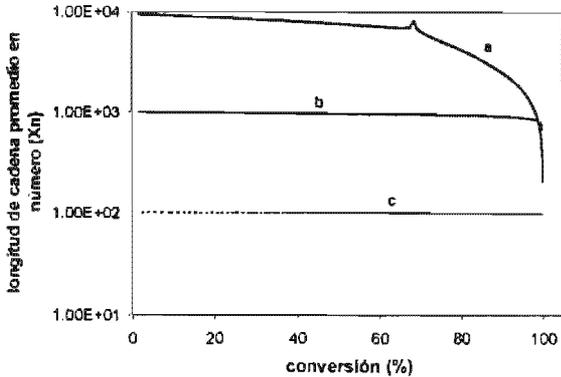


Figura 5.6. Evolución de la longitud de cadena promedio en número usando diferentes valores de τ (variando únicamente k_{tm}). (a) $\tau=1 \times 10^{-4}$, (b) $\tau=1 \times 10^{-3}$, y (c) $\tau=1 \times 10^{-2}$.

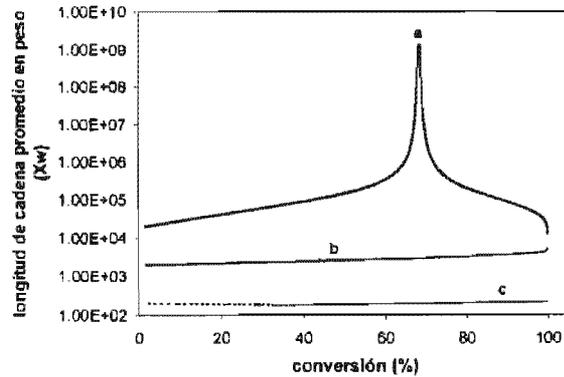


Figura 5.7. Evolución de la longitud de cadena promedio en peso usando diferentes valores de τ (variando únicamente k_{tm}). (a) $\tau=1 \times 10^{-4}$, (b) $\tau=1 \times 10^{-3}$, y (c) $\tau=1 \times 10^{-2}$.

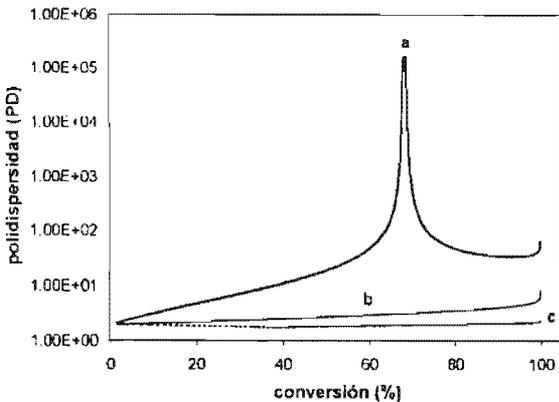


Figura 5.8. Evolución de la polidispersidad usando diferentes valores de τ (variando únicamente k_{tm}). (a) $\tau=1 \times 10^{-4}$, (b) $\tau=1 \times 10^{-3}$, y (c) $\tau=1 \times 10^{-2}$.

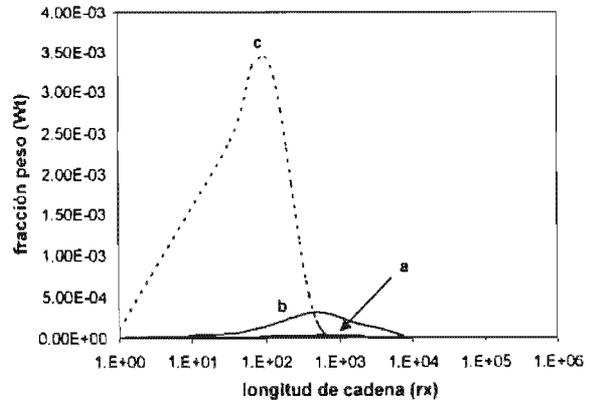


Figura 5.9. Distribuciones totales de longitud de cadena de polímero muerto a $t=70\text{min}$ (67% de conversión), usando diferentes valores de τ (variando únicamente k_{tm}). (a) $\tau=1 \times 10^{-4}$, (b) $\tau=1 \times 10^{-3}$, y (c) $\tau=1 \times 10^{-2}$.

5.1.3.2. β

β influirá en el promedio en peso de la longitud de cadena y en la distribución, ya que depende de la constante de terminación por combinación, la cual, en comparación con la terminación por desproporción, permite obtener cadenas de polímero más grande. Es necesario recordar que es la reacción de terminación por combinación la que origina a las diferentes generaciones de polímero ramificado, a partir de la segunda generación; de aquí la importancia de este parámetro. El valor de referencia para β_0 usado por Teymour y Campbell [29] es 1×10^{-5} , por lo que el análisis de este parámetro se hizo dentro del siguiente intervalo: 1×10^{-6} a 1×10^{-4} , variando la k_{tc} y manteniendo sin cambio los otros dos parámetros. La simulación de este caso presentó

problemas numéricos para $\beta=1 \times 10^{-4}$. El programa sólo llegó a un 41.84% conversión, mientras que para $\beta=1 \times 10^{-6}$ alcanzó una mayor conversión (95.55%).

Influencia de β en X_n (variando k_{tc}): X_n baja al aumentar k_{tc} (Figura 5.10), ya que al hacer esto se favorece la aparición de cadenas muertas de tamaño más pequeño. De este modo cada vez hay más moléculas pequeñas y por lo tanto X_n tiende a bajar.

Influencia de β en X_w (variando k_{tc}): Al aumentar k_{tc} la rapidez de crecimiento de X_w también se incrementa (Figura 5.11). Dado que los valores de longitud de cadena promedio en peso son altos podríamos decir que sí tenemos formación de gel. No obstante, sólo la curva para $\beta=1 \times 10^{-5}$ muestra el comportamiento "normal" [29] de X_w cuando hay presencia de gel; es decir, la curva alcanza un máximo en el momento en que el gel aparece y luego disminuye como resultado de la desaparición de las generaciones más altas (poblaciones de polímero con diferentes grados de ramificación y por lo tanto tamaño). Probablemente, en el sistema existen moléculas de polímero muy grandes, pero no consiguen reaccionar para que la transición sol/gel ocurra, o quizá sólo se trate de los problemas numéricos que se presentaron en este caso. Lo anterior únicamente se puede aplicar para $\beta=1 \times 10^{-5}$, la cual llega hasta el 95% de conversión, porque para $\beta=1 \times 10^{-4}$, X_w no llega a más del 40% de conversión (aunque su longitud de cadena sea considerablemente alta, del orden de 1×10^8). Sin embargo, es importante mencionar que este mismo comportamiento lo presenta la curva de X_w con una β de 1×10^{-4} obtenida, por Hamielec y Tobita [50].

Influencia de β en PD (variando k_{tc}): La rapidez de crecimiento en la polidispersidad se incrementa al aumentar el valor de β (Figura 5.12). Dicho comportamiento está de acuerdo con el comportamiento de X_w y X_n .

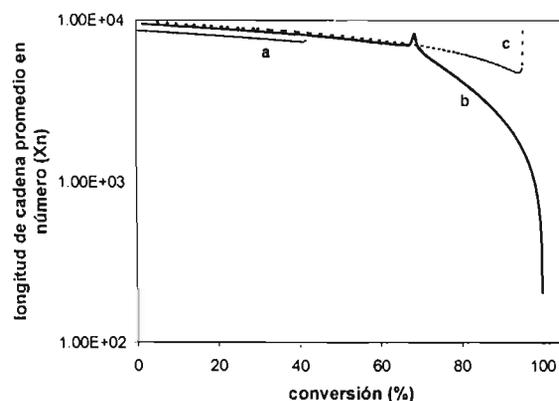


Figura 5.10. Evolución de la longitud de cadena promedio en número usando diferentes valores de β (variando únicamente k_{tc}). (a) $\beta=1 \times 10^{-4}$, (b) $\beta=1 \times 10^{-5}$ y (c) $\beta=1 \times 10^{-6}$.

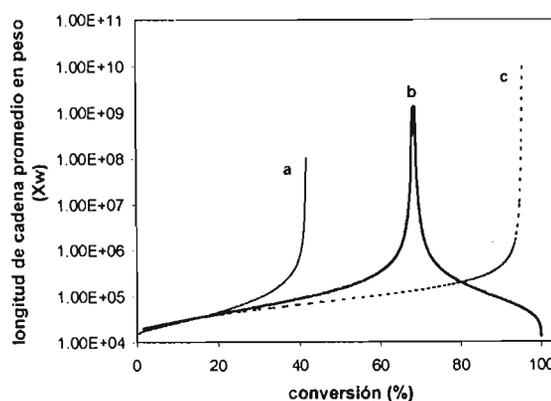


Figura 5.11. Evolución de la longitud de cadena promedio en peso usando diferentes valores de β (variando únicamente k_{tc}). (a) $\beta=1 \times 10^{-4}$, (b) $\beta=1 \times 10^{-5}$ y (c) $\beta=1 \times 10^{-6}$.

Influencia de β en CLD global (variando k_{tc}): Al aumentar β , lo cual la concentración de polímero muerto se incrementa, como consecuencia del aumento en la constante de terminación por combinación, de la cual depende β . El aumento en la rapidez de terminación favorece la aparición de cadenas muertas de tamaño cada vez menor, esto se refleja en el ensanchamiento de las distribuciones (Figura 5.13) y en el desplazamiento de las poblaciones ramificadas hacia longitudes de cadena menor. Dados los problemas numéricos que se presentaron, la distribución se tuvo que calcular a un tiempo de 40min. Sin embargo, en todas las distribuciones se observa la presencia del hombro característico de las poblaciones de polímero ramificado (generaciones ramificadas) (Figura 5.13).

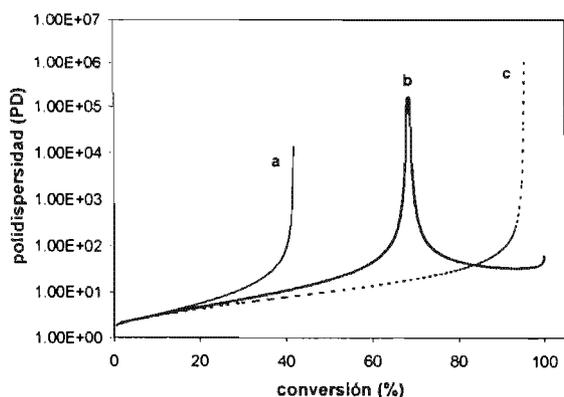


Figura 5.12. Evolución de la polidispersidad usando diferentes valores de β (variando únicamente k_{tc}). (a) $\beta=1 \times 10^{-4}$, (b) $\beta=1 \times 10^{-5}$ y (c) $\beta=1 \times 10^{-6}$.

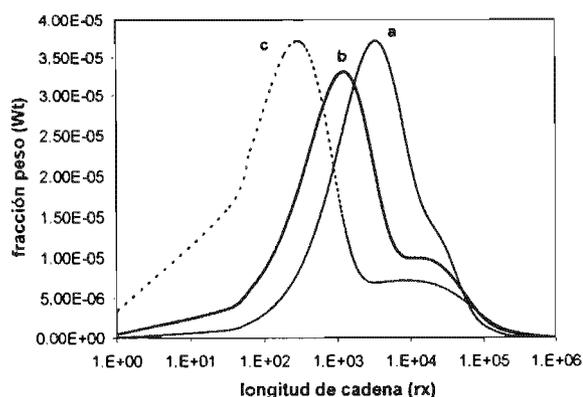


Figura 5.13. Distribuciones totales de longitud de cadena de polímero muerto a 40% de conversión, usando diferentes valores de β (variando únicamente k_{tc}). (a) $\beta=1 \times 10^{-4}$, (b) $\beta=1 \times 10^{-5}$ y (c) $\beta=1 \times 10^{-6}$.

5.1.3.3. ϵ

ϵ es un parámetro muy importante ya que de éste depende el paso del polímero lineal a la primera generación ramificada. ϵ está en función de la constante de transferencia al polímero. Este tipo de reacción, a diferencia de las otras reacciones de transferencia, no sólo produce polímero muerto, sino que también genera un sitio radicalico sobre una cadena de polímero, el cual es capaz de propagar para formar una rama; este tipo de radical posteriormente terminará, produciendo así un polímero ramificado de mayor dimensión. Es por esto que ϵ influirá en la longitud de cadena promedio en peso y en la distribución. El valor de referencia para ϵ , ϵ_0 , usado por Teymour y Campbell [29] es 1×10^{-3} , por lo que el análisis de este parámetro se hizo dentro del intervalo 1×10^{-5} a 1×10^{-2} , variando k_{fp} y manteniendo sin cambio los otros dos parámetros. Se intentó ampliar el rango de valores a 1×10^{-1} , pero se presentaron problemas desde el principio, en ese caso, por lo que se omitió.

Al aumentar la transferencia de cadena al polímero aumenta el número de moléculas de polímero con ramificaciones, lo cual se traduce en un aumento en el tamaño del polímero.

Influencia de ϵ en X_n (variando k_{rp}): En este análisis se observó que cuando la transferencia de cadena al polímero es baja ($\epsilon=1 \times 10^{-5}$ y 1×10^{-6}), ésta no tiene ningún efecto sobre X_n , pero cuando es alta ($\epsilon=1 \times 10^{-3}$ y 1×10^{-2}), hace que X_n presente un máximo en el punto de gelación y además acelera su disminución después de éste (**Figura 5.14**). Cuando la transferencia al polímero es baja, la formación de polímero ramificado de mayor tamaño es mínima, por lo que la concentración de cadenas de polímero pequeñas no se verá alterada y, por consiguiente, tampoco X_n , ya que como se mencionó anteriormente, X_n es sensible a la concentración de especies pequeñas. Sin embargo, cuando la transferencia al polímero aumenta, también lo hace la formación de polímero ramificado, la cual consume a las especies pequeñas, afectando de esta manera a X_n . Por su parte, la aparición del máximo en el punto de gelación para las curvas en donde se usaron altos valores de ϵ , podría deberse a que en el momento de la transición sol/gel se consumen las especies más grandes, quedando únicamente en el sol las más pequeñas. De este modo se tendría un aumento en la concentración de estas últimas. Lo anterior se reflejaría en la curva de X_n como un máximo, pero como las reacciones de transferencia al polímero y de terminación por combinación continúan, la concentración de estas especies vuelve a disminuir, con mayor o menor rapidez, dependiendo del valor de la constante de transferencia al polímero. No obstante, también podría tratarse de un problema numérico.

Influencia de ϵ en X_w (variando k_{rp}): Al aumentar ϵ , X_w también aumenta (**Figura 5.15**). Para $\epsilon=1 \times 10^{-5}$, la curva de X_w no presenta formación de gel. De hecho, su comportamiento es similar a un sistema en el que ni siquiera existen reacciones de transferencia de cadena (disminuye al aumentar la conversión), lo que indica que los valores de las constantes de transferencia se pueden considerar como despreciables en este caso. Para $\epsilon=1 \times 10^{-4}$, X_w tampoco presenta formación de gel, pero su comportamiento es diferente al anteriormente descrito. En este caso, X_w se mantiene aumentando ligeramente a lo largo de la simulación y hacia conversiones más altas tiende a subir un poco más; aquí la transferencia de cadena al polímero ya empieza a ser considerable. Finalmente, para ϵ de 1×10^{-3} y 1×10^{-2} , las curvas de X_w presentan un máximo y luego disminuyen, lo cual indica la aparición del punto de gelación. También se observó que a mayor ϵ , la aparición del punto de gelación se lleva a cabo a conversiones más bajas. En este caso, la transferencia al polímero es tan alta que rápidamente se forman especies ramificadas de gran tamaño, las cuales hacen que X_w alcance altos valores y que la transición sol/gel se lleve a cabo más rápidamente, como consecuencia de la elevada concentración de las especies de gran tamaño.

Influencia de ϵ en PD (variando k_{rp}): En este caso, las curvas para la polidispersidad presentan dos comportamientos. Cuando hay gel ($\epsilon=1 \times 10^{-3}$ y 1×10^{-2}), la polidispersidad aumenta

hasta llegar a un máximo y luego disminuye (Figura 5.16) como resultado del aumento y luego la disminución de la relación X_w/X_n . Cuando no hay gel ($\epsilon=1 \times 10^{-5}$ y 1×10^{-4}), la polidispersidad aumenta a lo largo de la simulación (Figura 5.16). Dicho aumento se vuelve rápido cuando se llega casi a el 100% de conversión, lo cual es lógico, ya que la relación X_w/X_n aumenta con la conversión.

Influencia de ϵ en CLD global (variando k_p): Las curvas para ϵ de 1×10^{-5} y 1×10^{-4} no tienen "hombro" y son más angostas que las de 1×10^{-3} y 1×10^{-2} (Figura 5.17). Esto se debe a que la transferencia de cadena es tan baja, que casi no permite la formación de polímero ramificado de gran tamaño. Por otra parte, las distribuciones para ϵ de 1×10^{-3} y 1×10^{-2} sí presentan un "hombro", y son amplias (Figura 5.17). Este comportamiento es el resultado de una alta transferencia de cadena al polímero, la cual genera una mayor concentración de polímero ramificado de gran tamaño. Las cuatro distribuciones fueron hechas para un tiempo de 70 minutos y una conversión del 67%. Lo anterior influye en la forma de la distribución, sobre todo en las que presentaron formación de gel, ya que el punto de gelación puede estar antes o después de dichas condiciones. De este modo, la distribución para $\epsilon=1 \times 10^{-3}$ se encuentra poco antes del punto de gelación, mientras que la de 1×10^{-2} se encuentra mucho después de éste. Es por ello que en la curva para $\epsilon=1 \times 10^{-2}$ el hombro de la distribución es menos alto que el de 1×10^{-3} , ya que después del punto de gelación la concentración de especies ramificadas de gran tamaño disminuye, por su incorporación al gel.

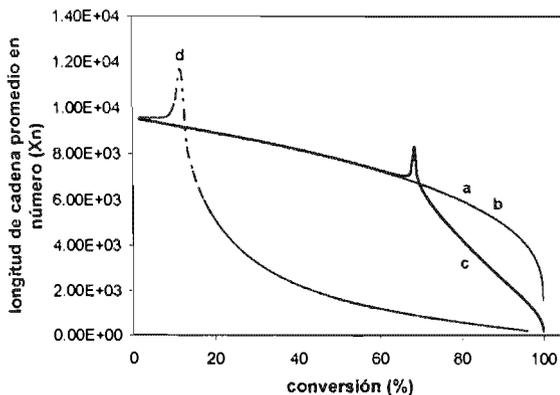


Figura 5.14. Evolución de la longitud de cadena promedio en número usando diferentes valores de ϵ (variando únicamente k_p). (a) $\epsilon=1 \times 10^{-5}$, (b) $\epsilon=1 \times 10^{-4}$, (c) $\epsilon=1 \times 10^{-3}$ y (d) $\epsilon=1 \times 10^{-2}$

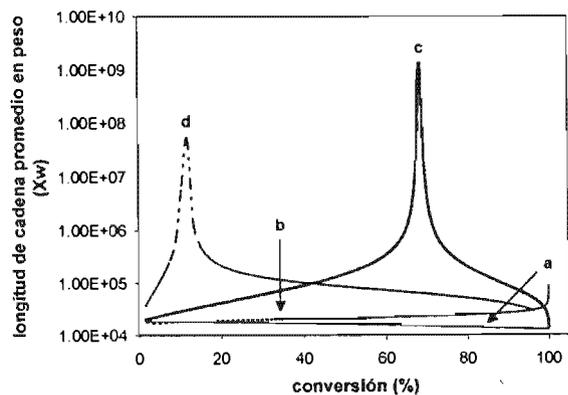


Figura 5.15. Evolución de la longitud de cadena promedio en peso usando diferentes valores de ϵ (variando únicamente k_p). (a) $\epsilon=1 \times 10^{-5}$, (b) $\epsilon=1 \times 10^{-4}$, (c) $\epsilon=1 \times 10^{-3}$ y (d) $\epsilon=1 \times 10^{-2}$

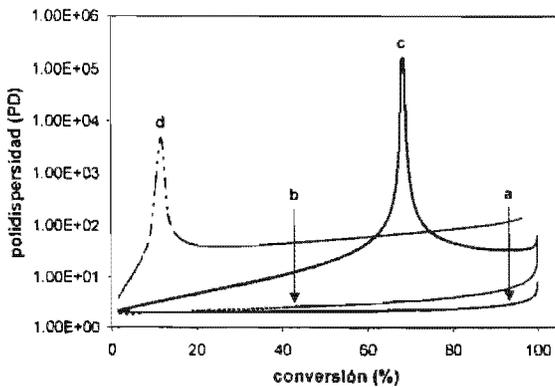


Figura 5.16. Evolución de la polidispersidad usando diferentes valores de z (variando únicamente k_p). (a) $z=1 \times 10^6$, (b) $z=1 \times 10^4$, (c) $z=1 \times 10^3$ y (d) $z=1 \times 10^2$

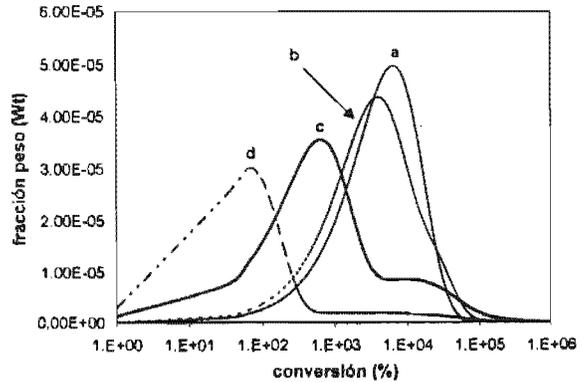


Figura 5.17. Distribuciones totales de longitud de cadena de polímero muerto a $t=70$ min (57.17% de conversión), usando diferentes valores de z (variando únicamente k_p). (a) $z=1 \times 10^6$, (b) $z=1 \times 10^4$, (c) $z=1 \times 10^3$ y (d) $z=1 \times 10^2$

5.1.4. Casos de aplicación.

5.1.4.1. Estireno (St)

Se llevaron a cabo dos simulaciones. En una se evaluó el efecto de la temperatura en un sistema en solución, con azo-bis-isobutironitrilo (AIBN) como iniciador. Las temperaturas empleadas fueron 60°C y 120°C. En la otra simulación, se modeló un sistema en masa a 120°C, usando peróxido de dicumilo (DCP) como iniciador, y los resultados se compararon con datos experimentales [218].

En ninguno de los casos mencionados se consideró el efecto de autoaceleración, pero si se consideró la iniciación térmica en los casos en que la simulación se hizo a 120°C. Es importante mencionar que el modelado de este sistema presentó errores numéricos. Por ejemplo; existen varias condiciones en las que en M_w aparecía un máximo, lo cual indicaría la presencia de gel; sin embargo, cuando se calculó la distribución de pesos moleculares no se observó el hombro característico de la existencia de las generaciones ramificadas y, por lo tanto, del gel.

5.1.4.1.1. Efecto de la temperatura en el modelado de estireno en solución a 60°C y 120°C, con AIBN como iniciador.

Influencia de temperatura (T) en la conversión (rapidez de polimerización): como era de esperarse, la reacción procede con mayor rapidez a 120°C que a 60°C (Figura 5.18). En el caso de la curva para 120°C se puede observar como aumenta rápidamente al inicio de la simulación; después sigue aumentando, pero más lentamente. Esto quizá se deba a que a esa temperatura el iniciador se consume rápidamente, haciendo que la rapidez de polimerización aumente demasiado y cuando éste se termina, la rapidez sólo va a depender de la iniciación térmica, por lo cual va a disminuir.

Influencia de T en el peso molecular promedio en peso (M_w): El peso molecular promedio en peso disminuye al aumentar la temperatura (**Figura 5.19**). Este comportamiento es normal para los procesos en masa y solución por radicales libres [2]. La tendencia de M_w en las curvas a 60°C y 120°C es a aumentar, lo cual indica que el número de cadenas grandes están aumentando. Sin embargo, hay que recordar que la simulación presentó problemas numéricos, así que este aumento puede que sólo sea una consecuencia de estos problemas.

Influencia de T en el peso molecular promedio en número (M_n): Al igual que en el peso molecular promedio en peso, M_n debe disminuir al aumentar la temperatura para un proceso en solución como éste. Al principio, el M_n para 60°C es mayor que el de 120°C, pero poco antes de llegar al 60% de conversión esto se invierte y así permanece hasta el final de la reacción (**Figura 5.20**). La curva a 60°C tiende a disminuir mientras que la de 120°C a aumentar. En el primer caso parecería que las moléculas de tamaño intermedio están disminuyendo, y en el segundo caso el número de moléculas grandes está aumentando.

Influencia de T en PD: La PD para 60°C es mucho mayor que el de 120°C. La tendencia de ambas curvas es a aumentar. La polidispersidad a 60°C es más alta ya que la diferencia entre M_n y M_w es muy alta (**Figura 5.21**). Si el aumento en el peso molecular no es producto de los problemas numéricos, es probable que existan poblaciones de polímero ramificadas en un grado muy bajo (quizá de la 1ª generación). Aunque las polidispersidades son altas, no se comparan con las que se presentan cuando hay formación de gel.

Influencia de la conversión en CLD global a 60°C: Las distribuciones se realizaron para las siguientes conversiones: 21.46% ($t=10.83h$), 50.08% ($t=39.17h$) y 72.95% ($t=6.39$ días) de conversión. En estas distribuciones no aparece ningún "hombro" (**Figura 5.22**), lo cual indica que no hay presencia de poblaciones de polímero ramificadas (por lo tanto son unimodales). En la distribución para $t=6.39$ días, parece que se empieza a formar un "hombro", pero es muy tenue y podría no serlo.

Estas distribuciones presentan el "efecto del reactor por lotes" [29], es decir, al aumentar el tiempo, el pico de la distribución (representado por la generación lineal) se mueve hacia las longitudes de cadena más pequeñas, a pesar de que X_w esté aumentando (**Figura 5.22**). Esto se debe a la disminución en la rapidez de polimerización cuando el monómero se está terminando.

Es importante hacer notar que el pico de las distribuciones va disminuyendo al aumentar la conversión, lo cual indica que al avanzar la reacción el polímero se hace más disperso.

Influencia de la conversión en CLD global a 120°C: Las distribuciones se realizaron para las siguientes conversiones: 23.23% ($t=70$ s), 50.28% ($t=6.67$ min) y 72.95% ($t=9.55$ h) de conversión. Se obtuvieron distribuciones unimodales (**Figura 5.23**), lo cual indica que sólo existe polímero lineal. Se observó que los picos de las distribuciones (representan la generación lineal de polímero) aparecen uno arriba del otro. Además, al igual que sucedió con las distribuciones para

estireno a 60°C, el pico de las distribuciones va disminuyendo al aumentar la conversión, lo cual al avanzar la reacción el polímero se hace más disperso.

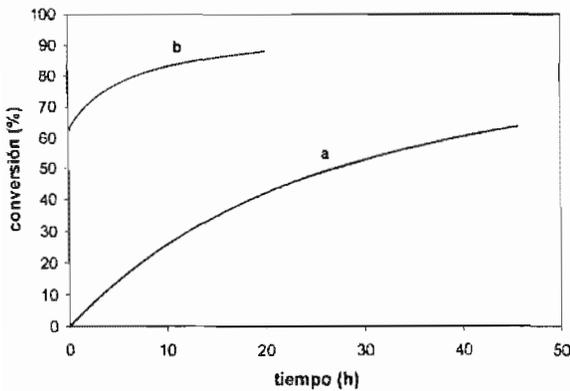


Figura 5.18. Evolución del porcentaje de conversión con el tiempo en la polimerización de estireno en solución usando AIBN como iniciador a diferentes temperaturas (a) 60°C y (b) 120°C

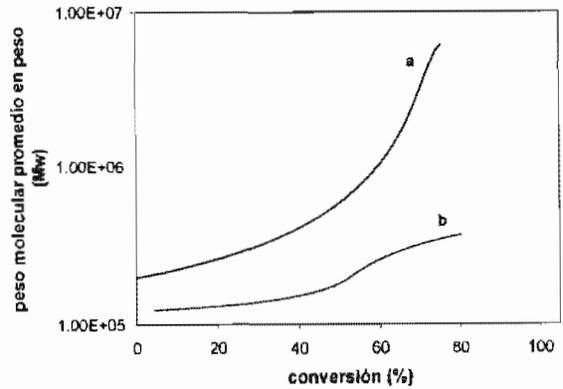


Figura 5.19. Evolución del peso molecular promedio en peso con el porcentaje de conversión en la polimerización de estireno en solución usando AIBN como iniciador a diferentes temperaturas (a) 60°C y (b) 120°C

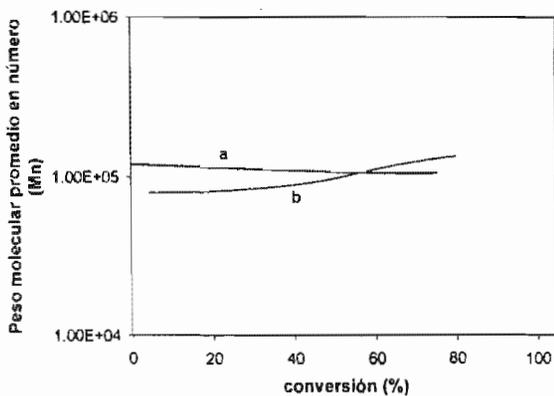


Figura 5.20. Evolución del peso molecular promedio en número con el porcentaje de conversión en la polimerización de estireno en solución usando AIBN como iniciador a diferentes temperaturas (a) 60°C y (b) 120°C

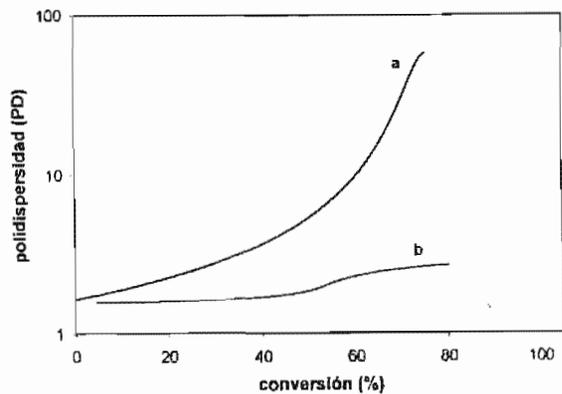


Figura 5.21. Evolución de la polidispersidad con el porcentaje de conversión en la polimerización de estireno en solución usando AIBN como iniciador a diferentes temperaturas (a) 60°C y (b) 120°C

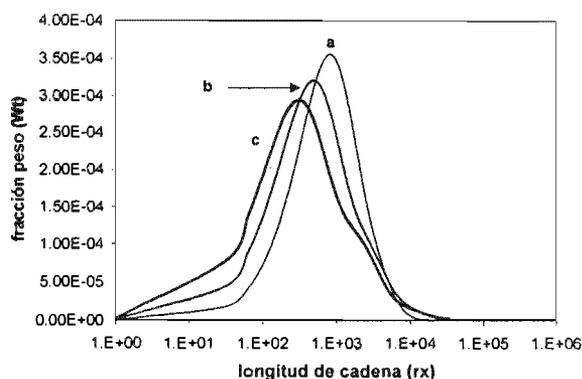


Figura 5.22. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero en la polimerización de estireno en solución a 60°C usando AIBN como iniciador a diferentes porcentajes de conversión (a) 21.46% ($t = 10.38$ h), (b) 50.08% ($t = 39.17$ h) y (c) 72.95% ($t = 6.39$ días)

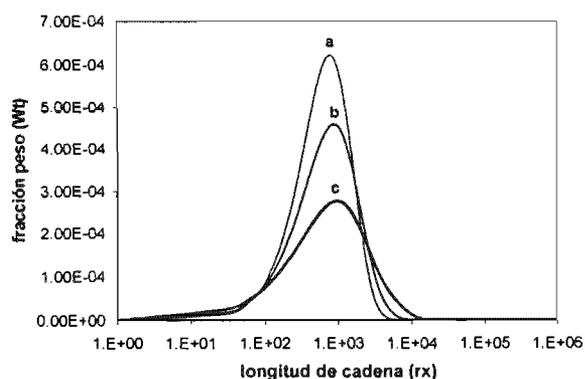


Figura 5.23. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero muerto en la polimerización de estireno en solución a 120°C usando AIBN como iniciador a diferentes porcentajes de conversión (a) 23.23% ($t = 70$ s), (b) 50.28% ($t = 6.67$ min) y (c) 72.95% ($t = 9.55$ h)

5.1.4.1.2. Modelado de estireno en masa a 120°C con DCP como iniciador.

Evolución de la conversión (rapidez de polimerización): Los resultados experimentales [218] coinciden con el modelo hasta el 40% y después el aumento en la conversión calculada se hace más lento (Figura 5.24). Esto se debe a que los resultados experimentales presentan el efecto de autoaceleración, el cual no está incluido en el modelo.

Evolución de M_w : El modelo reproduce bien los resultados experimentales [218] para el peso molecular promedio en peso hasta el 80%; después de eso el peso molecular promedio en peso se dispara como consecuencia de los problemas numéricos que se presentaron (Figura 5.25).

Evolución de M_n : En este caso, los resultados experimentales no coinciden con los generados por el modelo. El peso molecular promedio en número disminuye de acuerdo con el modelo, mientras que en los resultados experimentales éste aumenta (Figura 5.26). De acuerdo con Kotulas C. [218], M_n aumenta como consecuencia del efecto de autoaceleración y como no lo estamos considerando en el modelo, es congruente que éste disminuya.

Influencia de la conversión en CLD global: Las distribuciones se realizaron para el 50.19% ($t = 2.38$ h) y 98.00% ($t = 29.9$ h) de conversión. Se obtuvieron distribuciones unimodales (Figura 5.27), lo cual indica que solo existe polímero lineal. Estas distribuciones presentan el "efecto del reactor por lotes" [29], es decir, al aumentar el tiempo, el pico de la distribución (representado por la generación lineal) se mueve hacia las longitudes de cadena más pequeñas.

Se observó que el pico de las distribuciones se mantiene constante al aumentar la conversión, lo cual indica que al avanzar la reacción la polidispersidad se mantiene constante.

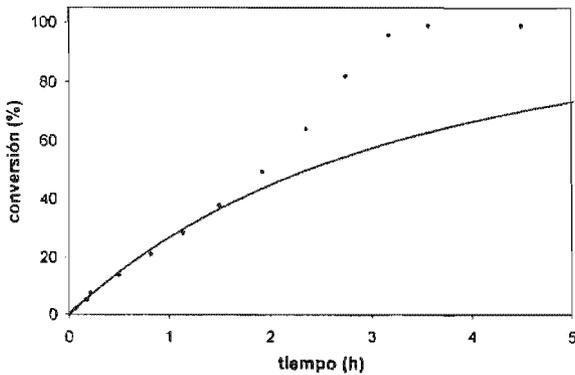


Figura 5.24. Evolución del porcentaje de conversión con el tiempo en la polimerización de estireno en masa a 120°C usando DCP como iniciador. (•) resultados experimentales [155] y (—) resultados generados por el modelo.

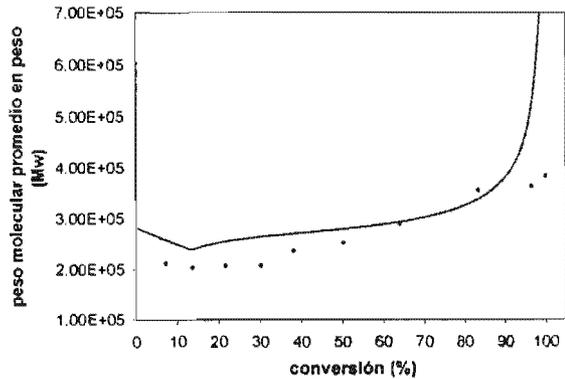


Figura 5.25. Evolución del peso molecular promedio en peso con el porcentaje de conversión en la polimerización de estireno en masa a 120°C usando DCP como iniciador. (•) resultados experimentales [155] y (—) resultados generados por el modelo.

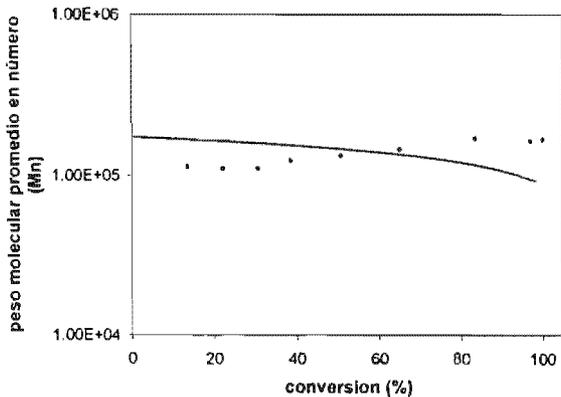


Figura 5.26. Evolución del peso molecular promedio en número con el porcentaje de conversión en la polimerización de estireno en masa a 120°C usando DCP como iniciador. (•) resultados experimentales [155] y (—) resultados generados por el modelo.

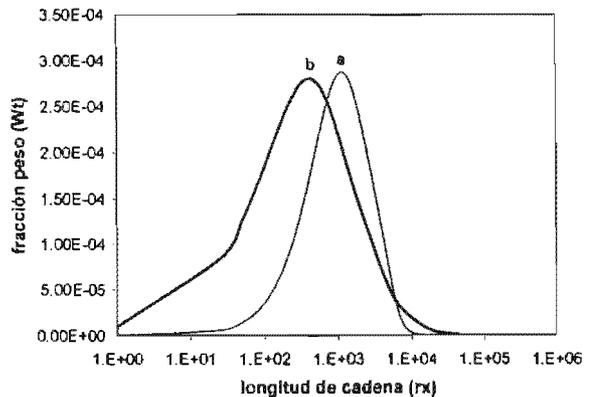


Figura 5.27. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero muerto en la polimerización de estireno en masa a 120°C usando DCP como iniciador a diferentes porcentajes de conversión (a) 50.19% (t= 2.38 h) y (b) 98.00% (t= 29.99 h)

5.1.4.2. Acetato de vinilo (VA)

La simulación del acetato de vinilo se llevó a cabo para un proceso en solución a 60°C usando AIBN como iniciador y sin considerar el efecto de autoaceleración. Se evaluó el efecto de la constante de transferencia de cadena al la polímero sobre la distribución de pesos moleculares y sus promedios. Se decidió elegir esta variable ya que el acetato de vinilo tiene constantes de transferencia al monómero y al polímero muy altas, lo cual se debe a que los radicales del acetato de vinilo presentan una alta reactividad [47]. Se evaluaron cuatro constantes: 1.4051, 2.9273, 9.3675 y 55.0341, las cuales representan la variación de resultados reportados en la literatura para este monómero [207]. Las dos primeras produjeron distribuciones unimodales y las dos últimas bimodales. A continuación se presenta el análisis para dos de los casos anteriores.

Influencia de k_{fp} en la conversión: k_{fp} no influye en la rapidez de reacción (**Figura 5.28**) porque las especies radicáticas generadas por ésta presentan la misma constante de propagación. Los datos experimentales [211] están por encima de los resultados obtenidos (**Figura 5.29**). Esto probablemente se deba a que no se consideró el efecto de auto-aceleración en la simulación, ya que este monómero presenta un efecto de auto-aceleración, el cual se acentúa más a medida que se aumenta la concentración de monómero. En este caso la concentración del monómero es del 37.76% peso.

Influencia de k_{fp} en M_w : La transferencia de cadena al polímero sí influye en el peso molecular promedio en peso (**Figura 5.30**), ya que la formación de ramificaciones hace que la molécula de polímero sea más grande y por tanto más pesada, afectando de esta manera a M_w , el cual es sensible a la concentración de especies con alto peso molecular. Por lo tanto al aumentar k_{fp} , M_w también aumenta (**Figura 5.30**). Como se puede observar en la **Figura 5.30**, con el valor más pequeño de k_{fp} , M_w se comporta normalmente; es decir, al aumentar la conversión, éste disminuye. Esto indica que a pesar de que existe la transferencia de cadena al polímero no es suficiente para formar cadenas largas de polímero.

Influencia de k_{fp} en M_n : Como se puede observar en la **Figura 5.31**, el peso molecular promedio en número disminuye al aumentar la conversión y no depende de k_{fp} , ya que la transferencia de cadena al polímero no conduce a la iniciación de una nueva cadena, sino que más bien promueve la formación de ramificaciones. Es por esto que el M_n para los dos valores de k_{fp} es el mismo (**Figura 5.31**). La disminución en M_n se debe a la desaparición del monómero a medida que avanza la reacción.

Influencia de k_{fp} en PD: Al aumentar k_{fp} , M_w se incrementa y M_n se mantiene constante; esto origina que la polidispersidad también aumente, como se aprecia en la **Figura 5.32**. La alta polidispersidad al final de la simulación para $k_{fp}=55.0341$, indica la formación de gel.

Influencia de la conversión en CLD global para $k_{fp}=2.9273$: Las distribuciones se realizaron para el 25.72% ($t=2.17h$), 50.95% ($t=5.33h$), 75.35% ($t=11h$) y 90.09% ($t=19.5h$) de conversión. A estas condiciones la distribución que se obtuvo es de tipo unimodal, es decir, la distribución sólo presenta un pico, lo cual indica que sólo hay presencia de polímero lineal (**Figura 5.33**). Estas distribuciones son más altas y más angostas que sus correspondientes para $k_{fp}=55.0341$, ya que al ser tan baja la transferencia de cadena al polímero, el polímero resultante debe ser en su mayoría lineal.

A diferencia de las distribuciones obtenidas para estireno, en este caso el pico de las distribuciones va aumentando a medida que aumenta la conversión, lo cual indica que al avanzar la reacción, la polidispersidad va disminuyendo.

Influencia de la conversión en CLD global para $k_{fp}=55.0341$: Las distribuciones se realizaron para el 10.92% ($t=50min$), 25.72% ($t=2.17h$), 50.92% ($t=5.33h$), 75.32% ($t=11h$) y 90.08% ($t=19.5h$) de conversión. Al aumentar el tiempo, el pico de la distribución (representado por

la generación lineal) se mueve hacia las longitudes de cadena más pequeñas, a pesar de que X_w esté aumentando; es decir, presenta el "efecto del reactor por lotes" [29], descrito anteriormente. El valor del pico va aumentando a medida que avanza el tiempo.

En estas distribuciones aparece un segundo pico u "hombro", lo cual indica la existencia de poblaciones de polímero ramificadas. Este "hombro" se hace evidente a partir de $t= 2.17\text{h}$ y 25.72% de conversión (Figura 5.34). Al parecer, la distribución más angosta es la de $t=50\text{min}$ (10.95% de conversión) y la más amplia es la de $t=20.33\text{ h}$ (90.89% de conversión).

Conforme avanza la conversión, el promedio de tamaño de cadena de la población de polímero lineal disminuye, y tanto la dispersión en tamaño de cadena de la población lineal como la ramificada aumentaron; es decir el sistema se hace más polidisperso.

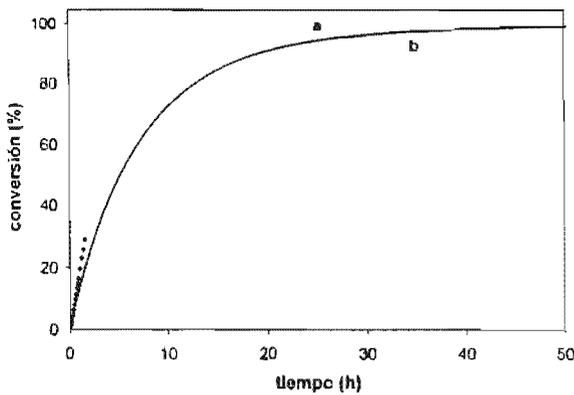


Figura 5.28. Evolución del porcentaje de conversión con el tiempo (hasta el 100%) en la polimerización de acetato de vinilo en solución a 60°C usando AIBN como iniciador para diferentes valores de la constante de transferencia al polímero (k_{tp}). Resultados experimentales [155] (+). Resultados generados por el modelo: (a) 2.9273 ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) y (b) 55.0341 ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)

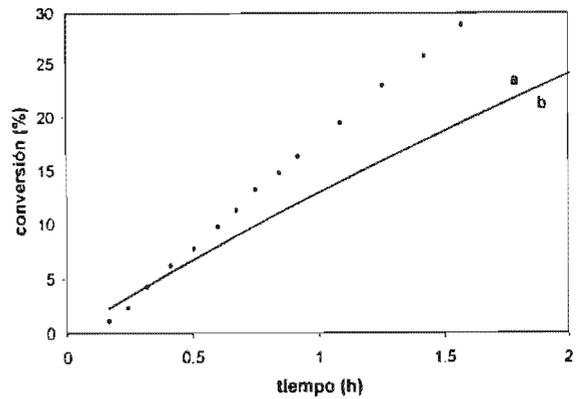


Figura 5.29. Evolución del porcentaje de conversión con el tiempo (hasta el 30%) en la polimerización de acetato de vinilo en solución a 60°C usando AIBN como iniciador para diferentes valores de la constante de transferencia al polímero (k_{tp}). Resultados experimentales [156] (+). Resultados generados por el modelo: (a) 2.9273 ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) y (b) 55.0341 ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)

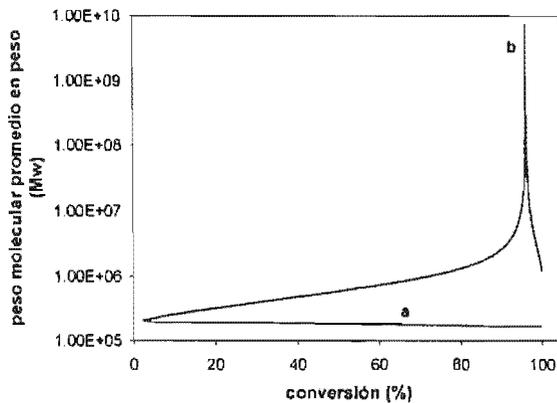


Figura 5.30. Evolución del peso molecular promedio en peso con el porcentaje de conversión en la polimerización de acetato de vinilo en solución a 60°C usando AIBN como iniciador para diferentes valores de la constante de transferencia al polímero (k_{tp}). Resultados generados por el modelo: (a) 2.9273 ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) y (b) 55.0341 ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)

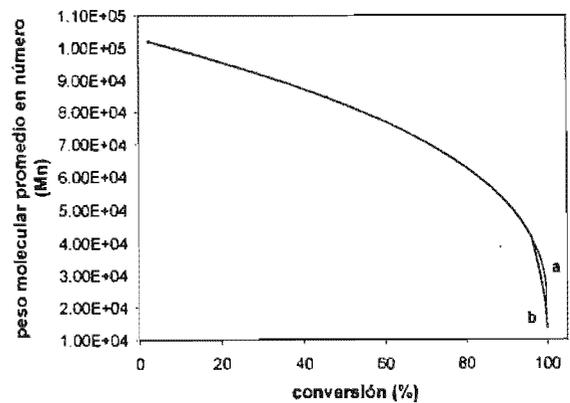


Figura 5.31. Evolución del peso molecular promedio en número con el porcentaje de conversión en la polimerización de acetato de vinilo en solución a 60°C usando AIBN como iniciador para la constante de transferencia al polímero (k_{tp}). Resultados generados por el modelo: (a) 2.9273 ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) y (b) 55.0341 ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)

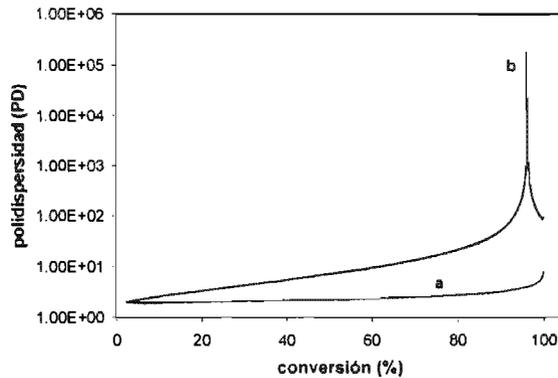


Figura 5.32. Evolución de la polidispersidad con el porcentaje de conversión en la polimerización de acetato de vinilo en solución a 60°C usando AIBN como iniciador para diferentes valores de la constante de transferencia al polímero (k_{tp}). Resultados generados por el modelo: (a) 2.9273 ($L mol^{-1} s^{-1}$) y (b) 55.0341 ($L mol^{-1} s^{-1}$)

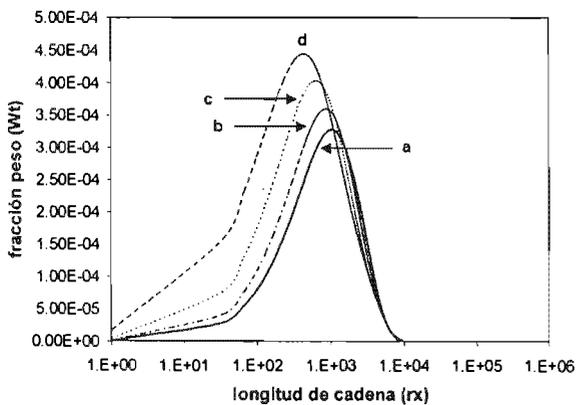


Figura 5.33. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero muerto en la polimerización de acetato de vinilo en solución a 60°C usando AIBN como iniciador para una constante de transferencia al polímero (k_{tp}) de 2.9273 ($L mol^{-1} s^{-1}$) a diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 25.72% ($t=2.17 h$), (b) 50.95% ($t=5.33 h$), (c) 75.35% ($t=11 h$) y (d) 90.09% ($t=19.5 h$)

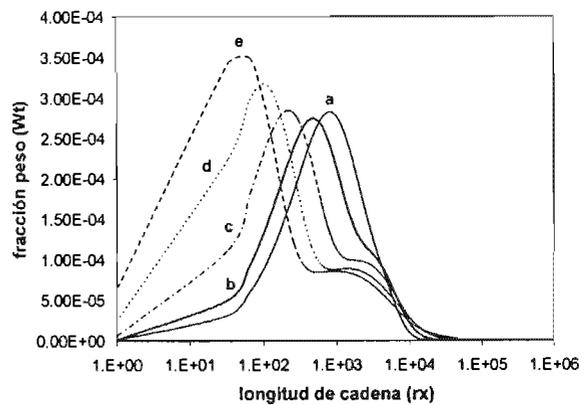


Figura 5.34. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero muerto en la polimerización de acetato de vinilo en solución a 60°C usando AIBN como iniciador para una constante de transferencia al polímero (k_{tp}) de 55.0341 ($L mol^{-1} s^{-1}$) a diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 10.92% ($t=50 min$), (b) 25.72% ($t=2.17 h$), (c) 50.92% ($t=5.33 h$), (d) 75.32% ($t=11 h$) y (e) 90.08% ($t=19.5 h$)

5.1.4.3. Metacrilato de metilo (MMA):

La simulación del metacrilato de metilo se llevó a cabo para un proceso en solución a 50°C usando AIBN como iniciador y sin considerar el efecto de autoaceleración. Se evaluó el efecto de la constante de transferencia de cadena al polímero sobre la distribución de pesos moleculares y sus promedios. Se evaluaron dos constantes reportadas en la literatura [207], con una diferencia entre ellas de dos órdenes de magnitud (23.3805 y 0.097419). Con la más grande los resultados no fueron buenos, ya que a muy bajas conversiones y tiempo (4.13% de conversión y 67 minutos de reacción) se obtuvieron pesos moleculares muy elevados (del orden de 1×10^{11}). Lo

cual no es probable que suceda en una homopolimerización en solución de este monómero. Es por esta razón que sólo se presentarán los resultados para la constante de transferencia más pequeña.

Evolución de la conversión: Comparando los resultados obtenidos experimentalmente por López-Madruga y Fernández-García [212], se observa que la simulación coincide con éstos (Figura 5.35); sin embargo, no es posible saber si la simulación también se ajusta para conversiones mayores al 4% (Figura 5.36), dado que no se cuenta con dichos resultados. Como se puede observar en esta última gráfica, la rapidez de polimerización es lenta; al cabo de tres días llega al 90% de conversión.

Evolución de M_n : Como se puede observar en la Figura 5.37, el peso molecular promedio en número disminuye al aumentar la conversión, este comportamiento es el resultado de la disminución en la concentración del monómero.

Evolución de M_w : M_w también estaba disminuyendo, pero al alcanzar el 68.08% de conversión empezó a aumentar lentamente, como se aprecia en la Figura 5.37. Este aumento hacia conversiones mayores sugiere la formación de cadenas largas o ramificadas, como consecuencia de la transferencia de cadena al polímero. Si en el sistema no existiera la transferencia de cadena al polímero, este efecto no estaría presente, y M_w continuarla disminuyendo hasta el final, como sucede con M_n .

Evolución de PD: La polidispersidad siempre aumenta con la conversión en este tipo de sistemas como consecuencia del aumento y disminución de M_w y M_n , respectivamente. En este caso la polidispersidad se verá afectada por el ligero aumento en M_w al final de la reacción (Figura 5.37).

Influencia de la conversión en CLD global: A estas condiciones se obtuvieron distribuciones unimodales, lo cual indica que sólo hay presencia de polímero lineal. En este caso sólo se reportan las distribuciones a tres diferentes tiempos y conversiones: 2.83h (10.13%), 19.33h (50.28%) y 72.5h (90.01%) (Figura 5.38). Como puede observarse, las distribuciones presentan el "efecto del reactor por lotes" [29] (a medida que aumenta la conversión la distribución se va recorriendo hacia longitudes de cadena menores). Además, el pico de las distribuciones va aumentando a medida que aumenta la conversión, lo cual indica que al avanzar la reacción la dispersión va disminuyendo.

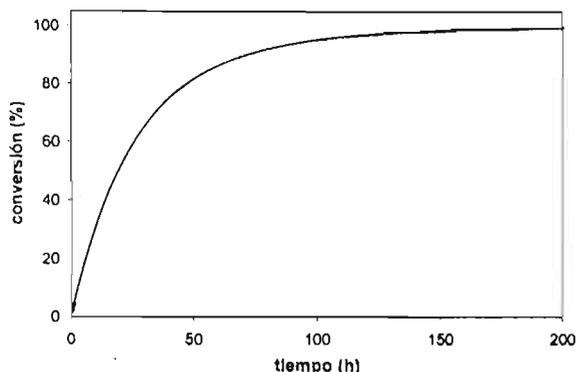


Figura 5.35. Evolución del porcentaje de conversión con el tiempo (hasta el 100%) en la polimerización de metacrilato de metilo en solución a 50°C usando AIBN como iniciador. (♦) resultados experimentales [144] y (—) resultados generados por el modelo.

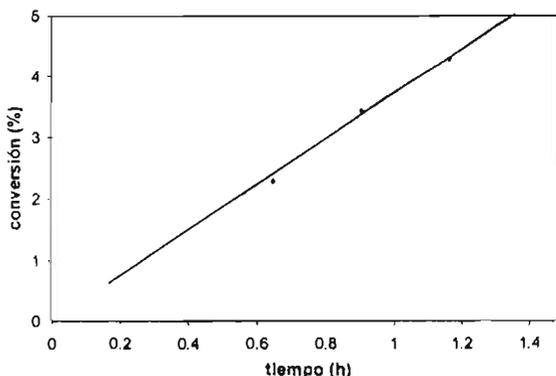


Figura 5.36. Evolución del porcentaje de conversión con el tiempo (hasta el 4%) en la polimerización de metacrilato de metilo en solución a 50°C usando AIBN como iniciador. (♦) resultados experimentales [144] y (—) resultados generados por el modelo.

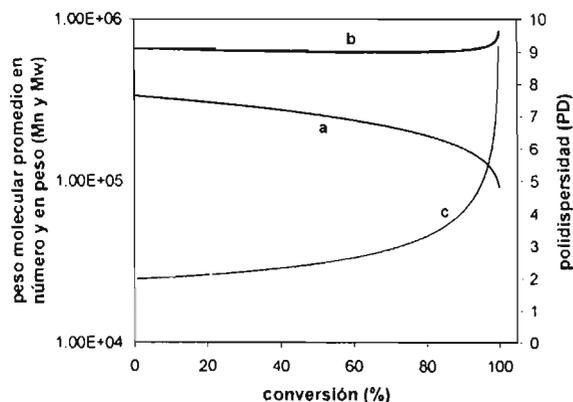


Figura 5.37. Evolución de los pesos moleculares promedio en número (a) y en peso (b), así como de la polidispersidad (c) con el porcentaje de conversión en la polimerización de metacrilato de metilo en solución a 50°C usando AIBN como iniciador. (Resultados generados por el modelo)

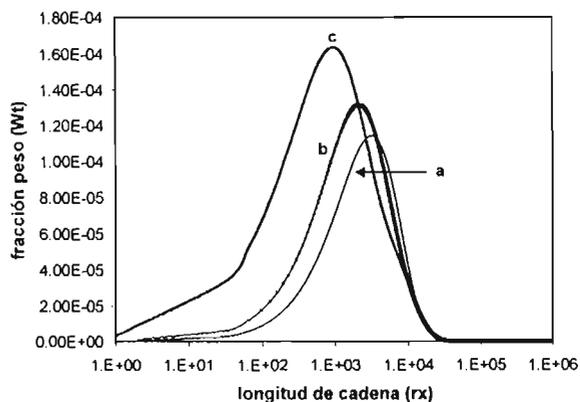


Figura 5.38. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero en la polimerización de metacrilato de metilo en solución a 50°C usando AIBN como iniciador a diferentes porcentajes de conversión (a) 10.13% (t= 2.38 h), (b) 50.28% (t= 19.33 h) y (c) 90.01% (t=72.5h). (Resultados generados por el modelo)

5.1.4.4. Acrilato de butilo (BA).

La simulación del acrilato de butilo se llevó a cabo para un proceso en solución a 50°C, usando AIBN como iniciador, y sin considerar el efecto de autoaceleración. Se evaluó el efecto de la constante de transferencia de cadena al polímero sobre la distribución de pesos moleculares y sus promedios. Para este monómero no se encontraron valores de la constante de transferencia al polímero a una temperatura específica. Lo que se encontró fue un rango de valores de la constante de transferencia, del cual se eligieron el menor y el mayor, para ser evaluados (0.2789 y 27.8956 respectivamente).

Influencia de k_{rp} en la conversión: no hay influencia de k_{rp} en la rapidez de polimerización porque las especies radicálicas generadas por ésta presentan la misma constante de propagación. Comparando los resultados obtenidos experimentalmente por Fernández-García [214], se observa que la simulación se encuentra ligeramente por debajo de éstos (Figura 5.39), sin embargo, no es posible saber si la simulación también ajusta para conversiones mayores al 6% (Figura 5.40), dado que no se cuenta con dicha información. De acuerdo con la simulación, esta reacción llega al 99% de conversión en 8h, lo cual es un tiempo razonable o normal para las reacciones por radicales libres.

Influencia de k_{rp} en M_n : La transferencia de cadena al polímero no influye en el peso molecular promedio en número (Figura 5.41), ya que la transferencia al polímero no conduce a la iniciación de una nueva cadena, sino que más bien a la formación de ramificaciones. Es por esto que el M_n para los dos valores de k_{rp} es el mismo (Figura 5.41).

Influencia de k_{rp} en M_w : La transferencia de cadena al polímero sí influye en el peso molecular promedio en peso (Figura 5.42), ya que la formación ramificaciones hace que la molécula de polímero sea más grande y por tanto más pesada, afectando de esta manera a M_w , el cual es sensible a la concentración de especies con alto peso molecular. Por lo tanto al aumentar k_{rp} , M_w también aumenta (Figura 5.42). Como se puede observar en la Figura 5.42, con el valor más pequeño de k_{rp} , M_w se comporta normalmente, es decir, al aumentar la conversión, éste disminuye. Esto indica que a pesar de que existe la transferencia de cadena al polímero, no es suficiente para formar cadenas largas de polímero.

Influencia de k_{rp} en PD: Al aumentar k_{rp} , M_w se incrementa y M_n permanece constante. Esto origina que la polidispersidad también aumente (Figura 5.43). La alta polidispersidad al final de simulación para $k_{rp}= 27.8956$, sugiere la posibilidad de la formación de gel.

Influencia de la conversión en CLD global con $k_{rp}=0.2789$: Las distribuciones se realizaron para el 50.28% ($t=1.18h$) y 99.01% ($t=7.9h$) de conversión. A estas condiciones la distribución que se obtuvo es de tipo unimodal, es decir, la distribución sólo presenta un pico, lo cual indica que solo hay presencia de polímero lineal. En este caso sólo se reporta la distribución a $t=7.9h$ (99.01%) (Figura 5.44), dado que no existe necesidad de rastrear el tiempo al que aparezca un segundo pico. Esta distribución es más alta y más angosta que su correspondiente para $k_{rp}=27.8956$, ya que al ser tan baja la transferencia de cadena al polímero, el polímero resultante debe ser en su mayoría lineal. Además, el pico de las distribuciones aumenta con la conversión, lo cual indica que la polidispersidad disminuye.

Influencia de la conversión en CLD global con $k_{rp}=27.8956$: Las distribuciones se realizaron para el 10.28% ($t=11min$), 25.63% ($t=30min$), 50.28% ($t=1.18h$), 75.22% ($t=2.37h$) y 99.01% ($t=7.9h$) de conversión. Al aumentar el tiempo, el pico de la distribución (representado por la generación lineal) se mueve hacia las longitudes de cadena más pequeñas, a pesar de que X_w esté aumentando; es decir, presenta el "efecto del reactor por lotes" [29].

Conforme avanza la conversión, el promedio de tamaño de cadena de la población de polímero lineal disminuye, y tanto la dispersión en tamaño de cadena de la población lineal como la ramificada aumentaron; es decir el sistema se hace más polidisperso.

En estas distribuciones aparece un segundo pico u "hombro", lo cual indica la existencia de poblaciones de polímero ramificadas. Este "hombro" se hace evidente a partir de $t = 30$ minutos y 25.63% de conversión (Figura 5.45).

Al parecer la distribución más angosta es la de $t = 11$ minutos (10.28% de conversión) y la más amplia es la de $t = 7.9$ h (99.01% de conversión).

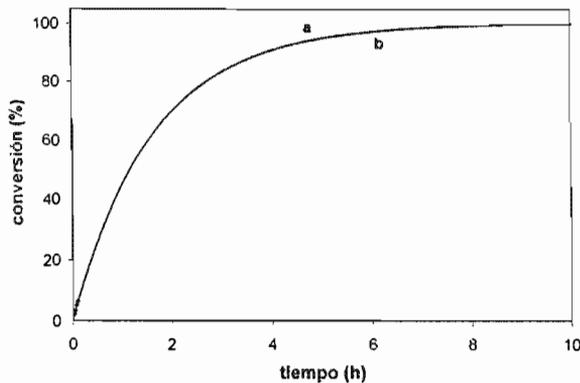


Figura 5.39. Evolución del porcentaje de conversión con el tiempo (hasta el 100%) en la polimerización de acrilato de butilo en solución a 50°C usando AIBN como iniciador para diferentes valores de la constante de transferencia al polímero (k_{tp}). Resultados experimentales [155] (*). Resultados generados por el modelo: (a) $0.2789 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ y (b) $27.8956 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$

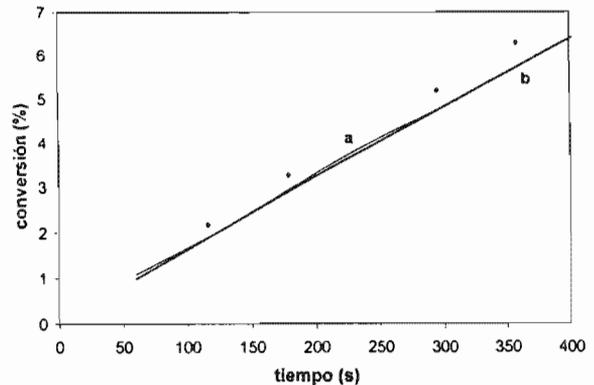


Figura 5.40. Evolución del porcentaje de conversión con el tiempo (hasta el 6%) en la polimerización de acrilato de butilo en solución a 50°C usando AIBN como iniciador para diferentes valores de la constante de transferencia al polímero (k_{tp}). Resultados experimentales [155] (*). Resultados generados por el modelo: (a) $0.2789 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ y (b) $27.8956 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$

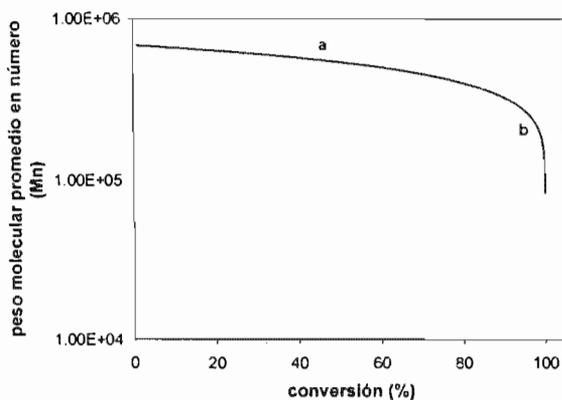


Figura 5.41. Evolución del peso molecular promedio en número con el porcentaje de conversión en la polimerización de acrilato de butilo en solución a 50°C usando AIBN como iniciador para la constante de transferencia al polímero (k_{tp}). Resultados generados por el modelo: (a) $0.2789 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ y (b) $27.8956 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$

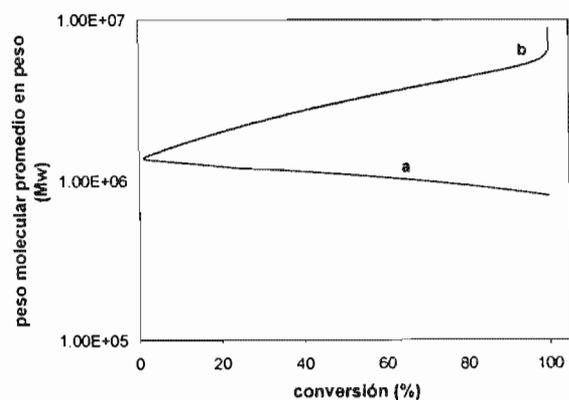


Figura 5.42. Evolución del peso molecular promedio en peso con el porcentaje de conversión en la polimerización de acrilato de butilo en solución a 50°C usando AIBN como iniciador para diferentes valores de la constante de transferencia al polímero (k_{tp}). Resultados generados por el modelo: (a) $0.2789 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ y (b) $27.8956 \text{ (L mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$

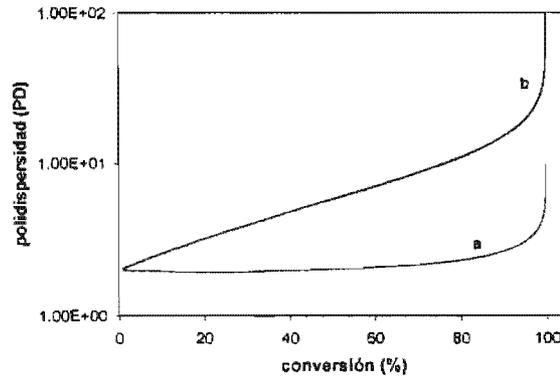


Figura 5.43. Evolución de la polidispersidad con el porcentaje de conversión en la polimerización de acrilato de butilo en solución a 50°C usando AIBN como iniciador para diferentes valores de la constante de transferencia al polímero (k_{tp}). Resultados generados por el modelo: (a) $0.2789 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y (b) $27.8956 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

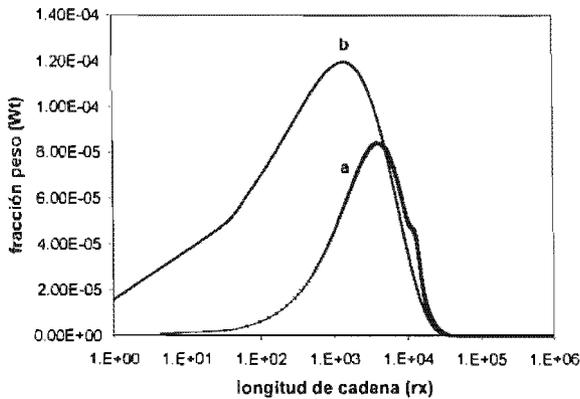


Figura 5.44. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero muerto en la polimerización de acrilato de butilo en solución a 50°C usando AIBN como iniciador para una constante de transferencia al polímero (k_{tp}) de $0.2789 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 50.28% ($t = 1.18 \text{ h}$) y (b) 99.01% ($t = 7.9 \text{ h}$)

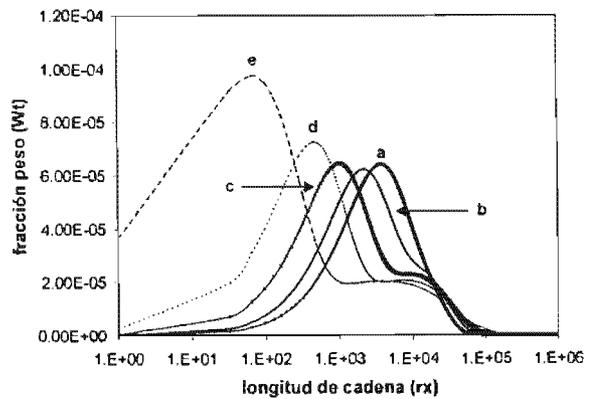


Figura 5.45. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero muerto en la polimerización de acrilato de butilo en solución a 50°C usando AIBN como iniciador para una constante de transferencia al polímero (k_{tp}) de $27.8956 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 10.28% ($t = 11 \text{ min}$) (b) 25.63% ($t = 30 \text{ min}$), (c) 50.28% ($t = 1.18 \text{ h}$), (d) 75.22% ($t = 2.37 \text{ h}$) y (e) 99.01% ($t = 7.9 \text{ h}$)

5.2. Polimerización radicalica controlada por nitroxidos (NMRP)

5.2.1. Caso de aplicación: Estireno (St)

La simulación se llevó a cabo para un sistema controlado por nitroxidos del tipo monocomponente, usando la TFN. Se eligió un proceso en masa a 120°C con iniciación térmica de tercer orden, e iniciación por alcoxiamina. En el caso de la iniciación térmica se utilizó el modelo de Hui y Hamielec [43], con el fin de simplificar el sistema de ecuaciones resultante (capítulo 4). El modelo generado en este trabajo se probó hasta con tres generaciones, pero nunca hubo indicios de formación de gel, por lo que se decidió hacer el resto de los cálculos utilizando únicamente la primera generación ramificada. No obstante, fue capaz de generar resultados aceptables.

Primero se probaron varios valores de la constante de desactivación (k_{des}) para elegir el que mejor se ajustara a los datos experimentales del peso molecular promedio en número obtenidos por Greszta y Matyjaszewski [10]. Con la k_{des} elegida se evaluó el efecto de la concentración de alcoxiamina y también el efecto de reacciones como transferencia de cadena al monómero, al dímero y la degradación de la alcoxiamina, a las que se les llamó reacciones colaterales.

Con respecto a las distribuciones obtenidas con este modelo, es necesario mencionar que no están normalizadas.

5.2.1.1. Influencia de la constante de desactivación (k_{des}) sin considerar reacciones colaterales (transferencia al monómero, al dímero y la descomposición de la alcoxiamina)

Para conocer el efecto que la constante de desactivación pudiera tener sobre el sistema, se evaluaron cuatro valores de k_{des} : 1×10^7 , 1×10^8 , 1×10^9 y 1×10^{10} (manteniendo fijo el valor de la constante de equilibrio $K=11 \times 10^{-11}$). Se encontró que no se podían usar valores de k_{des} menores a 1×10^8 , ya que debajo de estos valores el peso molecular disminuye significativamente. Por otra parte, las k_{des} de 1×10^9 y 1×10^{10} fueron las que mejores resultados dieron, ya que consiguieron que las curvas de M_n empezaran prácticamente desde cero.

Influencia de k_{des} en la rapidez de polimerización (conversión): La constante de desactivación no tiene ningún efecto en la cinética de la polimerización sin reacciones colaterales (Figuras 5.46 y 5.47). Esto se debe a que la temperatura es constante, ya que aunque variemos la k_{des} , la constante de equilibrio es la misma ($K=1 \times 10^{-11}$).

Influencia de k_{des} en la concentración de nitroxido, dímero y concentración de radicales libres: La constante de desactivación no tiene ningún efecto en la evolución de las concentraciones del nitroxido, dímero y radicales libres, sin reacciones colaterales (Figura 5.48). Este resultado es lógico, ya que al aumentar la k_{des} sólo estamos disminuyendo el tiempo del que dispone el radical para adicionar monómero, lo cual no tiene ninguna influencia en las concentraciones de las especies anteriores.

Por otra parte, e independientemente de la observación anterior, es importante mencionar que en este trabajo se consideró la suposición de estado estacionario (SSH). Sin embargo, los resultados para la concentración de nitróxido y de radicales libres muestran que el uso del SSH puede no ser adecuado, ya que como se aprecia en la **Figura 5.48**, la concentración del nitróxido aumenta a lo largo de la simulación, mientras que la de radicales libres disminuye. Todo esto indica que la cinética de la polimerización se comporta de acuerdo al efecto del radical persistente [179, 37,181] y que, por consiguiente, la contribución de la iniciación térmica no está siendo tomada en cuenta. Sin embargo, el comportamiento de las curvas para nitróxido y radicales libres no es el mismo que sigue una reacción en la que está presente el efecto del radical persistente [37], es decir, al principio la concentración de las dos especies debería ser la misma, luego ir aumentando (con el mismo valor) y al poco tiempo separarse para que la concentración del nitróxido aumente, y la de los radicales libres disminuya. Este comportamiento quizá se deba a la simplificación que se hizo al usar el modelo de Hui y Hamielec [43], el cual tiene que ver con la iniciación térmica.

Influencia de k_{des} en la concentración de polímero muerto y durmiente: La constante de desactivación no tiene ningún efecto en la evolución de las concentraciones de polímero muerto sin reacciones colaterales, como se aprecia en la **Figura 5.49**. Sin embargo, sí influye en la concentración del polímero durmiente, la cual independientemente del valor de k_{des} llega a un valor constante (estado estacionario). Al aumentar k_{des} se alcanza más rápido el estado estacionario. Por ejemplo; para k_{des} de 1×10^8 dicho estado se alcanzó en 94 minutos (53%), para la k_{des} de 1×10^9 en 10 minutos (12%) y para la k_{des} de 1×10^{10} , en 2 minutos (3%) como se aprecia en la **Figura 5.49**.

Influencia de k_{des} en M_n , PD: Al aumentar k_{des} , M_n y la polidispersidad disminuyen. Esto se debe a que al aumentar k_{des} estamos disminuyendo el tiempo del que dispone el radical libre para adicionar monómero y, por lo tanto, el peso molecular será menor.

Antes del 40% de conversión, las simulaciones en las que se usaron k_{des} de 1×10^9 y 1×10^{10} son las que mejor se ajustan a los resultados experimentales [10], mientras que arriba del 60% la simulación con k_{des} de 1×10^8 es la que se aproxima más a dichos resultados. Esta última presenta un peso molecular inicial muy elevado, y de acuerdo con la gráfica que describe la evolución de la concentración del nitróxido y de los radicales libres (**Figura 5.50**), esto no debería suceder, ya que existe un exceso de nitróxido. En cambio, la simulación con k_{des} de 1×10^{10} empieza prácticamente desde cero, lo cual concuerda con el hecho de que la concentración del nitróxido sea mayor que la de los radicales libres al principio de la simulación. Al parecer, para este caso la k_{des} que mejor ajusta a los datos experimentales es la de 1×10^{10} .

En cuanto a las curvas de la polidispersidad, éstas se parecen más a las obtenidas por Greszta y Matyjaszewski [10] y su valor final es aceptable 1.21.

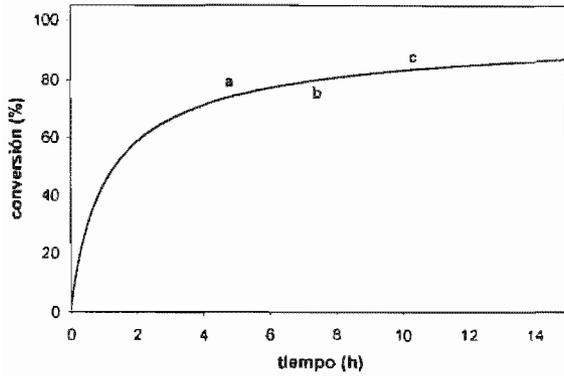


Figura 5.46. Evolución del porcentaje de conversión con el tiempo en la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador, y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano como agente controlador, para diferentes valores de la constante de desactivación (k_{terr}). Resultados generados por el modelo: (a) 1×10^8 , (b) 1×10^9 y (c) 1×10^{10} .

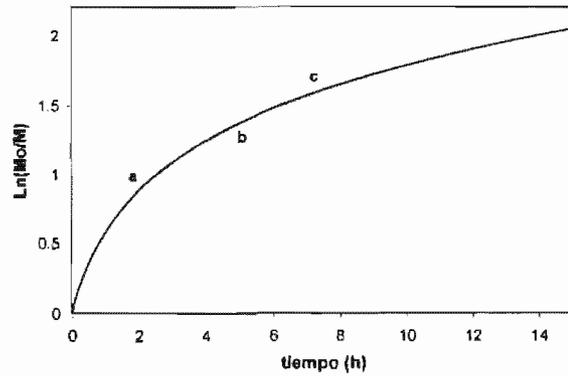


Figura 5.47. Cinética de la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador, y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano como agente controlador, para diferentes valores de la constante de desactivación (k_{terr}). Resultados generados por el modelo: (a) 1×10^8 , (b) 1×10^9 y (c) 1×10^{10} .

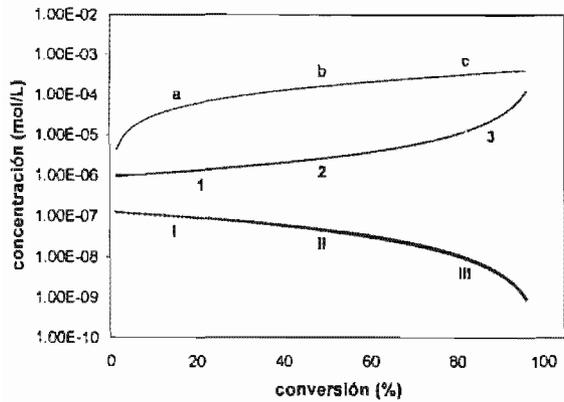


Figura 5.48. Evolución del porcentaje de conversión de: dimero, TEMPO y polímero vivo, con el tiempo, en la polimerización de estireno en masa, a 120°C, usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano como agente controlador, para diferentes valores de la constante de desactivación (k_{terr}). Resultados generados por el modelo: (a) 1×10^8 , (b) 1×10^9 y (c) 1×10^{10} . TEMPO: (1) 1×10^8 , (2) 1×10^9 y (3) 1×10^{10} . Y_0 : (I) 1×10^8 , (II) 1×10^9 y (III) 1×10^{10} .

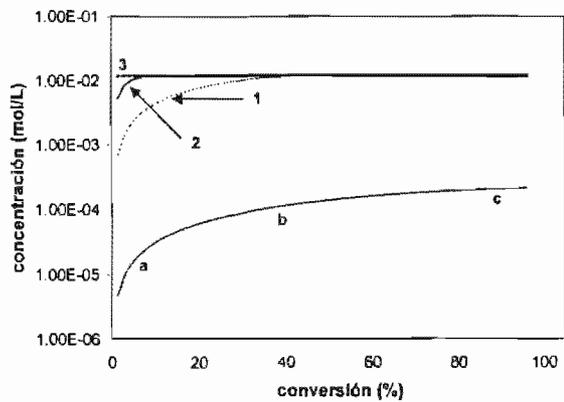


Figura 5.49. Evolución del porcentaje de conversión del polímero muerto y durmiente, con el tiempo, en la polimerización de estireno en masa, a 120°C, usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano como agente controlador, para diferentes valores de la constante de desactivación (k_{terr}). Resultados generados por el modelo. Q_0 : (a) 1×10^8 , (b) 1×10^9 y (c) 1×10^{10} . Z_0 : (1) 1×10^8 , (2) 1×10^9 y (3) 1×10^{10} .

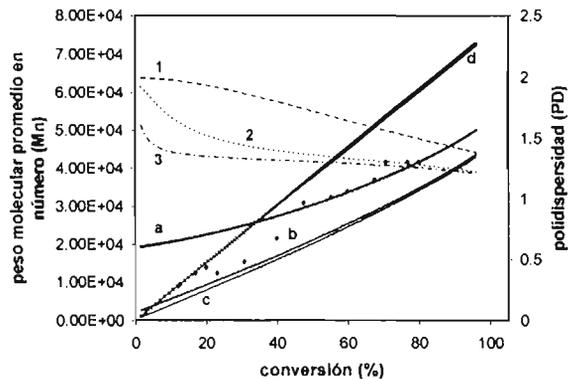


Figura 5.50. Evolución del peso molecular promedio en número y la polidispersidad con el porcentaje de conversión en la polimerización de estireno en masa a, 120°C, usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano como agente controlador, para diferentes valores de la constante de desactivación (k_{des}). Resultados generados por el modelo. Mn: (a) 1×10^8 , (b) 1×10^9 , (c) 1×10^{10} y (d) teórico. PD: (1) 1×10^8 , (2) 1×10^9 y (3) 1×10^{10} . Resultados experimentales [10] (*).

Influencia de la conversión en CLD global para polímero muerto y durmiente usando $k_{des}=1 \times 10^8$: Tanto para el polímero durmiente como para el muerto, se presentan las distribuciones para 3 diferentes tiempos (8min, 81min y 22.4h), o conversiones (10%, 50% y 90%). A diferencia de las distribuciones para sistemas no controlados, éstas no son tan amplias (Figuras 5.51 y 5.52).

Las distribuciones para polímero durmiente son más estrechas que las de polímero muerto (Figuras 5.51 y 5.52). En las primeras, se observa como el máximo se desplaza hacia longitudes de cadena más grandes, a medida que aumentamos la conversión (Figura 5.51). El desplazamiento no es muy grande, lo que podría deberse a que el peso molecular no aumenta demasiado. También se puede ver como el máximo de cada una de las distribuciones va aumentando, lo cual es congruente, ya que al aumentar el máximo de la distribución del polímero durmiente, ésta se hace más angosta reduciendo así su dispersión.

En las distribuciones para el polímero muerto también se observa como el máximo se desplaza hacia longitudes de cadena más grandes a medida que aumentamos la conversión (Figura 5.52). El desplazamiento tampoco es muy grande. En este caso el aumento en el valor del máximo de las distribuciones de polímero muerto coincide con la curva que describe la evolución de la concentración del polímero muerto (Figura 5.49), la cual se mantiene en aumento durante toda la reacción.

Influencia de la conversión en CLD global para polímero muerto y durmiente, usando $k_{des}=1 \times 10^9$: Tanto para el polímero durmiente como para el muerto se presentan distribuciones a 3 diferentes tiempos (8min, 81min y 22.4h), o conversiones (10%, 50% y 90%). A diferencia de las distribuciones para sistemas no controlados, éstas no son tan amplias, como se aprecia en las Figuras 5.53 y 5.54.

Las distribuciones para polímero durmiente son mucho más estrechas que las de polímero muerto, como se observa en las **Figuras 5.53 y 5.54**. En las primeras, se observa como el máximo se desplaza hacia longitudes de cadena más grandes a medida que aumentamos la conversión (**Figura 5.53**). Ahora, el desplazamiento es más evidente que en los casos anteriores; esto quizá se deba a que el peso molecular empieza prácticamente desde cero, a diferencia de $k_{des}=1 \times 10^8$, el cual empieza en 2×10^4 . El máximo de las distribuciones aumenta de la distribución del 10% a la del 50% y se mantiene prácticamente constante para la de 90%, ya que esta aumenta un poco. Este comportamiento indica que después del 50% la dispersión de las distribuciones de polímero durmiente se mantiene prácticamente constante, como se puede apreciar en la **Figura 5.53**.

En las distribuciones para el polímero muerto también se observa como el máximo se desplaza hacia longitudes de cadena más grandes a medida que aumentamos la conversión (**Figura 5.54**). El desplazamiento es más grande que para cuando se usa $k_{des}=1 \times 10^8$. En este caso el aumento en el valor del máximo de las distribuciones de polímero muerto coincide con la curva que describe la evolución de la concentración del polímero muerto (**Figura 5.49**), la cual se mantiene en aumento durante toda la reacción.

Influencia de la conversión en CLD global para polímero muerto y durmiente usando $k_{des}=1 \times 10^{10}$: Tanto para el polímero durmiente como para el muerto se presentan las distribuciones para 3 diferentes tiempos (8min, 81min y 22.4h) o conversiones (10%, 50% y 90%). A diferencia de las distribuciones para sistemas no controlados, éstas no son tan amplias (**Figuras 5.55 y 5.56**).

Las distribuciones para polímero durmiente son más estrechas que las de polímero muerto, como se aprecia en las **Figuras 5.55 y 5.56**. En las primeras, se observa como el máximo se desplaza hacia longitudes de cadena más grandes a medida que aumenta la conversión (**Figura 5.55**). El desplazamiento es más evidente que en los casos en que se usaron k_{des} de 1×10^8 y 1×10^9 . Ello podría deberse a que el peso molecular del polímero de estireno empieza prácticamente desde cero, a diferencia de $k_{des}=1 \times 10^8$, el cual empieza en 2×10^4 y de $k_{des}=1 \times 10^9$, que empieza en 264. El máximo de las distribuciones se mantiene constante para las distribuciones del 10% y 50% y 90% (aunque esta última disminuye ligeramente), lo que significa que la varianza no cambió, y sólo se recorrió el promedio de la distribución.

En la **Figura 5.56** se observa como aumenta el promedio de tamaño de cadena al avanzar la reacción, y como se va cerrando la distribución (disminuyendo la dispersión) al aumentar el grado de conversión de monómero a polímero. Se observa que el corrimiento de la distribución (aumento en el tamaño promedio de longitud de cadena) es más pronunciado en este caso que en los dos anteriores, es decir, aquellos con $k_{des}=1 \times 10^8$ y $k_{des}=1 \times 10^9$.

Con base a lo anterior se decidió usar la $k_{des}=1 \times 10^{10}$ para evaluar el efecto de la concentración de alcoxiamina y de las reacciones colaterales en las propiedades del polímero.

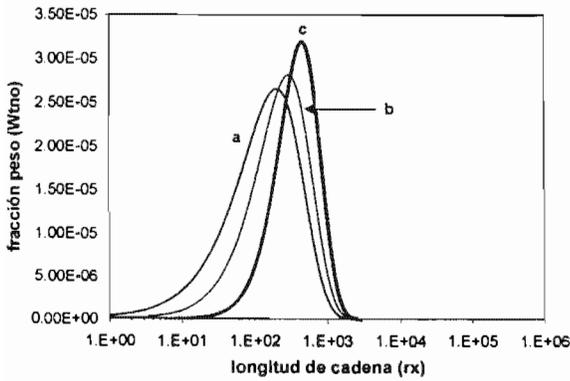


Figura 5.51. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero durmiente en la polimerización de estireno en masa a 120°C usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxi)-1-feniletano como agente controlador para una constante de desactivación (k_{des}) de 1×10^8 , a diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 10.56% ($t=8$ min), (b) 50.20% ($t=1.35$ h) y (c) 90.00% ($t=22.4$ h)

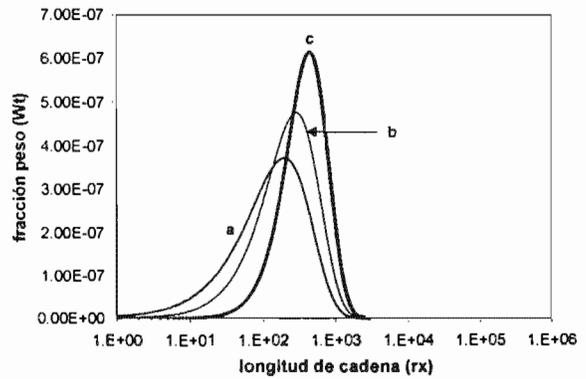


Figura 5.52. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero muerto en la polimerización de estireno en masa a 120°C usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxi)-1-feniletano como agente controlador para una constante de desactivación (k_{des}) de 1×10^8 , a diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 10.56% ($t=8$ min), (b) 50.20% ($t=1.35$ h) y (c) 90.00% ($t=22.4$ h)

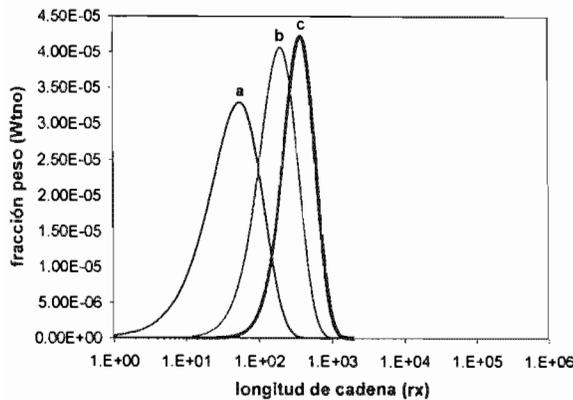


Figura 5.53. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero durmiente en la polimerización de estireno en masa a 120°C usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxi)-1-feniletano como agente controlador para una constante de desactivación (k_{des}) de 1×10^8 , a diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 10.56% ($t=8$ min), (b) 50.20% ($t=1.35$ h) y (c) 90.00% ($t=22.4$ h)

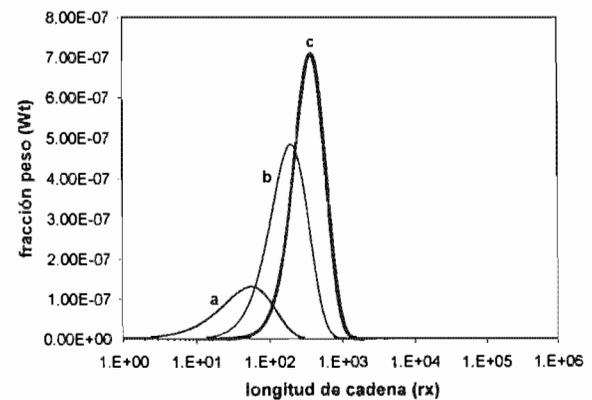


Figura 5.54. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero muerto en la polimerización de estireno en masa a 120°C usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxi)-1-feniletano como agente controlador para una constante de desactivación (k_{des}) de 1×10^8 , a diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 10.56% ($t=8$ min), (b) 50.20% ($t=1.35$ h) y (c) 90.00% ($t=22.4$ h)

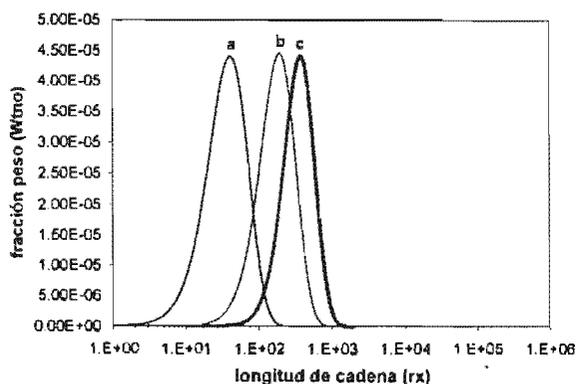


Figura 4.55. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero durmiente en la polimerización de estireno en masa a 120°C usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxi)-1-feniletano como agente controlador para una constante de desactivación (k_{des}) de 1×10^{10} , a diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 10.56% (t= 8min), (b) 50.20% (t=1.35h) y (c) 90.00% (t=22.4h)

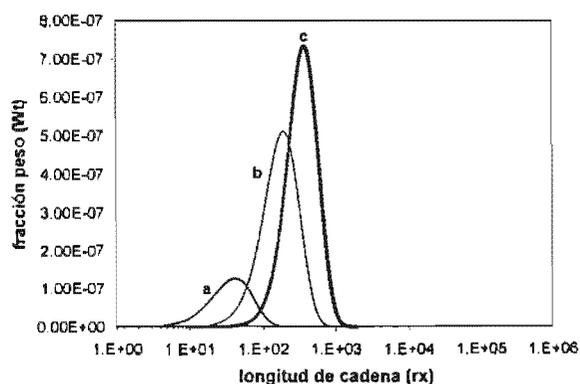


Figura 4.56. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero muerto en la polimerización de estireno en masa a 120°C usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxi)-1-feniletano como agente controlador para una constante de desactivación (k_{des}) de 1×10^{10} , a diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 10.56% (t= 8min), (b) 50.20% (t=1.35h) y (c) 90.00% (t=22.4h)

5.2.1.2. Influencia de la concentración de alcoxiamina considerando las reacciones colaterales (transferencia al monómero, al dímero y la descomposición de la alcoxiamina).

Para conocer el efecto que la concentración de alcoxiamina pudiera tener sobre el sistema, se evaluaron tres concentraciones: 1×10^{-2} , 1×10^{-3} y 1×10^{-4} M (mol L^{-1}). Se observó que al disminuir la concentración de alcoxiamina el peso molecular aumenta, pero el control va perdiendo. A continuación se presenta un análisis más detallado sobre las demás propiedades del sistema.

Influencia de la concentración de alcoxiamina en la rapidez de polimerización (conversión): Tal y como se encuentra reportado en la literatura [10], la rapidez de polimerización resultó ser independiente de la concentración de alcoxiamina (Figuras 5.57 y 5.58). Esto indica que la iniciación térmica es la que determina la rapidez de polimerización, mediante el suministro de radicales.

Influencia de la concentración de alcoxiamina en la concentración de nitróxido, dímero y concentración de radicales libres: Como era de esperarse, la variación en la concentración de alcoxiamina no influye en la concentración del dímero ni de los radicales libres, pero sí modifica la concentración del nitróxido (Figura 5.59). Al disminuir la concentración de alcoxiamina disminuye también la concentración de nitróxido, llegando incluso a concentraciones por debajo de la de los radicales libres (Figura 5.59).

Influencia de la concentración de alcoxiamina en la concentración de polímero muerto y durmiente: La disminución en la concentración de alcoxiamina no afecta a la concentración del polímero muerto, sin embargo, sí lo hace con la del polímero durmiente. Al bajar

la concentración de la alcoxiamina, no habrá suficiente nitróxido para desactivar los radicales libres, de este modo la concentración del polímero durmiente bajará (**Figura 5.60**), y hasta puede estar por debajo de la concentración de los radicales libres (**Figura 5.60**).

Influencia de la concentración de alcoxiamina en M_n y PD: Al disminuir la concentración de alcoxiamina, la polidispersidad y el peso molecular aumentan (**Figura 5.61 a 5.63**). Al tener menor concentración de alcoxiamina se reducirá el número de cadenas en crecimiento. De este modo, todo el monómero tendrá que adicionarse a una menor cantidad de radicales poliméricos haciéndolos crecer más y, por lo tanto, el aumentando su peso molecular. Si aumentáramos la concentración de alcoxiamina, el número de cadenas en crecimiento sería mayor y la cantidad de unidades monoméricas adicionadas a cada cadena sería menor y por lo tanto el peso molecular disminuiría. En cuanto a la polidispersidad, ésta aumenta porque al disminuir la concentración de alcoxiamina, también baja la del nitróxido y esto ocasiona que el número de radicales libres sea mayor que el de radicales nitróxido, perdiendo así el control de la polimerización.

A pesar de que M_n aumenta al disminuir la concentración de alcoxiamina, la diferencia con el peso molecular teórico se va haciendo más grande (**Figuras 5.61 a 5.63**), ya que como se mencionó anteriormente, se pierde el control por la disminución en la concentración de la alcoxiamina y, por consiguiente, del nitróxido. En el caso particular de la concentración de 1×10^{-4} M (mol L^{-1}) parecería que hay un efecto de retardo, el cual hace que al principio se aleje del valor teórico, pero al final consiga llegar al mismo valor que el teórico (**Figura 5.63**).

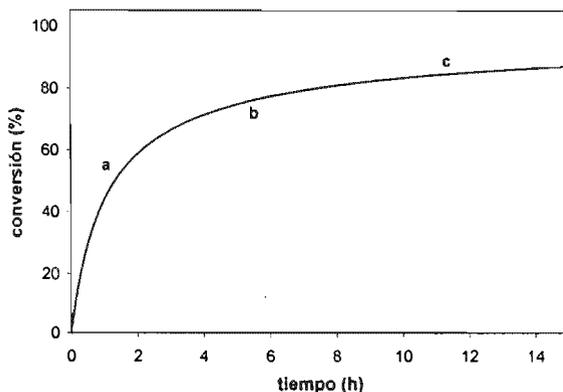


Figura 5.57. Evolución del porcentaje de conversión con el tiempo en la polimerización de estireno en masa a 120°C , usando AIBN como iniciador y diferentes concentraciones del agente controlador (1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano). Resultados generados por el modelo: (a) 1×10^{-2} M, (b) 1×10^{-3} M y (c) 1×10^{-4} M.

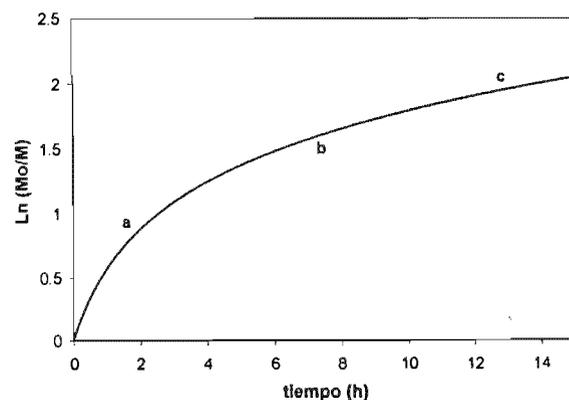


Figura 5.58. Cinética de la polimerización de estireno en masa a 120°C , usando AIBN como iniciador y diferentes concentraciones del agente controlador (1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano). Resultados generados por el modelo: (a) 1×10^{-2} M, (b) 1×10^{-3} M y (c) 1×10^{-4} M.

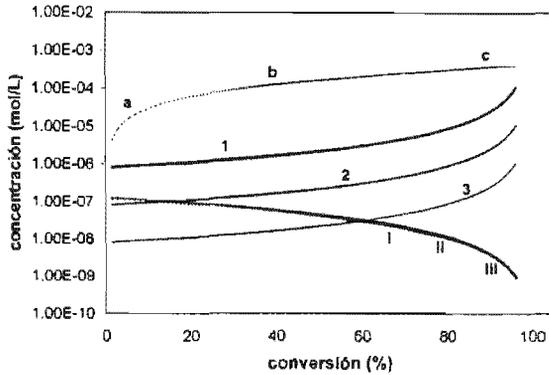


Figura 4.59. Evolución del porcentaje de conversión de: dimero, TEMPO y polímero vivo, con el tiempo en la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador y diferentes concentraciones del agente controlador (1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxi)-1-feniletano). Resultados generados por el modelo. D: (a) 1×10^{-2} M, (b) 1×10^{-3} M y (c) 1×10^{-4} M. TEMPO: (1) 1×10^{-2} M, (2) 1×10^{-3} M y (3) 1×10^{-4} M. Yc: (I) 1×10^{-2} M, (II) 1×10^{-3} M y (III) 1×10^{-4} M.

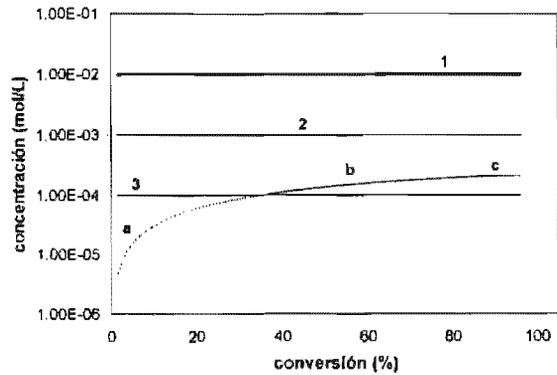


Figura 4.60. Evolución del porcentaje de conversión del polímero muerto y durmiente, con el tiempo en la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador y diferentes concentraciones del agente controlador (1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxi)-1-feniletano). Resultados generados por el modelo. D₀: (a) 1×10^{-2} M, (b) 1×10^{-3} M y (c) 1×10^{-4} M. Z_{no}: (1) 1×10^{-2} M, (2) 1×10^{-3} M y (3) 1×10^{-4} M.

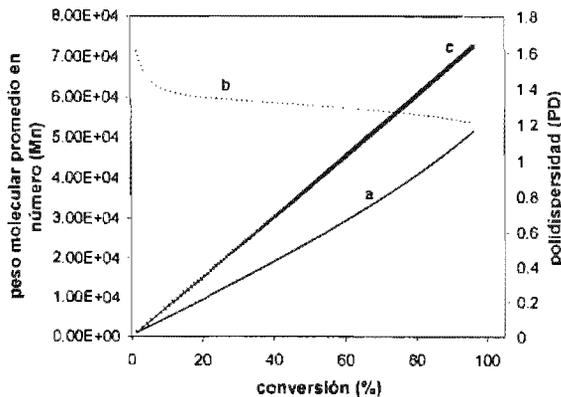


Figura 5.61. Evolución del peso molecular promedio en número y la polidispersidad con el porcentaje de conversión en la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador y (1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxi)-1-feniletano) como agente controlador a una concentración de 1×10^{-2} M. Resultados generados por el modelo. (a) Mn, (b) PD y (c) Mn teórico.

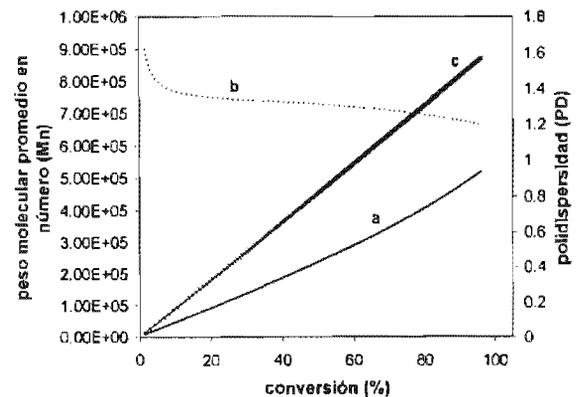


Figura 5.62. Evolución del peso molecular promedio en número y la polidispersidad con el porcentaje de conversión en la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador y (1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxi)-1-feniletano) como agente controlador a una concentración de 1×10^{-3} M. Resultados generados por el modelo. (a) Mn, (b) PD y (c) Mn teórico.

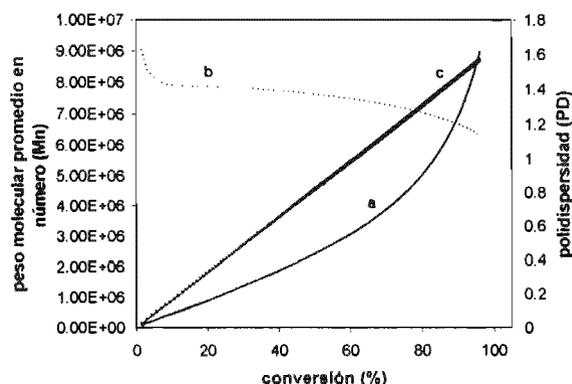


Figura 5.63. Evolución del peso molecular promedio en número y la polidispersidad con el porcentaje de conversión en la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador y (1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxi)-1-feniletano) como agente controlador a una concentración de 1×10^{-4} M. Resultados generados por el modelo. (a) Mn. (b) PD y (c) Mn teórico.

Influencia de la conversión en CLD global para polímero muerto y durmiente usando $[\text{ALKNO}] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (M): Tanto para el polímero durmiente como para el muerto se presentan las distribuciones para 3 diferentes tiempos (8min, 81min y 22.4h) o conversiones (10%, 50% y 90%). A diferencia de las distribuciones para sistemas no controlados, éstas no son tan amplias (Figuras 5.64 y 5.65).

Las distribuciones para polímero durmiente son más estrechas que las de polímero muerto (por un órdenes de magnitud) (Figuras 5.64 y 5.65). En las primeras, se observa como el máximo de la distribución se desplaza hacia longitudes de cadena más grandes, a medida que aumentamos la conversión (Figura 5.64). El valor del máximo de cada una de las distribuciones es constante, lo que indica que la dispersión de la distribución es constante y sólo se desplaza hacia mayores valores promedio de longitud de cadena, al avanzar la reacción.

En el caso de la distribución de polímero muerto, el tamaño promedio de cadena aumenta con el avance de reacción, pero la varianza disminuye, haciendo que la distribución sea más cerrada al aumentar la conversión, como se aprecia en la Figura 4.65.

Influencia de la conversión en CLD global para polímero muerto y durmiente usando $[\text{ALKNO}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (M): Tanto para el polímero durmiente como para el muerto se presentan las distribuciones para 3 diferentes tiempos (8min, 81min y 22.4h) o conversiones (10%, 50% y 90%). A diferencia de las distribuciones para sistemas no controlados, éstas no son tan amplias (Figura 5.66 y 5.67).

Las distribuciones para polímero durmiente son más estrechas que las de polímero muerto (Figuras 5.66 y 5.67). En las primeras, se observa como el máximo se desplaza hacia longitudes de cadena más grandes a medida que aumentamos la conversión (Figura 5.66).

En las distribuciones para polímero muerto también se observa como el máximo se desplaza hacia longitudes de cadena más grandes a medida que aumentamos la conversión (Figura 5.67). En este caso, el valor del máximo de las distribuciones de polímero muerto va aumentando a medida que aumenta la conversión, lo que indica que la varianza va disminuyendo conforme avanza la reacción.

Influencia de la conversión en CLD global para polímero muerto y durmiente usando $[ALKNO]=1 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (M): Tanto para el polímero durmiente como para el muerto se presentan las distribuciones para 3 diferentes tiempos (8min, 81min y 22.4h) o conversiones (10%, 50% y 90%). A diferencia de las distribuciones para sistemas no controlados, éstas no son tan amplias (Figuras 5.68 y 5.69).

La amplitud de las distribuciones para polímero durmiente es prácticamente igual a las de polímero muerto (Figuras 5.68 y 5.69). En las primeras, se observa como el máximo se desplaza hacia longitudes de cadena más grandes a medida que aumentamos la conversión (Figura 5.68).

En las distribuciones para el polímero muerto se observa como el máximo se desplaza hacia longitudes de cadena más grandes a medida que aumentamos la conversión, también se puede apreciar como la dispersión de la distribución disminuye al avanzar la reacción (Figura 5.69).

Al comparar las distribuciones de polímero durmiente a diferentes concentraciones de alcoxiamina encontramos que la varianza de la distribución disminuye ligeramente al disminuir la concentración de alcoxiamina, y el promedio de la distribución de longitud de cadena es mayor.

Al hacer la misma comparación para las distribuciones de polímero muerto, pudimos observar que las distribuciones se hacen más cerradas al disminuir de alcoxiamina.

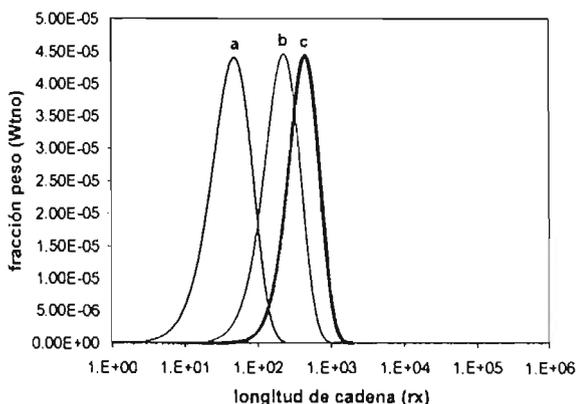


Figura 5.64. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero durmiente en la polimerización de estireno en masa a 120°C usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano como agente controlador, a una concentración de 1×10^{-2} M, para diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 10.56% (t= 8min), (b) 50.20% (t=1.35h) y (c) 90.00% (t=22.4h)

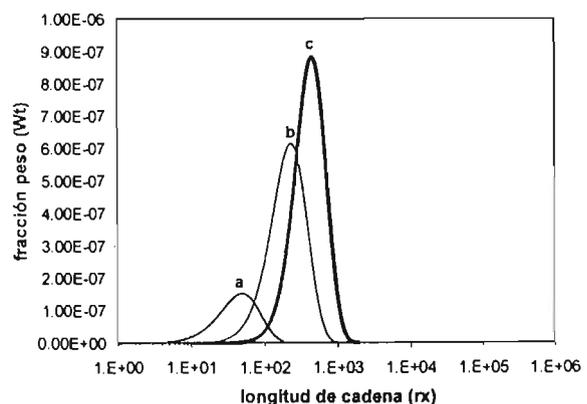


Figura 5.65. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero muerto en la polimerización de estireno en masa a 120°C usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano como agente controlador, a una concentración de 1×10^{-2} M, para diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 10.56% (t= 8min), (b) 50.20% (t=1.35h) y (c) 90.00% (t=22.4h)

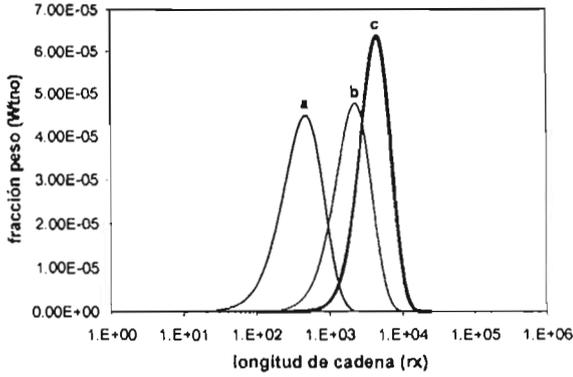


Figura 5.66. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero durmiente en la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxi)-1-feniletano como agente controlador, a una concentración de 1×10^{-3} M, para diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 10.56% (t= 8min), (b) 50.20% (t=1.35h) y (c) 90.00% (t=22.4h)

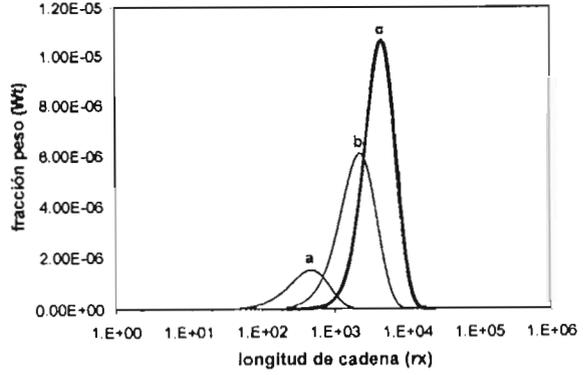


Figura 5.67. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero muerto en la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxi)-1-feniletano como agente controlador, a una concentración de 1×10^{-3} M, para diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 10.56% (t= 8min), (b) 50.20% (t=1.35h) y (c) 90.00% (t=22.4h)

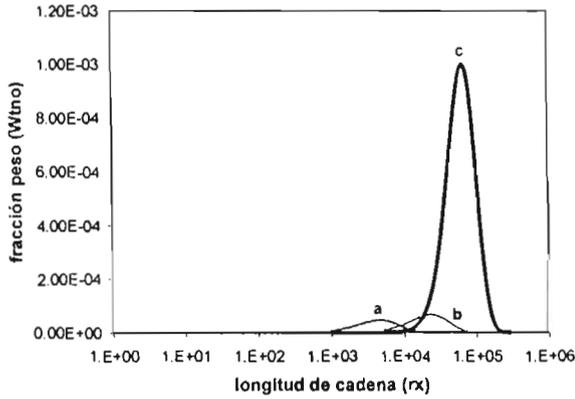


Figura 5.68. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero durmiente en la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxi)-1-feniletano como agente controlador, a una concentración de 1×10^{-4} M, para diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 10.56% (t= 8min), (b) 50.20% (t=1.35h) y (c) 90.00% (t=22.4h)

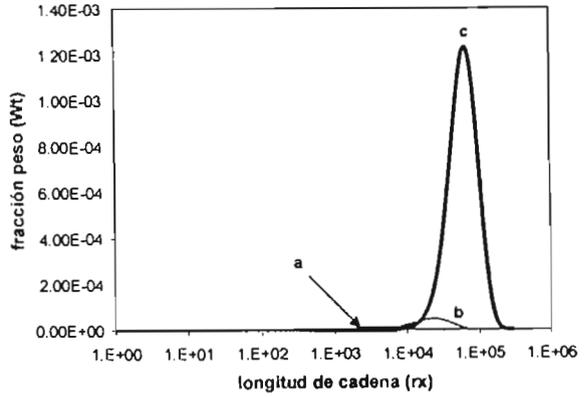


Figura 5.69. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero muerto en la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxi)-1-feniletano como agente controlador, a una concentración de 1×10^{-4} M, para diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 10.56% (t= 8min), (b) 50.20% (t=1.35h) y (c) 90.00% (t=22.4h)

5.2.1.3. Influencia de reacciones colaterales (transferencia al monómero y descomposición de la alcoxiamina).

Se incorporaron al modelo las reacciones de transferencia al monómero, dímero y la degradación de la alcoxiamina. Los resultados obtenidos se compararon con los que se generaron sin considerar las reacciones anteriores (con $k_{des}=1 \times 10^{10}$) y con los datos experimentales de Greszta y Matyjaszewski [10]. La presencia de estas reacciones ocasionó un aumento en la concentración de polímero muerto.

Influencia de las reacciones colaterales en la rapidez de polimerización (conversión).

La evolución de la conversión con y sin reacciones de transferencia es la misma (Figuras 5.70 y 5.71), es decir, la rapidez de polimerización no se altera con la presencia de las reacciones de transferencia. Esto se debe a que la rapidez de reiniciación es igual a la de propagación [2]. Sin embargo, al comparar los resultados obtenidos con el modelo con los datos experimentales (Figura 5.71) [10], podemos observar que los primeros están por encima de los segundos. Quizá se deba a que nosotros asumimos que la rapidez de reiniciación era igual a la de propagación.

Influencia de las reacciones colaterales en la concentración de nitróxido, dímero y concentración de radicales libres: La concentración de ninguna de estas especies se ve afectada por la presencia de las reacciones colaterales (Figura 5.72).

El hecho de que la descomposición de la alcoxiamina no afecte a la concentración del nitróxido, quizá se deba a que la constante de descomposición no sea muy grande.

En cuanto a la concentración de la hidroxilamina (Figura 5.72), si comparamos la evolución de la concentración de ésta con los resultados (también teóricos) de Greszta y Matyjaszewski [10], podemos ver que está 3 ordenes de magnitud por debajo y, además, la curva para este especie prácticamente se mantiene constante a lo largo de la polimerización, a diferencia de la obtenida por Greszta y Matyjaszewski, la cual va aumentando a lo largo del proceso.

Influencia de las reacciones colaterales en la concentración de polímero muerto y durmiente. Las reacciones colaterales sólo afectan a la concentración de polímero muerto, la cual aumenta cuando existen dichas reacciones (Figura 5.73). Esto se debe a que las reacciones de transferencia al monómero y al dímero generan polímero muerto. En el caso de la descomposición de la alcoxiamina, ésta debería afectar al polímero durmiente, ya que al reducir la concentración de la alcoxiamina se reduce la concentración del nitróxido y, por lo tanto, el número de especies durmientes, lo cual no sucede; quizá se debe a la constante de descomposición de la alcoxiamina.

La concentración de polímero durmiente alcanza rápidamente el estado estacionario (2 minutos y 3% de conversión), lo cual concuerda con los resultados obtenidos por Greszta y Matyjaszewski [10].

Influencia de las reacciones colaterales en M_n y PD. Las reacciones colaterales aumentan la PD y disminuyen M_n (Figura 5.74). Las reacciones de transferencia de cadena al monómero y al dímero reducen el número de moléculas de polímero pequeñas (de bajo peso

molecular) y por consiguiente M_n . Al disminuir M_n aumenta la diferencia entre M_n y M_w y por lo tanto también la polidispersidad aumenta.

Si comparamos con los resultados experimentales de Greszta y Matyjaszewski [10] se observa que el M_n obtenido en este trabajo está por debajo de los resultados experimentales (Figura 5.74) a partir del 40% de conversión (aproximadamente). Lo mismo sucede cuando comparamos los resultados experimentales con el M_n teórico. Esto es consecuencia de la iniciación térmica, la cual genera algunos radicales libres que crecen sin control y que mueren rápidamente, generando cadenas de bajo peso molecular, que al promediarse con las cadenas durmientes (presentes en mayor concentración que las primeras) ocasionan que el valor del peso molecular sea más bajo de lo esperado [196-60].

En cuanto a la polidispersidad obtenida, ésta fue un poco más alta de lo esperado (1.56 con reacciones colaterales y 1.42 sin reacciones colaterales). Greszta y Matyjaszewski [10] para este mismo caso obtuvieron polidispersidades de 1.4 y 1.1 (aproximadamente), respectivamente. Esto se debe a que los pesos moleculares que obtuvimos son menores que los de estos autores.

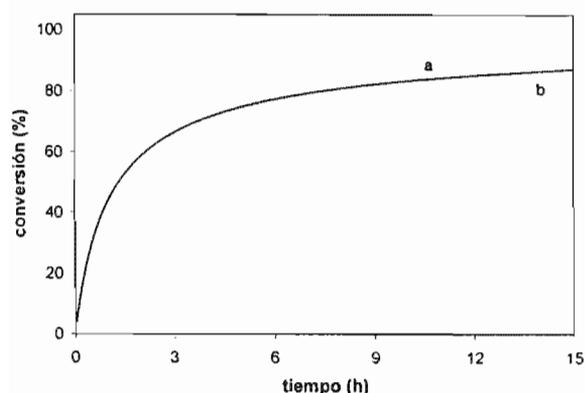


Figura 5.70. Evolución del porcentaje de conversión con el tiempo en la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano como agente controlador, con y sin reacciones colaterales (transferencia de cadena al monómero y al dímero, así como la descomposición de la alcoxiamina). Resultados generados por el modelo: (a) sin reacciones colaterales y (b) con reacciones colaterales

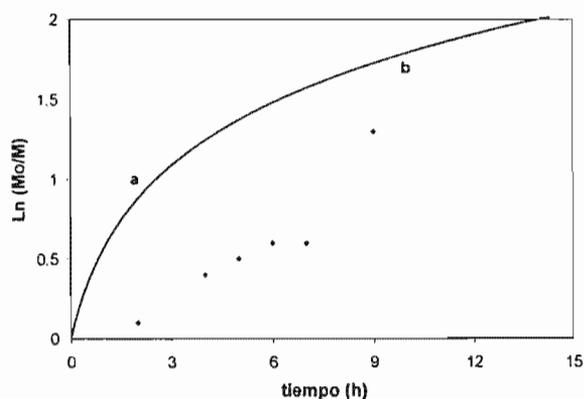


Figura 5.71. Cinética de la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano como agente controlador, con y sin reacciones colaterales (transferencia de cadena al monómero y al dímero, así como la descomposición de la alcoxiamina). Resultados generados por el modelo: (a) sin reacciones colaterales y (b) con reacciones colaterales. Resultados experimentales [10] (*).

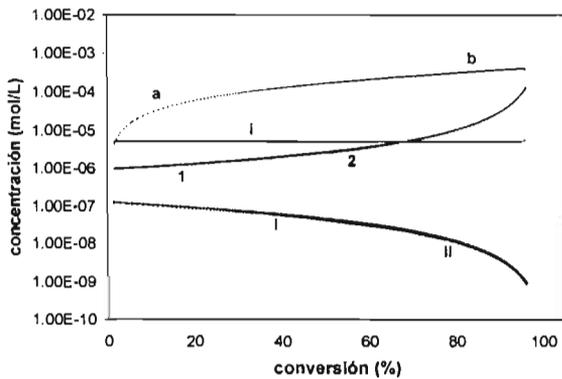


Figura 5.72. Evolución del porcentaje de conversión de dimer, TEMPO y polímero vivo, con el tiempo en la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano como agente controlador, con y sin reacciones colaterales (transferencia de cadena al monómero y al dímero, así como la descomposición de la alcoxiamina). Resultados generados por el modelo. D: (a) sin reacciones colaterales y (b) con reacciones colaterales. TEMPO: (1) sin reacciones colaterales y (2) con reacciones colaterales. Y_0 : (i) sin reacciones colaterales y (ii) con reacciones colaterales. HNO: (i) con reacciones colaterales

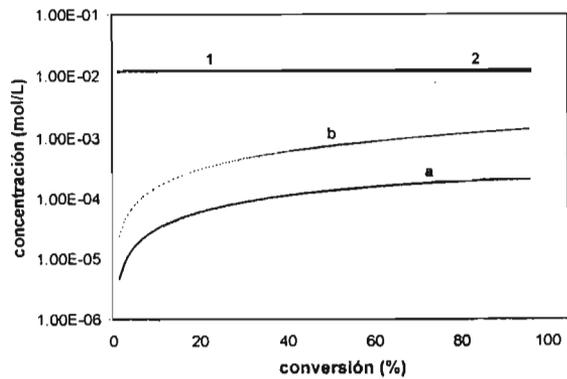


Figura 5.73. Evolución del porcentaje de conversión del polímero muerto y durmiente, con el tiempo en la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano como agente controlador, con y sin reacciones colaterales (transferencia de cadena al monómero y al dímero, así como la descomposición de la alcoxiamina). Resultados generados por el modelo. Q_0 : (a) sin reacciones colaterales y (b) con reacciones colaterales. ZnO : (1) sin reacciones colaterales y (2) con reacciones colaterales

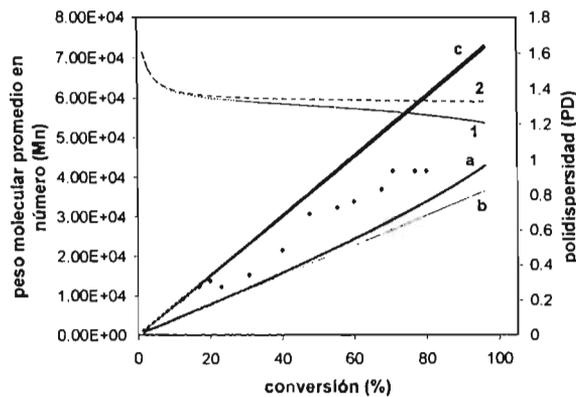


Figura 5.74. Evolución del peso molecular promedio en número y la polidispersidad con el porcentaje de conversión en la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano como agente controlador, con y sin reacciones colaterales (transferencia de cadena al monómero y al dímero, así como la descomposición de la alcoxiamina). Resultados generados por el modelo. Mn: (a) sin reacciones colaterales, (b) con reacciones colaterales y (c) teórico. PD: (1) sin reacciones colaterales (2) con reacciones colaterales. Resultados experimentales [10] (•).

Influencia de la conversión en CLD global para polímero muerto y durmiente considerando la existencia de reacciones colaterales. Tanto para el polímero durmiente como para el muerto se presentan las distribuciones para 3 diferentes tiempos (8min, 81min y 22.4h) o conversiones (10%, 50% y 90%). A diferencia de las distribuciones para sistemas no controlados, éstas no son tan amplias (**Figuras 5.75 a 5.78**).

a) Sin reacciones colaterales

Las distribuciones para polímero durmiente son más cerradas que las de polímero muerto (**Figuras 5.75 y 5.76**). En las primeras, se observa como el máximo se desplaza hacia longitudes de cadena más grandes a medida que aumentamos la conversión (**Figura 5.75**). El máximo de las distribuciones se mantiene constante para las distribuciones del 10% y 50% y 90% (aunque esta última disminuye ligeramente), lo que indica que la varianza se mantiene constante la avanzar la reacción.

En las distribuciones para el polímero muerto se observa que la distribución se hace más cerrada al avanzar la reacción; es decir, que el carácter viviente del sistema mejora al avanzar la reacción (**Figura 5.76**).

Con reacciones colaterales

Como se aprecia en las **Figuras 5.77 y 5.78**, las curvas de la distribución de longitud de cadena para polímero durmiente y muerto, respectivamente, presentan el mismo comportamiento cualitativo que en el caso sin reacciones colaterales (**Figuras 5.75 y 5.76**). No obstante, en el caso con presencia de reacciones colaterales, las distribuciones en ambos casos parecen ser ligeramente más estrechas (menor dispersión). Ello podría deberse al hecho de que al haber transferencia a moléculas pequeñas (monómero y dímero), se restringiera marginalmente la formación de moléculas muy grandes, que pudieran ensanchar la distribución (nótese que la distribución graficada es una distribución en peso, por lo que las cadenas grandes tienen más impacto en la forma de la distribución).

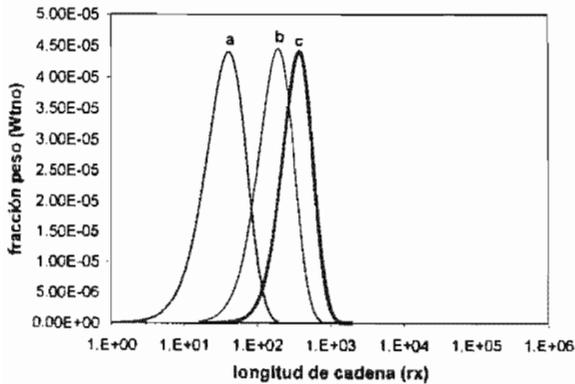


Figura 5.75. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero durmiente en la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano como agente controlador, sin reacciones colaterales (transferencia de cadena al monómero y al dímero, así como la descomposición de la alcoxiamina) a diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 10.56% (t= 8min), (b) 50.20% (t=1.35h) y (c) 90.00% (t=22.4h)

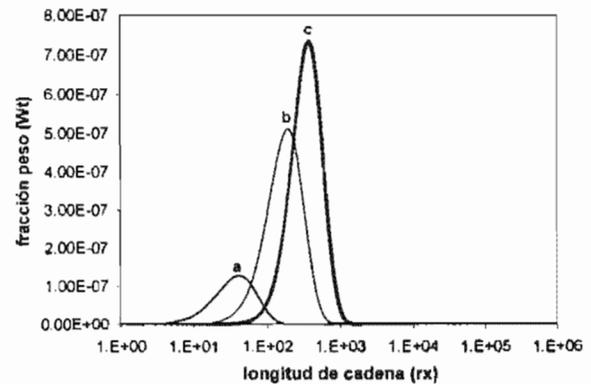


Figura 5.76. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero muerto en la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano como agente controlador, sin reacciones colaterales (transferencia de cadena al monómero y al dímero, así como la descomposición de la alcoxiamina) a diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 10.56% (t= 8min), (b) 50.20% (t=1.35h) y (c) 90.00% (t=22.4h)

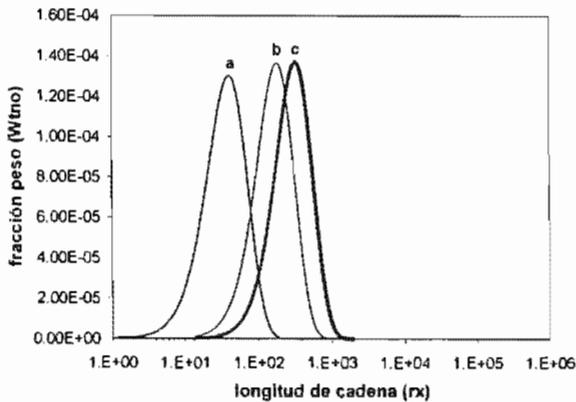


Figura 5.77. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero durmiente en la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano como agente controlador, con reacciones colaterales (transferencia de cadena al monómero y al dímero, así como la descomposición de la alcoxiamina) a diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 10.56% (t= 8min), (b) 50.20% (t=1.35h) y (c) 90.00% (t=22.4h)

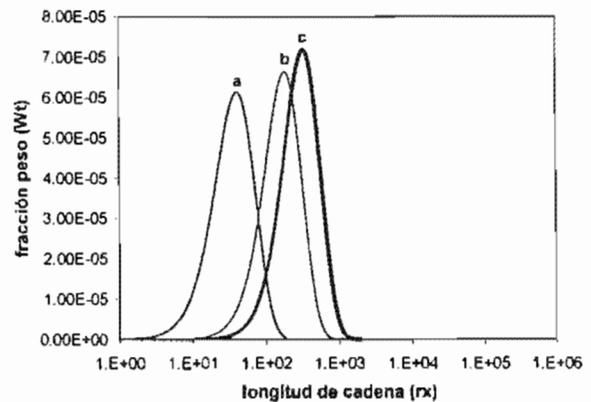


Figura 5.78. Evolución de la distribución total de longitud de cadena de polímero muerto en la polimerización de estireno en masa a 120°C, usando AIBN como iniciador y 1-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil)-1-feniletano como agente controlador, con reacciones colaterales (transferencia de cadena al monómero y al dímero, así como la descomposición de la alcoxiamina) a diferentes porcentajes de conversión. Resultados generados por el modelo: (a) 10.56% (t= 8min), (b) 50.20% (t=1.35h) y (c) 90.00% (t=22.4h)

CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

La TFN [29] se ha aplicado a sistemas convencionales con diferentes arquitecturas, es decir, con poblaciones de polímero tanto lineal como ramificado; de hecho, fue diseñada para tratar con sistemas en los que hay formación de gel. Es importante hacer notar que la TFN [29], a pesar de ser un método aproximado, es capaz de generar MWD muy similares a las obtenidas por un método más estricto, como lo es el método de "solución directa" [30], el cual requiere de un número muy elevado de ecuaciones, de más herramienta computacional y de un mayor tiempo en la resolución del problema. En cambio, la TFN [29] calcula la distribución en un tiempo relativamente corto (de dos a diez minutos, dependiendo del sistema y de la tolerancia elegida) usando un número razonable de ecuaciones. Actualmente, existe otro método para el cálculo de MWD, es el método de Tobita que utiliza simulación Monte Carlo (MC) [27, 28], sin embargo, éste también implica mucho tiempo de computadora en la resolución del problema (más de 5 horas).

En este estudio se demostró que la TFN [29] también se puede aplicar a procesos de homopolimerización, tanto convencional como controlada, en los que no hay gel.

En el caso de los procesos convencionales, se modeló la polimerización por radicales libres en solución de estireno, metacrilato de metilo, acrilato de butilo y acetato de vinilo, obteniendo para cada uno de estos la MWD, sus promedios en peso y en número, y si hay presencia de gel. Además, se encontró que la aparición del gel, en un sistema donde hay terminación por combinación, depende del valor de la constante de transferencia de cadena al polímero, ya que de acuerdo con lo reportado en la literatura [207], un mismo monómero puede presentar varias constantes, las cuales dependen del método y de las condiciones en que se hayan determinado. La polimerización de monómeros con altas constantes de transferencia al polímero, como el acetato de vinilo y el acrilato de butilo, presentan formación de gel a elevadas conversiones, mientras que la polimerización de monómeros con constantes de transferencia de cadena al polímero pequeñas no, tal es el caso del estireno y el metacrilato de metilo. La simulación de los dos últimos presentó algunos problemas numéricos.

En cuanto a la polimerización de sistemas controlados, se modeló el caso específico de la polimerización controlada por nitroxidos de estireno en masa, y se encontró que la TFN [29] era capaz de generar la distribución de pesos moleculares de polímero muerto y durmiente; aunque al igual que en el caso convencional se observaron algunos problemas numéricos. El hecho de contar con una distribución para cada especie, nos permite saber si el control del sistema se mantiene o se pierde.

Es necesario resaltar que, el uso de la TFN [29] para obtener MWD en un sistema como el anterior, en el que no hay formación de gel, está "sobrada", ya que ésta podría calcularse usando sólo los momentos totales. Sin embargo, se decidió emplear la TFN [29] con el propósito de que los resultados generados por este trabajo, se usen para llevar a cabo la adaptación de dicha técnica a un proceso de polimerización controlada/"viviente", en el que si haya formación de gel, y de este modo poder calcular su MWD. La formación de gel en un proceso controlado se puede realizar a través de la copolimerización de monómeros vinílicos o divinílicos.

En general, la TFN [29] demostró ser muy sensible a la precisión numérica en las condiciones iniciales de los momentos, al conjunto de las concentraciones de las especies pequeñas, y al conjunto de constantes cinéticas empleadas. También se comprobó que los problemas numéricos se acentuaban cuando la transferencia al polímero era muy baja, o nula, como en el caso del estireno.

Finalmente, se encontró que las predicciones del modelo usando la TFN son lógicas, ya que a pesar de no contar en todos los casos con datos experimentales, los resultados del modelo coinciden con la información existente en la literatura [211, 212, 218, 10].

Recomendaciones

El modelo puede ser mejorado si se consideran los efectos difusivos, pues como se pudo observar, la falta de ellos provoca que los resultados generados por el modelo estén por debajo de los experimentales. También se podría agregar reacciones que produzcan puntos de ramificación trifuncionales y tetrafuncionales, es decir reacciones con dobles enlaces terminales, internos y colgantes. En este trabajo se considera la producción de especies con dobles enlaces terminales como parte del polímero muerto, pero nunca se separan.

Con el fin de evaluar el desempeño del modelo, convendría hacer algunos experimentos con las condiciones usadas en este trabajo.

En cuanto a los problemas numéricos, estos se podrían atenuar un poco si se adimensionalizará el sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas.

NOMENCLATURA.

AC	Acido acrílico
ACA	Acrilamidas
ACETS	Acetoxiestireno
AD	Aducto (oligómero resultado de polimerizar el nitróxido o la alcoxiamina con un monómero)
AIBN	Azo-bis-isobutilonitrilo
[ALKNO]	Concentración de alcoxiamina (mol L^{-1})
ANM	Anhídrido maléico
ATRP	Polimerización radicalica por transferencia de átomo
$[B_{1,r}]$	Concentración de polímero muerto de la primera generación ramificada (mol L^{-1})
$[B_{i,r}]$	Concentración de polímero muerto de la i-ésima generación ramificada (mol L^{-1})
BA	Acrilato de butilo
BHP	Hidroperóxido de terbutilo
BM	Bimolecular (usa nitróxido/iniciador o aducto/iniciador)
BMM	Metacrilato de butilo
$[B_{1,r}NO]$	Concentración de polímero durmiente de la primera generación de polímero ramificado (mol L^{-1})
$[B_{i,r}NO]$	Concentración de polímero durmiente de la i-ésima generación de polímero ramificado (mol L^{-1})
BPO	Peróxido de benzoilo
BS-DBN	di-ter-butilo N-óxido 2-benzoiloxi-1-feniletano (aducto)
BS-TEMPO	oligómero o unímero de estireno que tiene en un extremo al nitróxido TEMPO y al otro un radical del peróxido de benzoilo (aducto)

BV	Benzoato de vinilo
C	Copolimerización
C_{tr}	Constante de transferencia
C_{-tr}	Constante de transferencia reversible
CA	Copolímeros alternados
CB	Copolímeros en bloque
C-DB	Copolímeros dibloque
CDB	Ditiobenzoato de cumilo
CDTP	1-Ditionaftalato de 2-cianoprop-2-ilo
CLD	Distribución de longitud de cadena global
CPDA	Fenilditioacetato de cumilo
CPDB	Ditiobenzoato de 2-(2-cianopropilo)
CPPCDA	1-pirrolcarboditioato de 2-(2-cianopropilo)
C-PROXYL	3-carboxy-2,2,5,5-tetrametil-1-pirrolidina n-óxido.
CRP	Polimerización radicalica controlada
CS	Copolímeros en estrella
CT	Copolímeros en tribloque
CTB	Copolímeros en tribloque
CVD	Cloruro de vinilidieno
[D]	Concentración del dímero (mol L^{-1})
[D _{rad}]	Concentración del radical dimérico (mol L^{-1})
DA	Ditioacetatos

DAC	Ditioalcanoatos
DACTCT	Derivados de ácidos tiocarboxílicos
DB	Ditiobenzoatos
DBN	Nitróxido de di-ter-butilo
DC	Ditiocarbamatos
DCP	Peróxido de dicumilo
DDSACA	Derivados sustituidos de acrilamida
DEPN	Nitróxido de n-terbutil-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropilo
DMACA	Dimetilacrilamida
DS	Derivados de estireno
DVBP	4,4-divinilbifenilo
E	Polimerización en emulsión
f	Factor de eficiencia
FTTC	Tritiocarbonatos funcionalizados
GC	Copolímeros injertados
GPC	Cromatografía de permeación en gel
Graft	Polímeros injertados
H	Homopolimerización
[HNO]	Concentración de hidroxilamina (mol L^{-1})
H-O	Oligómeros
[I]	Concentración de iniciador (mol L^{-1})
IB-MA	Metacrilato de isobutilo

IBVE	Isobutil vinil éter
K	Constante de equilibrio
k_1	Constante de rapidez de formación térmica del dímero (considerando formación del dímero reversible) ($L mol^{-1} s^{-1}$)
k_{-1}	Constante de rapidez de desaparición térmica del dímero (considerando formación del dímero reversible) (s^{-1})
k_{ac}	Constante de rapidez de activación del radical polimérico (para polímero durmiente) (s^{-1}).
k_{ac1}	Constante de rapidez de activación del radical monomérico (para alcoxiamina) (s^{-1})
k_{add}	Constante de rapidez de adición al carbonilo del agente RAFT ($L mol^{-1} s^{-1}$)
k_{-add}	Constante de rapidez de fragmentación del macroradical intermediario RAFT 1 (s^{-1})
k_{β}	Constante de rapidez de fragmentación del macroradical intermediario RAFT 1 (s^{-1})
k_d	Constante de rapidez de disociación del iniciador (s^{-1})
k_{des}	Constante de rapidez de desactivación del radical polimérico (para polímero durmiente) ($L mol^{-1} s^{-1}$)
k_{des1}	Constante de rapidez de desactivación del radical monomérico (para alcoxiamina) ($L mol^{-1} s^{-1}$)
k_{dim}	Constante de rapidez de formación térmica del dímero (considerando formación del dímero irreversible) ($L mol^{-1} s^{-1}$)
k_{fd}	Constante de rapidez de transferencia de cadena al dímero ($L mol^{-1} s^{-1}$)
k_{fm}	Constante de rapidez de transferencia de cadena al monómero ($L mol^{-1} s^{-1}$)
k_{fp}	Constante de rapidez de transferencia de cadena al polímero ($L mol^{-1} s^{-1}$)
k_{fs}	Constante de rapidez de transferencia de cadena al solvente ($L mol^{-1} s^{-1}$)
k_i	Constante de rapidez de iniciación ($L mol^{-1} s^{-1}$)
k_{ic}	Constante de rapidez del primer paso de iniciación (Constante de rapidez de la primera propagación) ($L mol^{-1} s^{-1}$)

k_{ip}	Constante de rapidez de formación de los radicales monoméricos y diméricos (constante de iniciación térmica) ($L mol^{-1} s^{-1}$)
k_p	Constante de rapidez de propagación ($L mol^{-1} s^{-1}$)
k_{pp}	Constante de rapidez de propagación del radical generado por la transferencia de cadena al solvente
k_{tc}	Constante de rapidez de terminación por combinación ($L mol^{-1} s^{-1}$)
k_{td}	Constante de rapidez de terminación por desproporción ($L mol^{-1} s^{-1}$)
k_{tr}	Constante de rapidez de transferencia de cadena ($L mol^{-1} s^{-1}$)
k_{-tr}	Constante de rapidez de transferencia de cadena reversible ($L mol^{-1} s^{-1}$)
$[L_r]$	Concentración de polímero muerto lineal ($mol L^{-1}$)
$[L_rNO]$	Concentración de polímero durmiente lineal ($mol L^{-1}$)
LSODE	Subrutina comercial para resolver sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias
$[M]$	Concentración de monómero ($mol L^{-1}$)
M_n	Peso molecular promedio en número
$[M_{rd}]$	Concentración del radical monomérico ($mol L^{-1}$)
M_w	Peso molecular promedio en peso
MAC	Monómeros acrílicos
MAOE-G	Glucósido de 2-metacriloxietilo
MC	Método de Monte Carlo
MCTC	Compuestos multi-ditiocarbónicos
MEDB	Ditiobenzoato de 1-metoxicarbonil etilo
MEMO	Método de momentos
MG	Metacrilato de glicidilo

MM	Monomolecular (usa alcoxiamina o alcoxiamina/aducto)
MMA	Metacrilato de metilo
[MNO]	Concentración de alcoxiamina formada "in situ" (mol L^{-1})
MRE	Monómeros receptores de electrones
MWD	Distribución de pesos moleculares
N-AZA	Nitróxidos tipo difenil azabutano
ngen	Número de generaciones
NMRP	Polimerización radicalica controlada por nitróxidos
[NO]	Concentración de nitróxido (mol L^{-1})
ODA	Acrilato de octadecilo
ODE's	Sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias
OH-S-TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina n-óxido-1-feniletano
OPEA	o-feniletalcoxiamina
P	Simulador PREDICI
[P _r]	Concentración de polímero muerto global (mol L^{-1})
PANB	Método de división de acuerdo al número de ramas
PBA-DEPN	oligómero de butil acrilato que tiene en un extremo al nitróxido DEPN (aducto)
PD	Polidispersidad
PEDB	Ditiobenzoato de 1-feniletilo
PEPDTA	Fenilditioacetato de 1-feniletano
[P,NO]	Concentración de polímero durmiente global (mol L^{-1})
PPE	Polifenilacetileno

PROXYL	N-óxido de 2,2,5 trimetil-5 fenilpirrolidona (2,2'5-trimethyl-phenilpyrrolidiny-1-oxy). Nitróxido
PROXYL-FtBuOE	2,2,5 trimetil-5 fenilpirrolidona N-óxido-1-fenil-2-terbutoxi etano
PS-DBN	oligómero de estireno que tiene en un extremo al nitróxido DBN (aducto)
PS-DEPN	Oligómero de estireno que tiene en un extremo al nitróxido DEFN (aducto)
PS-PEDB	Oligómero de estireno que tiene en un extremo al PEDB
PS-PEPDTA	Oligómero de estireno que tiene en un extremo al PEPDTA
PS-TEMPO	oligómero de estireno que tiene en un extremo al nitróxido TEMPO (aducto)
Q_i	Momentos de la concentración de polímero muerto global (mol L^{-1})
$[R \cdot]$	Concentración del radical proveniente del iniciador (mol L^{-1})
$[R \cdot]_r$	Concentración de polímero vivo global (mol L^{-1})
$[R \cdot]_{0,r}$	Concentración de polímero vivo lineal (mol L^{-1})
$[R \cdot]_{1,r}$	Concentración de polímero vivo de la primera generación ramificada (mol L^{-1})
$[R \cdot]_{i,r}$	Concentración de polímero vivo de la i-ésima generación ramificada (mol L^{-1})
RAFT	Polimerización radicalica controlada por transferencia de cadena de adición fragmentación reversible
$[S]$	Concentración de solvente (mol L^{-1})
S-BA-PROXYL	oligómero de butil acrilato que tiene en un extremo al nitróxido PROXYL (aducto)
S-DBN	Diterbutilo n-óxido-1-feniletano
S-DEPN	N-ter-butyl-1-dietilfosfono-2,2 dimetilpropil N-óxido-1-feniletano
Sol-AqM	Polimerización en solución en medio acuoso
SS	Estireno sustituido

St	Estireno
S-TEMPO	2,2,6,6 tetrametilpiperidina n-óxido - o - bencilo (1-(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)-1-phenylethane). Alcoxiamina
Star	Polímeros en estrella
T	Temperatura (°C)
TC	Tritiocarbonatos
TEMPO	n-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina
TEMPO-B	2,2,6,6-tetrametilpiperidina n-óxido-1-fenilmetano
TEMPO-CN	propionitrilo de 2-(2,2,6,6-tetrametilpiperidina n-óxido)
TEMPO-FtBuOE	2,2,6,6 tetrametilpeperidina N-óxido-1-fenil-2-terbutoxi etano
TEMPO-iBut	isobutirato de 2-(2,2,6,6 tetrametilpeperidina n-óxido)
TEMPO-Prop	propionato de 2-(2,2,6,6 tetrametilpeperidina n-óxido)
TFN	Técnica de fraccionación numérica
TIPNO	3-óxido de 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexano
TPB	Tritioerbenzoatos
TTSSP-MA	Metacrilato de 3-[tris(trimetilsililoxy) silil] propilo
VA	Acetato de vinilo
VP	Vinilpiridina
2-VP	2-vinil piridina
$W_{(i,rx)}$	Distribución de longitud de cadena para cada generación de polímero
W_g	Fracción gel
$W_{t(i,rx)}$	Distribución de longitud de cadena global para polímero muerto
$W_{INO(i,rx)}$	Distribución de longitud de cadena global para polímero durmiente

X	Xantatos (ditiocarbonatos)
X_{n0}	Longitud de cadena promedio en número para la generación de polímero lineal
X_{ni}	Longitud de cadena promedio en número para la i-ésima generación de polímero ramificada
X_{w0}	Longitud de cadena promedio en peso para la generación de polímero lineal
X_{wi}	Longitud de cadena promedio en peso para la i-ésima generación de polímero ramificado
X_w	Longitud de cadena promedio en peso
X_n	Longitud de cadena promedio en número (Grado de polimerización)
XDM	Xiloxano de dimetilo
Y_i	Momentos de la concentración de polímero vivo global (mol L^{-1})
ZNO_i	Momentos de la concentración de polímero durmiente global (mol L^{-1})

Letras Griegas

$\beta_{j,i}$	Momentos de la concentración de polímero muerto desde la primera hasta la j-ésima generación (mol L^{-1})
λ_i	Momentos de la concentración de polímero muerto lineal (mol L^{-1})
$\rho_{j,i}$	Momentos de la concentración de polímero vivo lineal y desde la primera hasta la j-ésima generación (mol L^{-1})
$\beta_{NO_{j,i}}$	Momentos de la concentración de polímero durmiente desde la primera hasta la j-ésima generación (mol L^{-1})

λNO_i	Momentos de la concentración de polímero durmiente lineal (mol L^{-1})
τ	Parámetro del análisis de sensibilidad paramétrico
β	Parámetro del análisis de sensibilidad paramétrico
ε	Parámetro del análisis de sensibilidad paramétrico

BIBLIOGRAFIA

- [1] Angulo Sánchez, J.L. *Caracterización fisicoquímica de polímeros*. Limusa Noriega Editores, 1^a. Reimpresión, México, 1999, 7-32
- [2] Odian, G. *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons, 3rd. ed., USA, 1993.
- [3] Matyjaszewski, K. Overview: Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization. In Controlled radical polymerization; Matyjaszewski, K., Ed.; ACS Symposium Series 685, American Chemical Society, Washington D.C., 1998, 2-30
- [4] Matyjaszewski, K. Comparison and Classification of Controlled/Living Radical Polymerizations. In Controlled/living radical polymerization. Progress in ATRP, NMP and RAFT; Matyjaszewski, K., Ed.; ACS Symposium Series 768, American Chemical Society, Washington D.C., 2000, 2-26
- [5] Greszta, D.; Mardare, D.; Matyjaszewski K. Living Radical Polymerization. 1. Possibilities and Limitations. *Macromolecules*, 1994, 27(3), 638-644.
- [6] Matyjaszewski, K.; Müller, AHE. Macromolecular nomenclature note no.12. Naming of Controlled, Living and "Living" Polymerizations. *Polymer Preprints. (American Chemical Society Division Polymer Chemistry)*, 1997, 38 (1), 6.
- [7] Darling, T.R.; Davis, T.P.; Fryd, M.; Gridnev, A.A.; Haddleton, D.M.; Ittel, S.D.; Matheson, R.R.; Moad, G.; Rizzardo, E. Living Polymerization: Rationale for Uniform Terminology. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38, 1706-1708.
- [8] Matyjaszewski, K.; Mardare, D. Living Radical Polymerization. *Polymeric Materials Encyclopedia*, Salamone, J.C., Ed.; CRC Press, USA, 1996, 3840-3846
- [9] Webster, O.W. Living Polymerization Methods. *Science*, 1991, 251, 887-893.
- [10] Greszta, D.; Matyjaszewski, K. Mechanism of controlled/"living" radical polymerization of styrene in the presence of nitroxyl radicals. Kinetics and simulation. *Macromolecules*, 1996, 29(24), 7661-7670
- [11] Bonilla, J.; Saldívar, E.; Flores-Tlacuahuac, A.; Vivaldo-Lima, E.; Pfaender, R.; Tiscareño-Lechuga F. Detailed modeling, simulation and parameter estimation of nitroxide mediated living free radical polymerization of styrene. *Polymer Reaction Engineering*, 2002, 10 (4), 227-263
- [12] Fukuda, T.; Goto, A.; Ohno K. Mechanism and kinetics of living radical polymerizations. *Macromolecular Rapid Communications* 2000, 21 (4), 151-165.
- [13] Goto, A.; Fukuda, T. Comparative study on activation rate constants for some styrene/nitroxide systems. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2000, 201 (16), 2138-2142
- [14] Fukuda, T.; Terauchi, T.; Goto, A.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Miyamoto, T.; Kobatake, S.; Yamada, B. Mechanisms and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization. *Macromolecules*, 1996, 29(20), 6393-6398
-

-
- [15] Matyjaszewski, K.; Woodworth, B.E.; Zhang, X.; Gaynor, S.G.; Metzner, Z. Simple and Efficient Synthesis of Various Alkoxyamines for Stable Free Radical Polymerization. *Macromolecules*, **1998**, 31(17), 5955-5957
- [16] Li, I.Q.; Knauss, D.M.; Priddy, D.B.; Howell, B.A. Synthesis and reactivity of functionalized alkoxyamine initiator for nitroxide-mediated radical polymerization of styrene. *Polymer International*, **2003**, 52, 805-812
- [17] Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, Y.K.; Krstina, J.; Mayadunne, R.T.A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. Living free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (the life of RAFT). *Polymer International*, **2000**, 49, 993-1001
- [18] Destarac, M.; Charmot, D.; Franck, X.; Zard, S.Z. Dithiocarbamates as universal reversible addition-fragmentation chain transfer agents. *Macromolecular Rapid Communications*, **2000**, 21 (15), 1035-1039
- [19] Mayadunne, R.T.A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y.K.; Moad, G.; Thang, S.H. Living Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization) Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents. *Macromolecules*, **1999**, 32(21), 6977-6980
- [20] Chong, B.Y.K.; Krstina, J.; Le, T.P.T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. Thiocarbonylthio Compounds [S=C(Ph)S-R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Role of the Free-Radical Leaving Group (R). *Macromolecules*, **2003**, 36(7), 2256-2272
- [21] Chiefari, J.; Mayadunne, R.T.A.; Moad, C.L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M.A.; Thang, S.H. Thiocarbonylthio Compounds (S=C(Z)S-R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). *Macromolecules*, **2003**, 36(7), 2273-2283
- [22] Vana, P.; Quinn, J.F.; Davis, T.P.; Barner-Kowollik, C. Recent Advances in the Kinetics of Reversible Addition Fragmentation Chain-Transfer Polymerization. *Australian Journal of Chemistry*, **2002**, 55, 425-431
- [23] Barner-Kowollik, C.; Quinn, J.F.; Nguyen, T.L.U.; Heuts, J.P.A.; Davis, T.P. Kinetics Investigations of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerizations: Cumyl Phenylthioacetate Mediated Homopolymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate. *Macromolecules*, **2001**, 34(22), 7849-7857
- [24] Perrier, S.; Barner-Kowollik, C.; Quinn, J.F.; Vana, P.; Davis, T.P. Origin of Inhibition Effects in the Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of Methyl Acrylate. *Macromolecules*, **2002**, 35(22), 8300-8306.
- [25] Butté, A.; Ghielmi, A.; Storti, G.; Morbidelli, M. Calculation of molecular weight distributions in free-radical polymerization with chain branching. *Macromolecular Theory and Simulations*, **1999**, 8(5), 498-512.
-

-
- [26] (a) Ide, N.; Fukuda, T. Nitroxide-Controlled Free-Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl Monomers. Evaluation of pendant vinyl Reactivity. *Macromolecules*, **1997**, 30(15), 4268-4271. (b) Ide, N.; Fukuda, T. Nitroxide-Controlled Free-Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl Monomers. 2. Gelation. *Macromolecules*, **1999**, 32(1), 95-99
- [27] Tobita, H. Kinetics of Long-Chain Branching via Transfer to Polymer: 2. New Theory to Predict Molecular Weight Distribution. *Polymer Reaction Engineering*, **1992-1993**, 1(3), 379-405.
- [28] Tobita, H. Molecular Weight Distribution in Free Radical Polymerization with Long-Chain Branching. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **1993**, 31, 1363-1371.
- [29] Teymour, F.; Campbell, J.D. Analysis of the Dynamics of Gelation in Polymerization Reactors Using the "Numerical Fractionation" Technique. *Macromolecules*, **1994**, 27(9), 2460-2469.
- [30] Papavasiliou, G.; Birol, I.; Teymour, F. Calculation of Molecular Weight Distributions in Non-Linear Free-Radical Polymerization Using the Numerical Fractionation Technique. *Macromolecular Theory and Simulations*. **2002**, 11(5), 533-548.
- [31] Hindmarsh AC. *LSODE. A Software Package for the Solution of Differential Systems of Equations*. Lawrence Livermore National Laboratory : Livermore, CA, **1981**
- [32] Fossey, J.; Lefort, D.; Sorba, J. *Free radicals in organic chemistry*. John Wiley & Sons. Great Britain, **1995**, 37-38
- [33] Naik, N.; Braslau, R. Synthesis and Applications of Optically Actives Nitroxides. *Tetrahedron*, **1998**, 54, 667-696
- [34] Solomon, D.H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P. 1986, *U.S. Pat. 4,581,429*
- [35] (a) Grimaldi, S.; Le Moigne, F.; Finet, J.P.; Tordo, P.; Nicol, P.; Plechot, M.M.; WO 96124620, August 15, 1996. (b) Grimaldi, S.; Finet, J.P.; Le Moigne, F.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. Acyclic β -Phosphonylated Nitroxides: A New Series of Counter-Radicals for "Living"/Controlled Free Radical Polymerization. *Macromolecules*, **2000**, 33(4), 1141-1147. (c) Lacroix-Desmazes P.; Lutz, J.F.; Boutevin, B. N-tert-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide as counter radical in the controlled free radical polymerization of styrene: kinetic aspects. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2000**, 201(6), 662-669
- [36] (a) Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C.J. Development of a Universal Alkoxyamine for "Living" Free Radical Polymerizations. *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, 121(16), 3904-3920. (b) Benoit, D; Harth, E.; Fox, P.; Waymouth, R.M.; Hawker, C.J. Accurate Structural Control and Block Formation in the Living Polymerization of 1,3-Dienes by Nitroxide-Mediated Procedures. *Macromolecules*, **2000**, 33(2), 363-370.
- [37] (a) Fischer, H. "The Persistent Radical Effect in "Living" Radical Polymerization" *Macromolecules*, **1997**, 30(19), 5666-5672 (b) Fischer, H. *Chemical Review*, **2001**, 101, 3581-3610 (c) Fischer, H. The Persistent Radical Effect in Controlled Radical Polymerizations. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **1999**, 37, 1885-1901.
-

-
- [38] Catala, J.M.; Bubel, F.; Hammouch, S.O. Living Radical Polymerization: Kinetic Results. *Macromolecules*, **1995**, 28(24), 8441-8443
- [39] Cuatrecasas-Díaz, R.; Albores-Velasco, M.; Saldivar-Guerra, E.; Becerril Jiménez, F. Nitroxide mediated polymerization using diphenyl azabutane N-oxides. A study of electronic effects and of the [nitroxide]/[initiator] ratio on the polymerization control. *Polymer*, **2004**, 45, 815-824
- [40] (a) Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J.P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. Kinetics and Mechanism of Controlled Free-Radical Polymerization of Styrene and n-Butyl Acrylate in the Presence of an Acyclic β -Phosphonylated Nitroxide. *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, 122(25), 5929-5939. (b) Cameron, N.R.C.; Reid, A.J. n-Butyl Acrylate Polymerization Mediated by a PROXYL Nitroxide. *Macromolecules*, **2002**, 35(27), 9890-9895. (c) Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. Mechanism and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization. Thermal Decomposition of 2,2,6,6-Tetramethyl-1-Polystyroxypiperidines. *Macromolecules*, **1997**, 30(8), 2503-2506
- [41] (a) Goto, A.; Fukuda, T. Mechanism and Kinetics of Activation Processes in a Nitroxyl-Mediated Polymerization of Styrene *Macromolecules*, **1997**, 30(17), 5183-5186. (b) Goto, A.; Fukuda, T. Kinetic Study on Nitroxide-Mediated Free Radical Polymerization of tert-Butyl Acrylate. *Macromolecules*, **1999**, 32(3), 618-623. (c) Goto, A.; Fukuda, T. Effects of Radical Initiator on Polymerization Rate and Polydispersity in Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization. *Macromolecules*, **1997**, 30(15), 4272-4277. (d) Yoshikawa, C.; Goto, A.; Fukuda, T. Quantitative Comparison of Theory and Experiment on Living Radical Polymerization Kinetics. 1. Nitroxide-Mediated Polymerization. *Macromolecules*, **2002**, 35(15), 5801-5807.
- [42] (a) Veregin, R.P.N.; Odell, P.G.; Michalak, L.M.; Georges, M.K. The Pivotal Role of Excess Nitroxide Radical in Living Free Radical Polymerizations with Narrow Polydispersity. *Macromolecules*, **1996**, 29 (8), 2746-2754. (b) Veregin, R.P.N.; Georges, M.K.; Hammer, G.K.; Kazmaier, P.M. Mechanism of Living Free Radical Polymerization with Narrow Polydispersity: Electron Spin Resonance and Kinetics Studies. *Macromolecules*, **1995**, 28(13), 4391-4398. (c) Li, I.; Howell, B.A. Kinetics of Decomposition of 2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenylethoxy)piperidine and its Implications on Nitroxyl-Mediated Styrene Polymerization. *Macromolecules*, **1995**, 28(19), 6692-6693. (d) Georges, M.K.; Veregin, R.P.N.; Kazmaier, P.M.; Hamer, G.K. Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules*, **1993**, 26(11), 2987-2988
- [43] Hui, A.W.; Hamielec, A.E. Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures. An Experimental Study. *Journal of Applied Polymer Science*, **1972**, 16, 749-769
- [44] Barner-Kowollik, C.; Quinn, J.F.; Morsley, D.R.; Davis, T.P. Modeling the Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Process in Cumyl Dithiobenzoate-Mediated Styrene
-

-
- Homopolymerizations: Assessing Rate Coefficients for the Addition-Fragmentation Equilibrium. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2001**, 39, 1353-1365
- [45] Calitz, F.M.; Tonge, M.P.; Sanderson, R.D. Kinetic and Electron Spin Resonance Analysis of RAFT Polymerization of Styrene. *Macromolecules*, **2003**, 36(1), 5-8
- [46] Sperling, L.H. *Introduction to physical polymer science*. John Wiley & Sons, USA, **1992**, 382-447
- [47] Dotson, N.A.; Galván, R.; Lawrence, R.L.; Tirrel, M. *Polymerization Process Modeling*, VCH Publishers Inc., USA, **1996**, 145-146; 205-257
- [48] Tobita, H.; Hamielec, A.E. A Kinetic Model for Network Formation in Free Radical Polymerization. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1988**, 20/21, 501-543
- [49] (a) Mark, H.F. Bikales, N. M.; Overberger, C.G.; Menges, G. Cross-linking. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Kroschwitz, J.I. Executive Editor, V. 4; Wiley & Sons, 2nd edition, USA, **1989**, 350-395 (b) Bikales, N. M.; Overberger, C.G.; Menges, G. Gels. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Kroschwitz, J.I. Executive Editor, V. 7, Wiley & Sons, 2nd edition, USA, **1989**, 514-516 (c) Bikales, N. M.; Overberger, C.G.; Menges, G. Gel point. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Kroschwitz, J.I. Executive Editor, Supplement Wiley & Sons, 2nd edition, USA, **1989**, 343-351
- [50] Hamielec, A.E.; Tobita, H. Polymerization Process. Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 28, Wiley-VCH 6th edition, **2003**, 200-221
- [51] Vivaldo-Lima, E.; Hamielec, A.E.; Wood, P.E. Batch Reactor Modelling of the Free Radical Copolymerization Kinetics of Styrene/Divinylbenzene up to High Conversions. *Polymer Reaction Engineering*, **1994**, 2, 87-162.
- [52] Matsumoto, A. Network Polymers (Vinyl-Type). *Polymeric Materials Encyclopedia*, Salamone, J.D. Editor in Chief. V.6, CRC Press, USA, **1996**, 4570-4575
- [53] Tobita, H. Structural Requirements for Gel Formation. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **1998**, 36, 2015-2018.
- [54] Chapra, S.C.; Canale, R.P. *Métodos numéricos para ingenieros*, McGraw-Hill, 3a. ed., **2001**, pp. 763-789
- [55] Hall, G.; Watt, J.M. *Modern Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*. Oxford University Press, Great Britain, **1976**, pp. 90-95, 154-158
- [56] Hoffman, J.D. *Numerical Methods for Engineers and Scientists*. McGraw-Hill, USA, **1992**, pp. 283-305
- [57] (a) Gear, C.W. The Automatic Integration of Ordinary Differential Equations. *Communications of the Association for Computing Machinery*, **1971**, 14(1-12), 176-179. (b) Gear, C.W. The Numerical Integration of Ordinary Differential Equations. *Mathematics of Computation*, **1967**, 21, 146-156
-

-
- [58] Nordsiedk, A. On Numerical Integration of Ordinary Differential Equations. *Mathematics of Computation*, **1962**, 16, 22-49
- [59] Shampine, L.F.; Gear, C. W. A user's View of Solving Stiff Ordinary Differential Equations. *SIAM Review*, **1979**, 21(1), 1-17
- [60] Cuatepotzo-Díaz R. Nitróxidos de tipo azabutano. Síntesis, relaciones estructura-reactividad y efectos sobre el control de la polimerización "viviente" por radicales libres. *Tesis doctoral*. UNAM, **2005**.
- [61] Ferington, T.E.; Tobolsky, A.V. *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 4510-4512
- [62] Borsig, E.; Lazar, M.; Capla, M.; Florian, S. *Angew. Makromol. Chem.* **1969**, 9, 89.
- [63] Lee, M.; Minoura, Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1978**, 74, 1726
- [64] Braun, D. *Macromol. Symp.*, **1996**, 111, 63
- [65] Hungenberg, K.D.; Bandermann, F. *Makromol. Chem.*, **1983**, 184, 1423
- [66] Otsu, T.; Yoshida, M. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1982**, 3, 127.
- [67] Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules*, **1995**, 28, 1721.
- [68] Wang, J.S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5614.
- [69] Wang, J.S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **1995**, 28, 7901.
- [70] Wei, M.; Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1997**, 38(2), 233
- [71] Wei, M.; Xia, J.; McDermott, N.E.; Matyjaszewski, K. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **1997**, 38(2), 231.
- [72] Granel, C.; Dubois, P. Jerome, R.; Teyssie, P. *Macromolecules*, **1996**, 29, 8576
- [73] Uegaki, H.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **1997**, 30, 2249
- [74] Percerc, V.; Barboiu, B.; Neumann, A.; Ronda, J.C.; Zhao, M. *Macromolecules*, **1996**, 29, 3665.
- [75] Rizzardo, E.; Meijs, G.F.; Tang, S.H. *Macromol. Symp.* **1995**, 98, 101.
- [76] Lowe, A. B.; McCormick, C. L. Homogeneous Controlled Free Radical Polymerization in Aqueous Media. *Australian Journal of Chemistry*, **2002**, 55, 367-379
- [77] Chiefari, J.; Chong, Y.K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T.P.T.; Mayadunne, R.T.A.; Meijs, G.F.; Moad, C.L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules*, **1998**, 31(16), 5559-5562
- [78] Mayadunne, R.T.A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J. Living polymers by the use of trithiocarbonates as reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agents: ABA triblock copolymers by radical polymerization in two steps. *Macromolecules*, **2000**, 33(2), 243-245
- [79] Taton, D.; Wilczewska, A. Z.; Destarac, M. *Macromolecular Rapid Communications*, **2001**, 22, 1497.
- [80] Francis, R.; Ajayaghosh, A. *Macromolecules*, **2000**, 33, 4699
-

-
- [81] Ladaviere, C.; Dörr, N.; Claverie, J. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 5370
- [82] Laus, M.; Papa, R.; Sparnacci, K.; Alberti, A.; Benaglia, M.; Macciantelli, D. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7269
- [83] Chong, Y.K.; Le, T.P.T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. A More versatile route to block copolymers and other polymers of complex architecture by living radical polymerization: the RAFT process. *Macromolecules*, **1999**, *32*(6), 2071-2074
- [84] Moad, G.; Anderson, A.G.; Ercole, F.; Johnson, C.H.J.; Krstina, J.; Moad, C.L.; Rizzardo, E.; Spurling, T.H.; Thang, S.H. Controlled-Growth Free-Radical Polymerization of Methacrylates Esters: Reversible Chain Transfer versus Reversible Termination. In Controlled radical polymerization; Matyjaszewski, K., Ed.; *ACS Symposium Series 685*, American Chemical Society, Washington D.C., **1998**, 332-360
- [85] Quinn, J.F.; Chaplin, R.P.; Davis, T.P. Facile synthesis of comb, star, and graft polymers via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, **2002**, *40* (17), 2956-2966
- [86] Le, T.P.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. *Int. Patent 98/011478*, **1998**.
- [87] Stenzel-Rosenbaum, M.; Chen, V.; Fane, A.G.; Davis, T.P. Star-polymer synthesis via radical reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, **2001**, *39* (16): 2777-2783
- [88] Prescott, S.W. et.al. "RAFT in emulsion polymerization: What makes it different?" *Aust. J. Chem.*, **2002**, *55*(6-7), 415-424.
- [89] Monteiro, M.J.; de Barbeyrac, J. Free radical polymerization of styrene in emulsion using a reversible addition-fragmentation chain transfer agent with a low transfer constant: Effect on rate, particle size, and molecular weight. *Macromolecules*, **2001**, *34*(13), 4416-4423
- [90] Uzulina, I.; Kanagasabapathy, S.; Claverie, J. Reversible Addition Fragmentation Transfer (RAFT) Polymerization in Emulsion *Macromolecular Symposia*, **2000**, *150*, 33-38
- [91] Monteiro, M.J.; Hodgson, M.; De Brower, H. The influence of RAFT on the rates and molecular weight distribution of styrene in seeded emulsion polymerizations. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, **2000**, *38*(21), 3864-3874
- [92] Monteiro, M.J.; Sjöberg, M.; van der Vlist, J. Synthesis of butyl acrylate-styrene block copolymers in emulsion by reversible addition-fragmentation chain transfer: Effect of surfactant migration upon film formation. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, **2000**, *38*(23), 4206-4217
- [93] Prescott, S.W.; Ballar, M.J.; Rizzardo, E. Successful use of RAFT techniques in seed emulsion polymerization of styrene: Living character, RAFT agent transport, and rate of polymerization. *Macromolecules*, **2002**, *35*(14), 5417-5425
- [94] Rizzardo E.; Chiefari, J.; Mayadunne, R.T.A.; Moad, G.; Thang, S.H. Synthesis of Defined Polymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. In
-

-
- Controlled/living radical polymerization. Progress in ATRP, NMP and RAFT; Matyjaszewski, K., Ed.; *ACS Symposium Series 768*, American Chemical Society, Washington D.C., **2000**, 278-296.
- [95] Bothe, M.; Schmidt-Naake, G. Alpha, omega-nitroxide-capped polystyrenes and poly(butyl acrylate)s as macroinitiators for the free-radical polymerization of methyl methacrylate. *Macromolecular Rapid Communications*, **2003**, 24(15), 900-905
- [96] Cheng, C.; Yang, N.L. Investigation of nitroxide-mediated radical polymerization of methacrylates initiated by PS-TEMPO adduct. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **2003**, 225, U575-U575, 299-POLY Part
- [97] (a) Robin, S.; Gnanou, Y. Synthesis of Polystyrene-Polyacrylate Block Copolymers by Nitroxide-Mediated Radical Polymerization; Matyjaszewski, K., Ed.; *ACS Symposium Series 768*, American Chemical Society, Washington D.C., **2000**, 334-345 (b) Robin, S.; Gnanou, Y. Triblock copolymers based on styrene and n-butyl acrylate by nitroxide-mediated radical polymerization: Problems and solutions. *Macromolecular Symposia*, **2001**, 165, 43-53.
- [98] Tang, C.B.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. Preparation of polyacrylonitrile-block-poly(n-butyl acrylate) copolymers using atom transfer radical polymerization and nitroxide mediated polymerization processes. *Macromolecules*, **2003**, 36(5), 1465-1473
- [99] Fischer, A.; Brembilla, A.; Lochon, P. Influence of initiator in controlled radical polymerization using nitroxide capping: the case of N,N-dimethylacrylamide. Synthesis of block copolymers of 4-vinylpyridine and N,N-dimethylacrylamide. *European Polymer Journal*, **2001**, 37, 33-37.
- [100] Diaz, T.; Fischer, A.; Jonquieres, A. Controlled polymerization of functional monomers and synthesis of block copolymers using beta-phosphonylated nitroxide. *Macromolecules*, **2003**, 36(7), 2235-2241
- [101] Schierholz, K.; Givehchi, M.; Fabre, P. Acrylamide-based amphiphilic block copolymers via nitroxide-mediated radical polymerization. *Macromolecules*, **2003**, 36(16), 5995-5999
- [102] Bian, K.; Cunningham, M.F. Nitroxide-Mediated Living Radical Polymerization of 2-Hydroxyethyl Acrylate and the Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers. *Macromolecules*, **2005**, 38(3), 695-701
- [103] He, T.; Li, D.; Sheng, X.; Zhao, B. Synthesis of ABC 3-Miktoarm Star Polymers from a Trifunctional Initiator by Combining Ring Opening Polymerization, Atom Transfer Radical Polymerization, and Nitroxide-Mediated Radical Polymerization. *Macromolecules*, **2004**, 37(9), 3128-3135
- [104] (a) Miura, Y.; Sakai, Y.; Yamaoka, K. Synthesis of AB₂ 3- and AB₄ 5- Miktoarm Star Copolymers Initiated from Dendritic Tri- and Penta-Functional Initiators by Combination of Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone and Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2005**, 206, 504-512 (b) Miura, Y.; Yoshida, Y. Synthesis of Six-Arm Star Polymer by Nitroxide-Mediated "Living" Radical
-

- Polymeization. *Polymer Journal*, **2002**, 34(10), 748-754 (c) Miura, Y.; Yoshida, Y. Synthesis of Functional Alkoxyamines and Application to Syntheses of Well-Defined Star Polymers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2002**, 203(5/6), 879-888
- [105] Miura, Y.; Okada, M. Synthesis of densely grafted copolymers by nitroxide-mediated radical polymerization of styrene using poly(phenylacetylene)s as a macroinitiator. *Polymer*, **2004**, 45(19), 6539-6546.
- [106] Liu, B.; Hu, C.P. Synthesis and characterization of well defined graft copolymer of styrene and n-butyl acrylate. *ACTA Polym. Sin.*, **2002**, (1), 47-52
- [107] Bon, S.A.F.; Bosveld, M.; Klumperman, B.; German, A. L. Controlled Radical Polymerization in Emulsion. *Macromolecules*, **1997**, 30(2), 324-326
- [108] Marestin, C.; Noël, C.; Guyot, A.; Claverie, J. Nitroxide Mediated Living Radical Polymerization of Styrene in Emulsion. *Macromolecules*, **1998**, 31(12), 4041-4044
- [109] Cao, J.; He, J.; Li, C.; Yang, Y. Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene in Emulsion. *Polymer Journal*, **2001**, 33(1), 75-80
- [110] Lansalot, M.; Farcet, C.; Charleux, B.; Vairon, J.P.; Pirri, R.; Tordo, P. Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Emulsion and Miniemulsion Polymerization of Styrene. Matyjaszewski, K. Ed.; *ACS Symposium Series 768*, American Chemical Society, Washington D.C., **2000**, 138-151
- [111] Qiu, J.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems *Progress in Polymer Science*, **2001**, 26(10), 2083-2134
- [112] Farcet, C.; Lansalot, M.; Charleux, B.; Pirri, R.; Vairon, J.P. Mechanistic Aspects of Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization of Styrene in Miniemulsion, Using a Water-Soluble Radical Initiator. *Macromolecules*, **2000**, 33(23), 8559-8570
- [113] Prodpran, T.; Dimonie, V.L.; Sudol, E.D.; El-Aasser, M.S. Nitroxide-Mediated Living Free Radical Miniemulsion Polymerization of Styrene. *Macromolecular Symposia*, **2000**, 155, 1-14
- [114] MacLeod, P.J.; Barber, R.; Odell, P.G.; Keoshkerian, B.; Georges, M.K. Stable Free Radical Miniemulsion Polymerization *Macromolecular Symposia*, **2000**, 155, 31-38
- [115] Pan, G.; Sudol, E.D.; Dimonie, V.L.; El-Aasser, M.S. Nitroxide-Mediated Living Free Radical Miniemulsion Polymerization of Styrene. *Macromolecules*, **2001**, 34(3), 481-488.
- [116] Cunningham, M.; Xie, M.; McAuley, K.B.; Keoshkerian, B.; Georges, M.K. Nitroxide-Mediated Styrene Miniemulsion Polymerization. *Macromolecules*, **2002**, 35(1), 59-66
- [117] Wang, A.R.; Zhu, S. Effects of Diffusion-Controlled Radical Reactions on RAFT Polymerization. *Macromolecular Theory and Simulations*, **2003**, 12(2/3), 196-208
- [118] Moad, G.; Chiefari, J.; Mayadunne, R.T.A.; Moad, C.L.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. Initiating Free Radical Polymerization. *Macromolecular Symposia*, **2002**, 182, 65-80

-
- [119] Vana, P.; Davis, T.P.; Barner-Kowollik, C. Kinetic Analysis of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerizations: Conditions for Inhibition, Retardation, and Optimum Living Polymerization. *Macromolecular Theory and Simulations*, **2002**, 11(8), 823-835
- [120] Quinn, J.F.; Barner, L.; Rizzardo, E.; Davis, T.P. Living Free-Radical Polymerization of Styrene under a Constant Source of γ Radiation. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2002**, 40, 19-25
- [121] Mayadunne, R.T.A.; Moad, G.; Rizzardo, E. Multiarm organic compounds for use as reversible chain-transfer agents in living radical polymerizations. *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 6811-6814
- [122] Farmer, S.C.; Patten, T.E. (Thiocarbonyl- α -thio)carboxylic Acid Derivatives as Transfer Agents in Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerizations. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2002**, 40, 555-563.
- [123] Zhang, M.; Ray, H. Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization with RAFT Chemistry. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40(20), 4336-4352
- [124] Monteiro, M.J.; Brouwer, H. Intermediate Radical Termination as the Mechanism for Retardation in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *Macromolecules*, **2001**, 34(3), 349-352
- [125] Goto, A.; Sato, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. Mechanism and Kinetics of RAFT-Based Living Radical Polymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate *Macromolecules*, **2001**, 34(3), 402-408
- [126] Quinn, J.F.; Rizzardo, E.; Davis, T.P. Ambient temperature reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *Chem. Commun.* **2001**, 1044-1045
- [127] Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Mayadunne, R.; Moad, G.; Thang, S. Tailored Polymer Architectures by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer. *Macromolecular Symposia*, **2001**, 174, 209-212
- [128] Hawthorne, D.G.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. Living Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT): Direct ESR Observation of Intermediate Radicals. *Macromolecules*, **1999**, 32(16), 5457-5459
- [129] Chaumont, P.; Colombani, D.; Boiteau, L.; Lamps, J.P.; Zink, M.O.; Nair, C.P.R.; Charmot, D. Chapter 22. Free-Radical Synthesis of Functional Polymers Involving Addition-Fragmentation Reactions. In *Controlled radical polymerization*, Matyjaszewski K. Ed.; ACS Symposium Series 685, American Chemical Society, USA, **1998**, 362-376
- [130] Moad, C.L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. Chain Transfer Activity of ω -Unsaturated Methyl Methacrylate Oligomers. *Macromolecules*, **1996**, 29(24), 7717-7726
- [131] Barner-Kowollik, C.; Coote, M.L.; Davis, T.P.; Radom, L.; Vana, P. Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Process and the Strength and Limitations of Modeling: Comment
-

-
- on the Magnitude of the Fragmentation Rate Coefficient. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2003**, *41*, 2828-2832
- [132] Wang, A.R.; Zhu, S.; Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T.; Monteiro, M.S. A Difference of Six Orders of Magnitude: A Reply to "The Magnitude of the Fragmentation Rate Coefficient *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2003**, *41*, 2833-2839
- [133] Moad, G.; Mayadunne, R.T.A.; Rizzardo, E.; Skidmore, M.; Thang, S.H. Synthesis of Novel Architectures by Radical Polymerization with Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). *Macromolecular Symposia*, **2003**, *192*, 1-12
- [134] Wang, A.R.; Zhu, S. Modeling the Reversible Addition-Fragmentation Transfer Polymerization Process. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2003**, *41*, 1553-1566
- [135] Luo, Y.W. Monte Carlo simulations for the very beginning of RAFT seeded emulsion polymerization. *Chem. J. Chinese U.*, **2003**, *24*(10), 1926-1928
- [136] Donovan, M.S.; Lowe, A.B.; Sanford, T.A. Sulfobetaine-containing diblock and triblock copolymers via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization in aqueous media. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, **2003**, *41*(9), 1262-1281
- [137] Mayadunne, R.T.A.; Jeffery, J.; Moad, G. Living free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (raft polymerization): Approaches to star polymers. *Macromolecules*, **2003**, *36*(5), 1505-1513.
- [138] Lutz, J.F.; Pakula, T.; Matyjaszewski, K. Synthesis and properties of copolymers with tailored sequence distribution by controlled/living radical polymerization. *ACS. Symposium Series 854*, American Chemical Society, Washington D.C., **2003**, 268-282
- [139] Lowe, A.B.; Sumerlin, B.S.; Donovan, M.S. RAFT polymerization in homogeneous aqueous media *ACS. Symposium Series 854*, American Chemical Society, Washington D.C., **2003**, 586-602
- [140] Lutz, J.F.; Kirci, B.; Matyjaszewski, K. Synthesis of well-defined alternating copolymers by controlled/living radical polymerization in the presence of Lewis acids. *Macromolecules*, **2003**, *36*(9), 3136-3145
- [141] Sumerlin, B.S.; Lowe, A.B.; Stroud, P.A. Aqueous solution properties of pH-responsive AB diblock acrylamido copolymers synthesized via aqueous RAFT. *Macromolecules*, **2003**, *36*(16), 5982-5987
- [142] Convertine, A.J.; Sumerlin, B.S.; Thomas, D.B. Synthesis of block copolymers of 2- and 4-vinylpyridine by RAFT polymerization. *Macromolecules*, **2003**, *36*(13), 4679-4681
- [143] Lutz, J.F.; Neugebauer, D.; Matyjaszewski, K. Stereoblock copolymers and tacticity control in controlled/living radical polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, *125*(23), 6986-6993
-

-
- [144] Yuan, J.J.; Ma, R.; Gao, Q. Synthesis and characterization of polystyrene/poly(4-vinylpyridine) triblock copolymers by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization and their self-assembled aggregates in water. *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 89(4), 1017-1025
- [145] Li, Y.G.; Wang, Y.M.; Pan, C.Y. Block and star block copolymers by mechanism transformation 9: Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)/poly(1,3-dioxepane)/polystyrene ABC miktoarm star copolymers by combination of reversible addition fragmentation chain transfer. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, **2003**, 41(9), 1243-1250.
- [146] Gaillard, N.; Guyot, A.; Claverie, J. Block copolymers of acrylic acid and butyl acrylate prepared by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization: Synthesis, characterization, and use in emulsion polymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, **2003**, 41(5), 684-698
- [147] Davis, K.A.; Matyjaszewski, K. Statistical, gradient, block, and graft copolymers by controlled/living radical polymerizations. *Adv. Polym. Sci.*, **2002**, 159, 1-169
- [148] Severac, R.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. Reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) copolymerization of vinylidene chloride and methyl acrylate. *Polymer International*, **2002**, 51(10), 1117-1122
- [149] Barr, D.; Davies, M.C.; Dawkins, J.V. Controlled radical copolymerization of maleic anhydride and substituted styrenes by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, **2002**, 224, 526-POLY Part 2
- [150] Vosloo, J.J.; De Wet-Roos, D.; Tongue, M.P. Controlled free radical polymerization in water-borne dispersion using reversible addition-fragmentation chain transfer. *Macromolecules*, **2002**, 35(13), 4894-4902
- [151] Zhu, M.Q.; Wei, L.H.; Zhou, P. Reversible addition-fragmentation chain transfer copolymerization of vinyl benzoate with electron-withdrawing monomers. *Acta Chim. Sinica.*, **2002**, 60(3), 551-554
- [152] Favier, A.; Charreyre, M.T.; Chaumot, P. Study of the RAFT polymerization of a water-soluble bisubstituted acrylamide derivative. 1. Influence of the dithioester structure. *Macromolecules*, **2002**, 35(22), 8271-8280
- [153] Kirci, B.; Lutz, J.F.; Guner, A. Synthesis of well-defined alternating copolymers of acrylic monomers and styrene by RAFT polymerization in the presence of Lewis acids. *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, **2002**, 224: 478-POLY. Part 2
- [154] McCormick, C.L.; Lowe, A.B. RAFT polymerization in homogeneous aqueous solution. *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, **2002**, 224: 703-POLY Part 2
- [155] Donovan, M.S.; Sanford, T.A.; Lowe, A.B. RAFT polymerization of n,n-dimethylacrylamide in water. *Macromolecules*, **2002**, 35(12), 4570-4572
-

-
- [156] Kirci, B.; Lutz, J.F.; Matyjaszewski, K. Synthesis of well-defined alternating copolymers of poly(methyl methacrylate-alt-styrene) by RAFT polymerization in the presence of Lewis acids. *Macromolecules*, **2002**, 35(7), 2448-2451
- [157] Shinoda, H.; Matyjaszewski, K. Improving the structural control of graft copolymers. Copolymerization of poly (dimethyl siloxane) macromonomer with methyl methacrylate using RAFT polymerization). *Macromolecular Rapid Communications*, **2001**, 22(14), 1176-1181
- [158] Kanagasabapathy, S.; Sudalai, A.; Benicewicz, B.C. Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization for the synthesis of poly(4-acetoxystyrene) and poly (4-acetoxystyrene)-block-polystyrene by bulk, solution and emulsion techniques). *Macromolecular Rapid Communications*, **2001**, 22(13), 1076-1080
- [159] Tsavalas, J.G.; Schork, F.J.; de Brouwer, H. Living radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer in ionically stabilized miniemulsions. *Macromolecules*, **2001**, 34(12), 3938-3946
- [160] Zhu, M.Q.; Wei, L.H.; Zhou, P. Controlled radical copolymerization of iso-butyl vinyl ether with electron-withdrawing monomers" *Acta Polym. Sin.*, **2001**, 3, 418-421
- [161] Zhuang, R.C.; Chen, H.H.; Lin, J. Synthesis of A-B type block copolymers using 1-phenylethyl dithiobenzoate as raft agent. *Acta Polym. Sin.*, **2001**, 3, 288-292
- [162] Mitsukami, Y.; Donovan, M.S.; Lowe, A.B. Water-soluble polymers. 81. Direct synthesis of hydrophilic styrenic-based homo polymers and block copolymers in aqueous solution via RAFT. *Macromolecules*, **2001**, 34(7), 2248-2256
- [163] De Brouwer, H.; Schellekens, M.A.J.; Klumperman, B. Controlled radical copolymerization of styrene and maleic anhydride and synthesis of novel polyolefin-based block copolymers by reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, **2000**, 38(19), 3596-3603
- [164] de Brower, H.; Tsavalas, J.G.; Schork, F.J. Living radical polymerization in miniemulsion using reversible addition-fragmentation chain transfer. *Macromolecules*, **2000**, 33(25), 9239-9246
- [165] Kanagasabapathy, S.; Claverie, J.; Uzulina, U. Synthesis of well-defined triblock copolymer by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization in emulsion. *Abstr. Pap. Am. Chem. S.*, **1999**, 218: 422-POLY Part 2
- [166] Barner, L.; Quinn, J.F.; Barner-Kowollik, C. Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization initiated with gamma-radiation at ambient temperature: an overview. *European Polymer Journal*, **2003**, 39(3), 449-459
- [167] Saricilar, S.; Knott, R.; Barner-Kowollik, C. Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization of 3-[tris(trimethylsilyloxy)silyl] propyl methacrylate. *Polymer*, **2003**, 44(18), 5169-5176.
-

-
- [168] Zhu, J.; Zhu, X.L.; Cheng, Z.P. Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization of octadecyl acrylate. *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied chemistry*, **2003**, A40(9), 963-975
- [169] Lowe, A.B.; Sumerlin, B.S.; McCormick, C.L. The direct polymerization of 2-methacryloxyethyl glucoside via aqueous reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Polymer*, **2003**, 44(22), 6761-6765
- [170] McLeary, J.B.; Tonge, M.P.; Roos, D.D. Controlled, radical reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization in high-surfactant-concentration ionic miniemulsions. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **2004**, 42(4), 960-974
- [171] Benicewicz, B.C.; Nasrullah, M.J.; Vajjula, R. Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization of N-butyl acrylate. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **2003**, 226, U367-U367, 67-Poly Part 2
- [172] McLeary, J.B.; Calitz, F.M.; McKenzie, J.M. Beyond inhibition: A H-1 NMR investigation of the early kinetics of RAFT-mediated polymerization with the same initiating and leaving groups. *Macromolecules*, **2004**, 37(7), 2383-2394
- [173] Zhu, J.; Zhou, D.; Zhu, X.L. Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of glycidyl methacrylate with 2-cyanoprop-2-yl-1-dithionaphthalate as chain-transfer agent. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **2004**, 42(10), 2558-2565
- [174] Liu, J.; Hong, C.Y.; Pan, C.Y. Dihydroxyl-terminated telechelic polymers prepared by RAFT polymerization using functional trithiocarbonate as chain transfer agent. *Polymer*, **2004**, 45(13), 4413-4421
- [175] Russum, J.P.; Jones, C.W.; Schork, F.J. Continuous reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization in miniemulsion utilizing a multi-tube reaction system. *Macromolecular Rapid Communications*, **2004**, 25(11), 1064-1068
- [176] Zhu, J.; Zhou, D.; Zhu, X.L. Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization of isobutyl methacrylate. *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, **2004**, A41(9), 1059-1070
- [177] Lauro, M.F.; Loiseau, J.; Boisson, F. Unexpected end groups of poly(acrylic acid) prepared by RAFT Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **2004**, 42(21); 5439-5462
- [178] Fijten, M.W.M.; Meier, M.A.R.; Hoogenboom, R.; Automated parallel investigations/optimizations of the reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of methyl methacrylate. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **2004**, 42(22), 5775-5783
- [179] Lutz, J.F.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. The Persistent Radical Effect in Nitroxide Mediated Polymerization: Experimental Validity. *Macromolecular Rapid Communications*, **2001**, 22, 189-193
-

-
- [180] Lokaj, J.; Holler, P. Nitroxide-Mediated Homopolymerization and Copolymerization of 2-Vinylpyridine with Styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 80(11), 2024-2030
- [181] Souaille, M.; Fischer, H. Kinetic Conditions for Living and Controlled Free Radical Polymerizations Mediated by Reversible Combination of Transient Propagating and Persistent Radicals: The Ideal Mechanism. *Macromolecules*, **2000**, 33(20), 7378-7394
- [182] Burguière, C.; Dourges, M-A.; Charleux, B.; Vairon, J-P. Synthesis and Characterization of ω -Unsaturated Poly(styrene-*b*-*n*-butyl methacrylate) Block Copolymers Using TEMPO-Mediated Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules*, **1999**, 32(12), 3883-3890
- [183] (a) Fukuda, T.; Goto, A.; Ohno, K.; Tsujii, Y. Mechanism and Kinetic of Nitroxide-Controlled Free-Radical Polymerization. In Controlled radical polymerization. Matyjaszewski K. Ed., *ACS Symposium Series 685*, American Chemical Society, USA, **1998**, 180-199. (b) Georges, M.K.; Veregin, R.P.N.; Daimon, K. The Stable Free-Radical Polymerization Process: Role of Excess Nitroxide. In Controlled radical polymerization. Matyjaszewski K. Ed, *ACS Symposium Series 685*, American Chemical Society, USA, **1998**, 170-179. (c) Bon, S.A.F.; Bergman, F.A.C.; van Es, J.J.G.S.; Klumperman, B.; German, A.L. In Controlled radical polymerization. Matyjaszewski K. Ed., *ACS Symposium Series 685*, American Chemical Society, USA, **1998**, 236-257
- [184] Goto, A.; Terauchi, T.; Fukuda, T.; Miyamoto, T. Gel Permeation chromatographic determination of activation rate constants in nitroxide-controlled free radical polymerization, 1. *Macromolecular Rapid Communications*, **1997**, 18, 673-681
- [185] Ide, N.; Fukuda, T. Nitroxide-Controlled Free Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl Monomers. Evaluation of Pendant-Vinyl Reactivity. *Macromolecules*, **1997**, 30(15), 4268-4271
- [186] Veregin, R.P.N.; Odell, P.G.; Michalak, L.M.; Georges, M.K. Molecular Weight Distributions in Nitroxide-Mediated Living Free Radical Polymerization: Kinetics of the Slow Equilibria between Growing and Dormant Chains. *Macromolecules*, **1996**, 29(10), 3346-3352
- [187] Veregin, R.P.N.; Georges, M.K.; Kazmaier, P.M.; Hamer, G.K. Free Radical Polymerizations of Narrow Polydispersity Resins: Electron Spin Resonance Studies of the Kinetics and Mechanism. *Macromolecules*, **1993**, 26(20), 5316-5320
- [188] Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D.H. The reaction of acyl peroxides with 2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxy. *Tetrahedron Letters*, **1981**, 22, 1165-1168
- [189] Charleux, B. Nitroxide-mediated polymerization in miniemulsion: A direct way from bulk to aqueous dispersed systems. *ACS Symposium Series, 854*, American Chemical Society, Washington D.C., **2003**, 438-451
- [190] Ma, J.W.; Cunningham, M.F.; McAuley, K.B. Model studies of nitroxide-mediated styrene miniemulsion polymerization- Opportunities for process improvement. *Macromolecular Theory and Simulations*, **2003**, 12(1), 72-85
-

- [191] Ma, J.W.; Smith, J.A.; McAuley, K.B. Nitroxide-mediated radical polymerization of styrene in miniemulsion: model studies of alkoxyamine initiated systems. *Chemical Engineering Science*, **2003**, 58(7), 1163-1176
- [192] Ma, J.W.; Cunningham, M.F.; McAuley, K.B. Nitroxide mediated living radical polymerization of styrene in miniemulsion modeling persulfate initiated systems. *Chemical Engineering Science*, **2003**, 58(7), 1177-1190
- [193] Sugino, Y.; Yamamoto, K.; Miwa, Y. Controlled grafting of poly(styrene-ran-n-butyl methacrylate) to isotactic polypropylene with nitroxide-mediated polymerization. *E-Polymers*, **2003**, No. 7
- [194] Ma, J.W.; Cunningham, M.F.; McAuley, K.B. Interfacial mass transfer in nitroxide-mediated miniemulsion polymerization. *Macromolecular Theory and Simulations*, **2002**, 11(9), 953-960
- [195] Lowe, A.B.; McCormick, C.L. Homogeneous controlled free radical polymerization in aqueous media. *Australian Journal of Chemistry*, **2002**, 55(6-7), 367-379
- [196] Le Mecier, C.; Acerbis, S.; Bertin, D.; Chauvin, F.; Gigmès, D.; Guerret, O.; Lansalot, M.; Marque, S.; Le Moigne, F.; Fischer, H.; Tordo, P. Design and Use of β -Phosphorus Nitroxides and Alkoxyamines in Controlled/"living" Free Radical Polymerizations. *Macromolecular Symposia*, **2002**, 182, 225-247.
- [197] Voccia, S.; Jerome, C.; Detrembleur, C. Controlled free radical polymerization of styrene initiated from alkoxyamine attached to polyacrylate chemisorbed onto conducting surfaces. *Chemistry of Materials*, **2003**, 15(4), 923-927
- [198] Bothe, M.; Schmidt-Naake, G. Nitroxide-mediated radical polymerization with bisaminoxy compounds as initiators- Controlled biradical polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2004**, 205(2), 208-216
- [199] Nesbadba, P.; Bugnon, L.; Sift, R. New 7-membered diazepanone alkoxyamines for nitroxide-mediated radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **2004**, 42(13), 3332-3341
- [200] Lacroix-Desmazes, P.; Andre, P.; Desimone, J.M. Macromolecular surfactants for supercritical carbon dioxide applications: Synthesis and Characterization of fluorinated block copolymers prepared by nitroxide mediated radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **2004**, 42(12), 3537-3552
- [201] Bertin, D.; Gigmès, D.; Le Mecier, C. Factors influencing C-ON bond homolysis in alkoxyamines: Unexpected behavior of SG1 (N-(2-methyl-2-propyl)-N-(1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl)-N-oxyl)-based alkoxyamines. *Journal of Organic Chemistry*, **2004**, 69(15), 4925-4930
- [202] Nesvadba, P.; Bugnon, L.; Sift, R. Synthesis of new open-chain alkoxyamines and their evaluation for nitroxide-mediated radical polymerization. *Polymer International*, **2004**, 53(8), 1066-1070
-

-
- [203] Krause, T.; Habicher, W.D.; Messerschmidt, M. A novel method for the synthesis of alkoxyamine initiators for nitroxide-mediated radical polymerization using Mn(OAc) (3) as electron-transfer reagent. *Designed Monomers and Polymers*, **2004**, 7(4), 391-397
- [204] (a) Mayo, F.R. Chain transfer in the polymerization of Styrene VIII. Chain transfer with bromobenzene and mechanism of thermal initiation. *Journal of the American Chemical Society*, **1953**, 75, 6133-6141. (b) Mayo, F.R. *Journal of the American Chemical Society*, **1968**, 90(5), 1289-1295
- [205] (a) McKenna, T.F.; Heredia, M.F. Effect of Solvent on the Rate Constants in Solution Polymerization III. Butyl Acrylate/Vinyl Acetate. *Polymer Journal*, **1999**, 31(1), 7-12. (b) McKenna, T.F.; Villanueva, A.; Santos, A.M. Effect of Solvent on the Rate Constants in Solution Polymerization. Part I. Butyl Acrylate. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **1999**, 37, 571-588
- [206] Buback, M.; Gilbert, R.G.; Hutchinson, R. A.; Klumperman, B.; Kuchta F-D.; Manders, B.G.; O'Driscoll, K.F.; Russell, G.T.; Schweer, J. Critically evaluated rate coefficients for free radical polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1995**, 196(10), 3267-3280
- [207] Brandrup J.; Immergut E.H. *Polymer Handbook*. John Wiley & Sons, 3rd. Edition, USA, **1989**.
- [208] Buback, M.; Kowollik, C.; Kurz, C.; Wahl, A. Termination kinetics of styrene free-radical polymerization studied by time-resolved pulsed laser experiments. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2000**, 201(4), 464-469
- [209] Cowie, JMG. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. Chapman and Hall, 2nd edition, USA, **1991**, 57-59.
- [210] Hutchinson, R.A.; Richards, J.R.; Aronson, M.T. Determination of Propagation Rate Coefficients by Pulsed-Laser Polymerization for Systems with Rapid Chain Growth: Vinyl Acetate. *Macromolecules*, **1994**, 27(16), 4530-4567
- [211] McKenna, T.F.; Villanueva, A. Effect of Solvent on the Rate Constants in Solution Polymerization. Part II. Vinyl Acetate. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **1999**, 37, 589-601
- [212] López Madruga, E.; Fernández-García, M. A kinetic study of free-radical copolymerization of butyl acrylate with methyl methacrylate in solution. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1996**, 197, 3743-3755
- [213] Beuermann, S.; Buback, M.; Davis, T.P.; Gilbert, R.G.; Hutchinson, R.A.; Olaj, O.F.; Russell, G.T.; Schweer, J.; van Herk, A.M. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 2a. Propagation rate coefficients for methyl methacrylate. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1997**, 198, 1545-1560
-

- [214] Fernández-García, M.; Fernández-Sanz, M.; López Madruga, E. A kinetic study of butyl acrylate free radical polymerization in benzene solution. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2000**, 201(14), 1840-1845
- [215] Beuermann, S.; Paquet, D.A.; McMinn, J.H.; Hutchinson, R.A. Determination of Free-Radical Propagation Rate Coefficients of Butyl, 2-Ethylhexyl, and Dodecyl Acrylates by Pulsed-Laser Polymerization. *Macromolecules*, **1996**, 29(12), 4206-4215
- [216] Maeder, S.; Gilbert, R.G. Measurement of Transfer Constant for Butyl Acrylate Free-Radical Polymerization. *Macromolecules*, **1998**, 31(14), 4410-4418
- [217] Plessis, C.; Arzamendi, G.; Leiza, J.R.; Schoonbrood, H.A.S.; Charmot, D.; Asua, J.M. A Decrease in Effective Acrylate Propagation Rate Constants Caused by Intramolecular Chain Transfer. *Macromolecules*, **2000**, 33(1), 4-7
- [218] Kotoulas C.; Krallis A.; Pladis P.; Kiparissides C. A comprehensive Kinetic Model for the Combined Chemical and Thermal Polymerization of Styrene up to High Conversions. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2003**, 204(10), 1305-1314.
-