CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

40 ANIVERSARIO
CIQA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 17 de noviembre de 2016

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **DAVID VICTORIA VALENZUELA** titulado **Comportamientos Anómalos en Polimerización Vía Radicales Libres** el cual fue presentado el día **16 de noviembre de 2016**, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES

Dr. René Darío Peralta Rodríguez
Presidente

Dr. Enrique Saldívar Guerra
Secretario

Dr. José Ramiro Infante Martínez
1er. Vocal

Dra. Lucero Rosales Marines
2do. Vocal

Dr. José Carlos Ortiz Cisneros
3er. Vocal

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: DAVID VICTORIA VALENZUELA **FIRMA** _____

TITULO: Comportamientos Anómalos en Polimerización Vía Radicales Libres.

ASESOR: Dr. Jorge Herrera Ordoñez **FIRMA** _____

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 16 **de** Noviembre **de** 2016

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Sello de la Institución

Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

TESIS

Comportamientos Anómalos en Polimerización Vía Radicales Libres

Presentada por:

DAVID VICTORIA VALENZUELA

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Jorge Herrera Ordoñez

SINODALES

Dr. René Darío Peralta Rodríguez
Presidente

Dr. Enrique Saldívar Guerra
Secretario

Dr. José Ramiro Infante Martínez
1er. Vocal

Dra. Lucero Rosales Marines
2do. Vocal

Dr. José Carlos Ortiz Cisneros
3er. Vocal

Saltillo, Coahuila

Noviembre, 2016

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

TESIS

Comportamientos anómalos en polimerización vía radicales libres

Presentada por:

M.C. DAVID VICTORIA VALENZUELA

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesorado por:

DR. JORGE HERRERA ORDOÑEZ

Saltillo, Coahuila ***Noviembre, 2016***

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 16 de noviembre de 2016

DAVID VICTORIA VALENZUELA

Nombre y Firma

Índice general

Titulo	Página
Dedicatoria	11
Agradecimientos	12
Resumen	13
Objetivo general	14
Objetivos específicos	14
Hipótesis	14
Introducción	15
I Generalidades	17
1.1 Etapas de la polimerización vía radicales libres	18
1.1.2 Iniciación	18
1.1.3 Propagación	19
1.1.4 Terminación	20
1.1.5 Reacciones de transferencia	21
1.1.6 Reacciones de ruptura	22
1.2 Control difusivo y control químico	22
1.3 Generalidades sobre la difusión en polímeros	25
1.4 Modelación matemática	28
II Antecedentes	30
2.1 Autoaceleración en la polimerización vía radicales libres	31
2.2 Reseña de algunos modelos matemáticos	36
2.3 La Ecuación de Smoluchowski	43
2.4 Comportamientos anómalos	45
2.5 Recapitulación	46
III Modelo matemático	48
3.1 Consideraciones generales del modelo	49
3.2 Esquema cinético	50
3.3 Balance de materiales	52

3.4 Calculo de los coeficientes cinéticos 58
3.4.1 Coeficiente de terminación 58
3.4.2 Estimación de $\langle t_{TD} \rangle$ y v_r. 59
3.4.3 Cálculo de γ_{kt} y v_r 62
3.4.4 Cálculo de U_{segm} 64
3.4.5 Cálculo de k_{pd} 65
3.4.6 Coeficiente de transferencia de cadena al monómero 66
3.5 Eficiencia del iniciador 66
3.6 Coeficiente de difusión del monómero 68
3.7 Implementación numérica 69
3.8 Simulación de la polimerización de etileno 75
3.8.1 Descripción general del proceso 76
3.8.2 Reacciones y balances adicionales 79
3.8.3 Coeficiente de difusión del etileno 83
3.8.4 Propiedades físicas y termodinámicas 84
3.8.5 Control de temperatura 85
3.8.6 Coeficientes cinéticos de reacción del etileno 86
IV Discusión y resultados 88
4.1 Resultados del MMA 89
4.1.1 Validación del modelo contra datos experimentales (Caso MMA) 89
4.1.2 Evolución del coeficiente de terminación 97
4.2 Simulación de la polimerización del VAc y comparación contra los resultados de la simulación del MMA 103
4.2.1 Validación del modelo contra datos experimentales (Caso VAc) 104
4.2.2 Comparación VAc contra MMA 110
4.2.3 Utilización de la ecuación de Smoluchowski 113
4.3 Resultados de la simulación del etileno 114

V Conclusiones y recomendaciones 126

5.1 Conclusiones 127

5.2 Recomendaciones 128

Anexos

A Ecuación de Smoluchowski 129

B Verificación del tamaño de paso 132

C Simulación de la polimerización de estireno 134

D Simbología utilizada en el modelo 137

Referencias bibliográficas 143

Índice de figuras

Figura	Página
1.1 Representación de la difusión del monómero a través del volumen libre.	26
2.1 Representación esquemática de la difusión y terminación entre dos radicales poliméricos (Achilias, 2007).	32
2.2 Fases de la polimerización vía radicales libres propuestas por Soh y Sundberg, (1982)	33
2.3 Representación de los cuatro regímenes clásicos de la polimerización vía radicales libres (Achilias, 2007).	35
2.4 Dependencia del coeficiente de colisión de Smoluchowski (KR) con el diámetro de partícula (Dp). PSL=poliestireno; SiO2=sílice (Higashitani et al., 1991).	44
3.1 a) Volumen asociado a una molécula de radical polimérico, b) distancia característica entre dos radicales poliméricos.	59
3.2 Distancia entre radicales, a) mínima, b) máxima.	60
3.3 Trayectoria correcta de colisión entre un radical corto (punto A) y un radical largo (punto B).	62
3.4 Volumen total asociado a la reacción.	63
3.5 Comparación de la eficiencia teórica contra la experimental (Buback et al., 1994) para la polimerización de estireno con AIBN a 70°C.	68
3.6 Comparación de los coeficientes de difusión teóricos de MMA (Faldi et al., 1994) y del PVAc (Yoon et al., 1992) contra datos experimentales en sus respectivas matrices poliméricas.	69
3.7 Comparación del coeficiente de difusión teórico de AIBN calculado con las ecuaciones 1.13 y 1.14 contra los resultados experimentales reportados por Arcos-Casarrubias y Olayo, (2003) a 25°C.	71
3.8 Comparación k_{t0} utilizado en este trabajo contra los reportados en la literatura.	73

3.9 Comparación de k_{trm0} para la polimerización del MMA utilizado en este trabajo contra los reportados en la literatura. 74

3.10 Representación esquemática de un reactor autoclave de cuatro zonas indicando sus controladores de temperatura (TC=1-4). 77

3.11 Comparación del coeficiente de difusión experimental (Balker et al., 1984) a las condiciones señaladas contra el calculado con la ecuación 3-96. 84

4.1 Comparación de los resultados del modelo contra datos experimentales (Balke y Hamielec, 1976) de la evolución de la conversión con respecto al tiempo a) a las temperaturas y concentraciones de iniciador indicadas, b) mismas comparaciones que en la figura a para la temperatura de 90ºC y concentraciones de iniciador indicadas. 89

4.2 Residuos correspondientes a la conversión contra tiempo de los resultados mostrados en las Figuras 4.1 a y b 90

4.3 Comparación de los pesos moleculares promedio obtenidos por el modelo contra datos experimentales (Balke y Hamielec, 1976), a las concentraciones de iniciador y temperaturas indicadas. 91

4.4 Evolución teórica de la distancia entre radicales, con respecto a la conversión. 92

4.5 Evolución teórica de la concentración de radicales poliméricos, con respecto a la conversión. 92

4.6 Evolución teórica del grado promedio de polimerización de los radicales cortos a distintas temperaturas y 0.0287 M de iniciador AIBN. 93

4.7 Comparación de los resultados del modelo contra los datos experimentales obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido reportados por Achilias y Verros (2010) realizados a distintas temperaturas y 0.03M de iniciador AIBN correspondientes a la evolución de la conversión contra tiempo. 94

4.8 Comparación de los resultados del modelo contra los datos experimentales obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido reportados por Achilias y Verros (2010) realizados a distintas temperaturas y 0.03M de iniciador AIBN correspondientes a la R_p contra tiempo. 95

4.9 Comparación de la R_p teórica contra las experimentales a las temperaturas indicadas, indicando con una línea vertical la aparición del mínimo en los resultados teóricos. 96

4.10 Evolución teórica de k_{t0}, $\langle k_{td} \rangle$ y $\langle k_t \rangle$ para la polimerización del MMA a las temperaturas indicadas y 0.03M de iniciador AIBN realizadas a las condiciones de los experimentos de Achilias y Verros (2010). 97

4.11 Evolución de γ_{kt} con respecto a la conversión a distintas concentraciones de iniciador y de temperatura. 98

4.12 Evolución de k_p con respecto a la conversión a 90ºC. 99

4.13 R_p y su numerador y denominador normalizados a 90ºC y 0.0287 M de AIBN. 100

4.14 Comparación del coeficiente de terminación teórico contra los datos experimentales de Ballard et al. (1984) a 0ºC y de Sack Kouloumbris et al. (1989) a 50ºC. 101

4.15 Evolución del producto de fk_d con respecto a la conversión a las temperaturas indicadas. 101

4.16 Evolución de la conversión contra tiempo para los casos 1,2 y 3 explicados en el texto del párrafo anterior. 103

4.17 Comparación de los resultados del modelo de la evolución de la conversión contra los datos experimentales de Achilias y Verros (2010) realizados mediante DSC a distintas temperaturas y 0.03 M de AIBN como iniciador. 104

4.18 Comparación de los resultados del modelo de la evolución de R_p contra los datos experimentales de Achilias (2010) realizados mediante DSC a distintas temperaturas y 0.03 M de AIBN como iniciador. 105

4.19 Comparación de los resultados del modelo (líneas continuas) contra los resultados experimentales reportados por Achilias (2010) (líneas punteadas) de la evolución de la R_p contra conversión a las temperaturas indicadas, indicando con líneas la aparición del mínimo en cada caso. 106

4.20 Evolución de los coeficientes de terminación químico (k_{t0}), difusivo $\langle k_{td} \rangle$ y total $\langle k_t \rangle$ para las temperaturas indicadas y 0.03M de iniciador AIBN de la polimerización en masa del VAc. 107

4.21 Evolución teórica de la distancia entre radicales poliméricos de la polimerización del VAc en masa a distintas temperaturas y 0.03 M de iniciador AIBN. 108

4.22 Evolución teórica de la concentración de radicales poliméricos en la polimerización del VAc en masa a distintas temperaturas y 0.03 M de iniciador AIBN. 108

4.23 Resultados teóricos de la evolución del grado de polimerización promedio de los radicales cortos durante la polimerización del VAc a distintas temperaturas y 0.03 M de iniciador AIBN. 109

4.24 Evolución teórica de γ_{kt} en la polimerización del VAc a distintas temperaturas y 0.03 M de iniciador AIBN. 109

4.25 Resultados experimentales de la evolución de R_p con respecto al tiempo a distintas temperaturas de la homopolimerización del MMA y del Vac (Achilias y Verros, 2010). 110

4.26 Resultados de la evolución de U_{segm} durante la homopolimerización de MMA y del Vac a 80ºC y 0.03 M. 112

4.27 Comparación de los resultados del modelo utilizando la ecuación de Smoluchowski contra los obtenidos sin hacer ninguna consideración adicional al modelo (referencia) y contra los datos experimentales para la polimerización del MMA a 0.01722 M de iniciador (AIBN). 113

4.28 Resultados teóricos de la evolución de la temperatura (líneas continuas), comparada contra los valores de T_{sp} (líneas punteadas), en cada zona. 114

4.29 Resultados teóricos de la evolución de los flujos de iniciador en cada zona. 115

4.30 Resultados teóricos de la conversión obtenida en cada zona. 116

4.31 Resultados teóricos de los pesos moleculares promedio peso en cada zona. 117

4.32 Resultados teóricos de los pesos moleculares promedio número en cada zona. 117

4.33 Resultados teóricos de la polidispersidad en cada zona. 118

4.34 Comparación de $\langle k_{td} \rangle / k_{t0}$ después de multiplicar la ecuación 3-68a por un factor. 120

4.35 Evolución de la temperatura al modificar el valor de T_{sp} en la zona 4. 121

4.36 Comparación de la evolución de la temperatura en la zona 4 con T_{sp}=280 y T_{sp}=289ºC. 121

4.37 Evolución de la concentración de radicales poliméricos a 289ºC. 122

4.38 Resultados experimentales de la copolimerización de etileno con ácido acrílico (6% peso) a 350ºC obtenidos por Albert et al. (1999). 123

4.39 Dependencia con la temperatura de los diferentes coeficientes cinéticos. 124

4.40 Evolución de la temperatura con $T_{sp=}$289 en la zona 4 sin considerar la descomposición del monómero en el modelo. 125

A.1 Difusión de un componente A hacia una partícula esférica (Hansen y Ugelstad, 1982). 129

B.1 Comparación de los resultados teóricos de la evolución de conversión contra tiempo de la polimerización de MMA a 90ºC y 0.03 M de AIBN con diferentes tamaños de paso de integración. 132

B.2 Comparación de los resultados teóricos de la evolución de conversión contra tiempo de la polimerización de VAc a 90ºC y 0.03 M de AIBN utilizando tamaños de paso igual a 0.001 y 0.00001 s. 133

B.3 Comparación de los resultados teóricos de la evolución de la temperatura contra tiempo de la polimerización de etileno con T_{sp}=280ºC utilizando tamaños de paso de 0.001 y 0.00001 s. 133

C.1 Comparación de los datos experimentales contra teóricos de la evolución de la conversión de la polimerización de estireno a las condiciones de temperatura y concentración de iniciador indicadas. Datos tomados de ♦Marten y Hamielec, 1982 ;■ Tobolski et al., 1960; ▲ Nishimura, 1996;♣ Tefera et al., 1994. 134

C.2 Comparación de los datos experimentales contra teóricos de la evolución de los pesos moleculares promedio de la polimerización de estireno a las temperaturas y concentraciones de iniciador indicadas. 135

Índice de tablas

Tabla	Página
3.1 Valores de los parámetros utilizados en las ecuaciones de volumen libre (ecuaciones 1.13 y 1.14).	70
3.2 Coeficientes cinéticos del MMA.	74
3.3 Coeficientes cinéticos del VAc	75
3.4 Condiciones iniciales y de operación de la polimerización de etileno.	78
3.5 Constantes y parámetros relacionados con la polimerización de etileno.	85
3.6 Valores de los parámetros utilizados en la ecuación 3-97	86
4.1 Relación de los valores iniciales de R_p, k_p, k_t y fk_d del VAc con respecto a los del MMA.	111
4.2 Análisis de sensibilidad al alterar $U_{segm.}$	119
C.1 Coeficientes cinéticos utilizados en la simulación de la polimerización del estireno.	136

Dedicatoria

Dedico esta tesis a mis padres Benito Victoria Mojica y Elena Ofelia Valenzuela Alacio por su apoyo constante en todas las decisiones que tomo y al doctor Jorge Herrera Ordoñez porque sus ideas dieron inicio a este trabajo.

Agradecimientos

Deseo agradecer

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico a través de la beca doctoral de manutención No.344778.

A los doctores (en orden alfabético) Enrique Saldívar Guerra, José Carlos Ortiz, José Ramiro Infante Martínez, Lucero Rosales Marines, Raúl Guillermo López Campos y René Darío Peralta Rodríguez, porque con sus comentarios y observaciones han enriquecido este trabajo.

A los doctores del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional unidad Querétaro, Gabriel Luna Bárcenas y Luis Gerardo Trápaga Martínez por las facilidades y atenciones brindadas durante mi estancia académica en dicha institución.

A los profesores Dimitris S. Achilias y George D. Verros de la "Aristotle University of Thessaloniki" ubicada en Grecia por proporcionarnos amablemente sus datos experimentales de calorimetría correspondientes a la polimerización en masa del acetato de vinilo.

A I.Q Beatriz Elvira Reyes Vielma, M.C. Blanca M. Huerta Martínez y Lic. Maricela García Zamora por su orientación en el entendimiento y aplicación de la técnica de DSC.

A M.C. Gladys de los Santos Villarreal, Imelda Vargas, Dr. Luis Alfonso García Cerda y a Nancy Espinosa por su apoyo en todas las cuestiones administrativas durante el curso de mis estudios de doctorado.

Resumen

La polimerización vía radicales libres ha sido objeto de estudio durante décadas debido a su importancia comercial, sin embargo la complejidad que involucra a esta reacción no ha permitido esclarecer completamente las fenomenologías que presenta, por tal motivo continúa siendo un tema de interés científico.

En este trabajo se describe una metodología basada en principios básicos, consideraciones geométricas y la ecuación de difusión de Einstein para estimar los coeficientes cinéticos de la etapa difusiva de las principales reacciones de la polimerización vía radicales libres. Dichos coeficientes se utilizan en un modelo cinético del proceso con el cual se lograron obtener ajustes semi-cuantitativos al compararse contra datos experimentales reportados en la literatura de las homopolimerizaciones en masa del metacrilato de metilo, acetato de vinilo y estireno. Además, se explora su aplicación en la simulación de un reactor industrial para la polimerización de etileno.

Con base en los resultados teóricos obtenidos se plantea una explicación al comportamiento de la reacción durante todo el intervalo de conversión de monómero incluyendo el fenómeno de autoaceleración. Dicha explicación se hace en términos de la competencia en control difusivo y control químico así como de la importancia de la movilidad segmental en la terminación de los radicales poliméricos.

Objetivo general: Contribuir en el esclarecimiento de los comportamientos anómalos de la velocidad de polimerización reportados en la literatura mediante estudios teóricos basados en modelación y simulación.

Objetivos específicos:

Desarrollar los principios de una metodología general para modelar efectos difusivos en la polimerización vía radicales libres.

Proponer una explicación para el comportamiento de la velocidad de polimerización con respecto a la temperatura en las homopolimerizaciones del metacrilato de metilo (MMA) y del acetato de vinilo (VAc).

Proponer una explicación para los mínimos observados en la velocidad de polimerización del MMA y del VAc.

Explorar la aplicabilidad del modelo para simular la polimerización del etileno vía radicales libres.

Hipótesis

Desarrollar un modelo matemático que considere el crecimiento de los radicales poliméricos cortos durante su propagación, permitirá sustentar teóricamente que, fenomenologías como el efecto de autoaceleración, son causadas debido a que la difusión de estos se reduce conforme aumenta su grado de polimerización, haciendo más lento el proceso difusivo de la terminación entre radicales y ocasionando un aumento en la velocidad de polimerización. Además, utilizar una ecuación que considere que la colisión de los radicales es completamente aleatoria durante su proceso de terminación es más adecuado que emplear ecuaciones que obedezcan a un gradiente de concentración.

Introducción

La polimerización vía radicales libres es una de las reacciones de mayor importancia comercial, debido a la inmensa cantidad de productos que se generan industrialmente a nivel mundial a través de ella (Buback et al., 2016). Además, existe una gran variedad de monómeros que son polimerizados por esta técnica, destacando entre ellos el metacrilato de metilo, el estireno y el etileno, cuyos productos finales están presentes en la vida diaria.

Cabe resaltar que para poder producir eficientemente los materiales poliméricos, resulta fundamental un claro entendimiento del comportamiento cinético de esta reacción (Matyjaszewski y Davis, 2002). Es por ello que se ha estudiado desde hace ya varias décadas; sin embargo, debido a su complejidad no se ha comprendido del todo (Matyjaszewski y Davis, 2002; Buback et al., 2016). Entre las fenomenologías que presenta destaca la autoaceleración en la velocidad de polimerización ocurrida durante la polimerización de varios monómeros vinílicos llevadas a cabo a ciertas condiciones, que puede ocasionar problemas y riesgos en condiciones industriales y que continúa siendo objeto de debate y discusión entre la comunidad científica.

Con el transcurso de los años, el desarrollo, abaratamiento y mejora tanto de equipos como de programas computacionales permitió aplicar modelos matemáticos que describieran las etapas de la polimerización, logrando realizar estudios cada vez más profundos sobre el tema, tales como aquellos enfocados en el control difusivo que ocurre en este tipo de reacciones (Achillias y Verros, 2016) dando como resultado un cúmulo de diversas teorías enfocadas a la descripción de ese tópico.

Aunado a lo anterior, el desarrollo y aplicación de nuevas técnicas experimentales para estudiar las etapas del proceso de polimerización vía radicales libres (Derboven et al., 2015) hace vislumbrar que continúa siendo un tema de interés científico vigente.

En este documento se presenta una metodología para describir los efectos difusivos, durante la polimerización vía radicales libres en masa, cuyo modelo matemático está

basado en consideraciones geométricas y la ecuación de difusión de Einstein. Además de comparar los resultados obtenidos del modelo contra datos experimentales reportados en la literatura, se presenta una explicación sobre la evolución del coeficiente de terminación y los factores que lo afectan y la posible causa del inicio de la autoaceleración, todo esto con la finalidad de contribuir con el esclarecimiento de este tipo de reacciones.

La presente tesis se encuentra dividida en cinco secciones las cuales se describen brevemente a continuación: En la primera se mencionarán los conceptos básicos que permitan al lector adentrarse en el tema de la polimerización vía radicales libres, para continuar con la sección de antecedentes en donde se mencionan algunos reportes encontrados en la literatura que de una u otra manera se relacionan con este trabajo. En la sección tres se localiza la explicación detallada del desarrollo matemático del modelo para realizar las simulaciones presentadas en esta tesis y cuyos resultados son mostrados y discutidos en la cuarta sección. La sección cinco abarca las conclusiones a las que se llegó con base en la información presentada en la sección anterior además, formula las recomendaciones prudentes para la realización de trabajos posteriores. Finalmente se presentan los anexos que se consideraron necesarios para aclarar ciertos conceptos útiles para la comprensión de este trabajo y se proporciona la bibliografía consultada durante el desarrollo de esta tesis.

Capítulo I.

Generalidades

1.1 Etapas de la polimerización vía radicales libres

La polimerización vía radicales libres, como su nombre lo indica, es una polimerización que se lleva a cabo por medio de radicales, entendiéndose como radical una molécula o parte de una molécula en donde uno o varios átomos tienen electrones de valencia dispares. Dicha polimerización es una reacción en cadena donde las moléculas de monómero son añadidas por medio del ataque del radical al doble enlace del monómero para formar un nuevo radical. El proceso es repetido tantas veces como moléculas de monómeros son añadidas sucesivamente y se continúe propagando el centro activo hasta el momento en que dicho centro es destruido (Odian, 2004). A continuación se describen brevemente algunas etapas de esta reacción.

1.1.2 Iniciación

De acuerdo con Odian (2004) en la iniciación se consideran dos etapas, la primera es la producción de radicales libres por medio de la descomposición de un iniciador y la segunda es la fijación de un radical libre, producto de la fragmentación del iniciador en una molécula de monómero, generando así un nuevo radical. El método más común para obtener radicales mediante la descomposición de iniciadores es provocando la ruptura homolítica con temperatura, por lo tanto a este tipo de reacción se le conoce como iniciación térmica. Son varios los tipos de compuestos que se pueden utilizar para producir radicales por este medio, pero el más utilizado es el 2,2'- Azobisisobutironitrilo (AIBN).

La iniciación que se utilizó en todos los datos experimentales reportados en la literatura que sirvieron para comparar los resultados del modelo que se presentarán posteriormente fue térmica y la mayoría de los iniciadores fueron AIBN. En la Ecuación 1-1 se presenta el esquema cinético de esta reacción.

$$I \xrightarrow{k_d} 2R^* \qquad (1\text{-}1)$$

Donde I representa la molécula de iniciador, k_d es su coeficiente de descomposición, R^* es el radical producido por la descomposición al cual también se le conoce como iniciador primario, radical iniciador o simplemente fragmento de iniciador (Russell et al., 1988).

$$R^* + M \xrightarrow{k_i} P^*{}_1 \qquad (1\text{-}2)$$

La Ecuación 1-2 representa la adición de R^* a la primera molécula de monómero M para producir el radical polimérico de longitud uno (P^*_1), donde k_i representa el coeficiente cinético de iniciación de la cadena, el símbolo * indica que la cadena se encuentra con un centro activo, por lo tanto también se le conoce como cadena viva o activa. En el estudio de las reacciones de polimerización vía radicales libres se considera que la eficiencia de un iniciador es la cantidad de radicales libres que atacan a una molécula de monómero y comienzan la polimerización (Odian, 2004). Sin embargo, al comparar la cantidad de iniciador que se descompone durante una polimerización contra la cantidad empleada para iniciar dicha reacción, se aprecia una ineficiencia por parte de la especie iniciadora, es decir hay un desperdicio del iniciador, esto puede deberse a que los fragmentos formados en la ecuación 1-1, no se difunden lo suficientemente rápido y se recombinan entre sí para dar como resultado especies inertes que no benefician a la polimerización.

1.1.3 Propagación

La etapa de propagación consiste en el crecimiento de P^*_1 por la adición sucesiva de monómeros, la cual se puede representar por:

$$P^*{}_1 + M \xrightarrow{k_p} P^*{}_1 \qquad (1\text{-}3a)$$

$$P^*{}_1 + M \xrightarrow{k_p} P^*{}_2 \qquad (1\text{-}3b)$$

$$P^*{}_2 + M \xrightarrow{k_p} P^*{}_3 \qquad (1\text{-}3c)$$

Y así sucesivamente….

Donde k_p representa el coeficiente cinético de propagación y el subíndice de cada P^* indica el número de unidades monómericas que se han añadido a la cadena en crecimiento. Para simplificar las ecuaciones anteriores se acostumbra utilizar la expresión 1-3d:

$$P^*{}_n + M \xrightarrow{k_p} P^*{}_{n+1} \qquad (1\text{-}3d)$$

Donde P^*_n representa una cadena activa constituida por n unidades estructurales. Otro tipo de propagación que puede llegar a ocurrir es aquella entre una cadena activa con una cadena inactiva o muerta que tienen un doble enlace terminal (Krallis y Kipparissides, 2007) ($P_m{}^=$) dicha reacción se representa en la ecuación 1-3e.

$$P^*{}_n + P_m{}^= \xrightarrow{k_p} P^*{}_{n+1} \qquad (1\text{-}3e)$$

Donde m indica el número de unidades estructurales de las cadenas inactivas.

1.1.4 Terminación

Cuando la cadena polimérica deja de propagarse debido a una reacción bimolecular entre dos radicales, se le denomina terminación (Odian, 2004). Esta puede ocurrir por la combinación de dos cadenas activas o por desproporción, en la que un átomo de hidrógeno de una cadena es transferido al centro activo de otra, esto da como resultado dos moléculas de polímero inactivas, una saturada (con un doble enlace terminal) y otra insaturada.

En términos generales, las dos formas de terminación por desproporción y combinación pueden representarse por las ecuaciones 1-4 y 1-5 respectivamente.

$$P^*{}_n + P^*{}_m \xrightarrow{k_{tdes}} P_n{}^= + P_m \quad \text{ó} \quad P_n + P_m{}^= \qquad (1\text{-}4)$$

$$P^*{}_n + P^*{}_m \xrightarrow{k_{tcomb}} P_{n+m} \qquad (1\text{-}5)$$

Donde k_{tdes} y k_{tcomb} son los coeficientes para la terminación por desproporción y combinación respectivamente.

1.1.5 Reacciones de transferencia

El crecimiento de una cadena puede ser interrumpido por la transferencia de un hidrógeno a otra especie presente en el medio de reacción y dar como resultado un nuevo radical P^*_1, este tipo de reacción es conocida como transferencia de cadena (Odian, 2004) y se representa en las ecuaciones 1-6(a y b)

$$P^*{}_n + M \xrightarrow{k_{trm}} P_n + P^*{}_1 \qquad (1\text{-}6a)$$

$$P^*{}_n + AT \xrightarrow{k_{trAT}} P_n + P^*{}_1 \qquad (1\text{-}6b)$$

La ecuación 1-6a corresponde a la transferencia con una molécula de monómero mientras que la 1-6b con una molécula o sustancia que actúe como agente de transferencia (AT), k_{trm} y k_{trAT} son sus correspondientes coeficientes cinéticos de transferencia.

Otra reacción de transferencia que puede sufrir P^*_n es aquella con una cadena inactiva P_m (Ecuación 1-7a)

$$P^*{}_n + P_m \xrightarrow{k_{trp}} P_n + P^*{}_m \qquad (1\text{-}7a)$$

Donde k_{trp} es el coeficiente cinético de transferencia al polímero. Como consecuencia de este proceso se generan cadenas poliméricas ramificadas, donde el centro activo puede generarse en cualquier unidad estructural de P_m (Pladis y Kiparissides, 1998) por lo tanto una representación más estricta de este proceso puede ser:

$$P^*{}_{n,b} + P_{m,q} \xrightarrow{mk_{trp}} P_{n,b} + P^*{}_{m,q+1} \qquad (1\text{-}7b)$$

Donde b y q representan el número de ramificaciones y pueden ser de 0 a infinito.

1.1.6 Reacciones de ruptura

Básicamente estas reacciones consisten en la descomposición de una cadena activa dando como producto cadenas vivas e inactivas. Desafortunadamente por ser una reacción extremadamente compleja y difícil de describir matemáticamente, no ha sido entendida completamente (Pladis y Kiparissides, 1998) y su mecanismo, además de seguir siendo estudiado tanto experimental como teóricamente (Matyjaszewski y Davis, 2000; Ratkiewicz y Truong, 2012), es objeto de debate y discusión. Debido a esto es común representar esta reacción como (Kiparissides et al., 1993; Pladis y Kiparissides, 1998; Kehinde et al., 2012):

$$P^*{}_n \xrightarrow{\beta} P_n{}^= + P^*{}_1 \tag{1-8}$$

La simplificación anterior afecta principalmente a los valores que se calculan correspondientes a los pesos moleculares (Pladis y Kiparissides, 1998).

Las reacciones mencionadas anteriormente describen de manera general las principales etapas de la polimerización vía radicales libres. Cabe hacer mención aquí que en la modelación matemática realizada en esta tesis algunas de ellas no son tomadas en cuenta debido a que su contribución es reportada como poco significativa (Pladis y Kiparissides, 1998; Kehinde et al., 1998; Saldívar et al., 2015).

1.2 Control difusivo y control químico

La difusión ha sido un tema de estudio de gran importancia en varias áreas del conocimiento, históricamente se reconoce a Fick (1855) como un pionero en el desarrollo de este tema y posteriormente a Einstein (1905) y a Smoluchowski (1906) por sus contribuciones al cálculo de los coeficientes de difusión.

En las polimerizaciones vías radicales libres llevadas a cabo en masa o en soluciones muy concentradas este fenómeno toma gran relevancia especialmente en la terminación entre

dos radicales poliméricos, debido a que las reacciones tienden a ser controladas por la difusión (Garg et al.,2014; Derboven et al., 2015).

Para estudiar las reacciones químicas se utiliza el "modelo del par encontrado", dicho modelo asume que una reacción bimolecular puede ser dividida en dos etapas. La primera etapa comprende la difusión de las especies reactantes hasta que se encuentran y forman un par que juntas tienen un tiempo de vida lo suficientemente largo como para poder ser consideradas en equilibrio. La segunda etapa es la reacción química entre este par de especies. Se considera que una reacción es controlada por la etapa química cuando dicha etapa es muy lenta comparada con la difusiva; por el contrario, si la etapa química es muy rápida se considera que la reacción está siendo controlada por la difusión (Gilbert, 1995).

Benson y North (1959); (1962), propusieron el proceso difusivo de la reacción de terminación entre dos radicales poliméricos en tres etapas, el cual todavía sigue siendo considerado una buena aproximación (Achilias, 2007) y cuyas etapas se describen a continuación

1. La difusión traslacional de dos radicales en propagación (es decir, el movimiento del conjunto radicales) hasta que estén en estrecha proximidad entre sí.

2. El reordenamiento de las dos cadenas de manera que los dos extremos radicales están lo suficientemente cerca para producir una reacción química, que se lleva a cabo por difusión segmental de las cadenas, es decir, por el movimiento de los segmentos de una cadena de polímero con respecto a otros segmentos.

3. La reacción química entre dos radicales que pone fin a su propagación.

Puede notarse que las tres etapas representan al modelo del par encontrado, pero aplicado a una reacción de polimerización.

Para poder determinar el coeficiente de terminación difusivo entre dos polímeros, es común emplear la ecuación del coeficiente de colisión de Smoluchowski que se obtiene a partir de las leyes de Fick (Hiemenz y Rajagopalan, 1997). Dicha ecuación, en su forma más general depende de los radios de las dos partículas coloidales esféricas involucradas i y j, y de sus coeficientes de difusión D_i y D_j, como sigue

$$frecuencia\ de\ colisiones = 4\pi(r_i + r_j)(D_i + D_j) \tag{1-9}$$

Para el caso de la terminación entre radicales en lugar del radio de las moléculas se emplea el radio de interacción necesario para que ocurra la terminación, el cual se supone igual a la distancia Lennard-Jones (Hutchinson, 1993). Cabe destacar que se considera que las reacciones de terminación en la polimerización vía radicales libres ocurren principalmente entre radicales cortos y largos (Derboven et al., 2015), con lo cual se simplifican los modelos matemáticos que tratan de describir esta reacción. Este supuesto considera que los radicales cortos que se generan son pocos en comparación con los largos y que estos últimos se encuentran anudados, pudiendo mover únicamente el segmento que posee la unidad reactiva terminal, por tal motivo el desplazamiento de los radicales cortos es mucho más rápido que el de los largos a los que se les considera relativamente inmóviles. Además, la reacción de terminación entre dos radicales cortos es despreciable debido a que se supone que ambas especies carecen de difusión segmental y para que ocurra la terminación entre ellos es necesario que los dos centros de masas de ambas especies colisionen lo cual es mucho más difícil que ocurra en comparación con la terminación entre radicales cortos y largos (Gilbert, 1995). Esto hace que las reacciones de terminación entre un radical corto y uno largo sean favorecidas (Gilbert, 1995), de aquí que a esta simplificación se le suele conocer como “aproximación de la terminación corto-largo”, o en ingles “short-long termination approach (Friedman y O’Shaughnessy, 1993)”.

1.3 Generalidades sobre la difusión en polímeros

La difusión de oligómeros (polímeros constituidos por pocas unidades estructurales) en una fase o matriz polimérica resulta de gran importancia, particularmente en la polimerización vía radicales libres, (Karlsson, et al., 2001) debido a que, conforme aumenta la concentración de polímero se incrementa el control difusivo en la reacción, por lo tanto la modelación de este tipo de polimerizaciones requiere de una base teórica adecuada que permita describir la difusión de los P_n^*'s de distintos grados de polimerización (o número de unidades estructurales). Lamentablemente el número de datos experimentales en la literatura que evalúan la difusión de oligómeros en matrices poliméricas es escaso debido a la dificultad experimental que implica obtener oligómeros de tamaños muy pequeños (entre una y veinte unidades estructurales), los cuales se consideran importantes ya que sirven para representar a los radicales cortos del proceso de terminación (Griffiths et al., 1998). Debido a esto se han desarrollado expresiones matemáticas que extrapolan valores experimentales con la finalidad de predecir la difusión de oligómeros, durante el transcurso de la polimerización, siendo una de estas la ecuación 1-10 (Griffiths et al., 1998) que relaciona el coeficiente de difusión del monómero (D_{mon}) con el grado de polimerización del polímero u oligómero (j).

$$D_s = \left(\frac{D_{mon}}{j^u} + D_{rd}\right) \tag{1-10}$$

Donde D_s representa el coeficiente de difusión del oligómero, u es un parámetro de ajuste que relaciona la dependencia de j con la fracción peso de polímero (w) y D_{rd} es el coeficiente de difusión reacción que se obtiene mediante la ecuación 1-11

$$D_{rd} = \frac{k_p[M](l_{segm})^2}{6} \tag{1-11}$$

Físicamente, la ecuación 1-11 indica cuanto se incrementa la distancia extremo a extremo de un radical por efecto de su crecimiento por propagación (Gilbert, 1995). l_{segm} es la longitud de un segmento, en este trabajo se considera l_{segm}=6.9×10^{-8} cm (Zhu y Hamielec, 1989). Para estimar u se utiliza la siguiente ecuación empírica, obtenida a partir de datos

experimentales de coeficientes de difusión de oligómeros de MMA, de grados de polimerización desde 1 hasta 10 (Griffiths et al., 1998)

$$u = 0.664 + 2.02w \tag{1-12}$$

En esta ecuación si $u \geq 2.0$ entonces se asigna u=2.0. Los valores extremos de u=0.664 y u=2.0 corresponden a los escenarios de difusión browniana y difusión por reptación (Tirrell, 1984).

Para poder determinar D_{mon} la teoría de volumen libre ha sido aplicada ampliamente en reacciones de polimerización. Vrentas et al., (1984) desarrollaron un modelo matemático para estimar D_{mon} basado en esta teoría. Dicho modelo toma en cuenta diversos parámetros físicos y básicamente indica que el volumen de un líquido consiste de dos elementos: el volumen ocupado por las moléculas y el espacio vacío entre ellas al cual se le refiere como volumen libre, de tal modo que la difusión se encuentra determinada por la probabilidad de que exista un espacio vacío suficientemente grande adyacente a una molécula que posea la suficiente energía para brincar dentro de él, dando lugar al transporte molecular (Hoppe y Renken, 1998), esto se ilustra en la Figura 1.1.

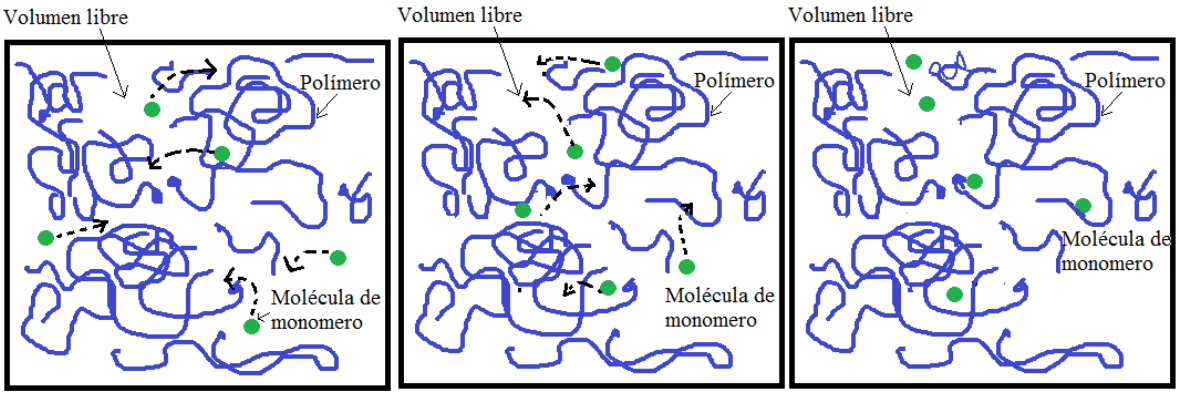

Figura 1.1. Representación de la difusión del monómero a través del volumen libre.

En el caso de sistemas de polimerización en masa donde los componentes son monómero y polímero, D_{mon} puede calcularse mediante las ecuaciones 1-13 y 1-14 (Faldi et al., 1994).

$$\log D_{\mathrm{MMA}} = \log D^{\circ} - \frac{E}{2.303RT} - \frac{1}{2.303}\left\{\frac{(1-w)V_1^* + \xi_{12} w V_2^*}{V_F/\gamma}\right\} \quad (1\text{-}13)$$

$$\frac{\mathrm{V_F}}{\gamma} = (1-w)\left(\frac{K_{11}}{\gamma}\right)\left(K_{21} + T - T_{g1}\right) + w\left(\frac{K_{12}}{\gamma}\right)\left[K_{22} + a\left(T - T_{g2}\right)\right] \quad (1\text{-}14)$$

Donde el subíndice uno indica que las propiedades corresponden al monómero y el dos al polímero, D° es un factor preexponencial, γ representa el solapamiento de las moléculas, ξ_{12} es la proporción del volumen molar que tiene una molécula de monómero para saltar en relación con el volumen molar de polímero, V^* es el volumen específico y V_F es el volumen libre de la mezcla, T es la temperatura de reacción, T_g la temperatura de transición vítrea, mientras que, K_{21} y K_{22} son conocidos como parámetros de volumen libre de los componentes (Faldi et al., 1994) y a es un parámetro de ajuste. A pesar de que en la literatura se tienen reportados los valores para varios sistemas (monómero-polímero) la dificultad del uso de esta ecuación recae en poder encontrar todos sus valores para los sistemas que no están reportados (Karlsson, et al., 2001). Por tal motivo, en ocasiones se necesitan ajustar los datos faltantes en las ecuaciones 1-13 y 1-14 (Faldi et al., 1994), emplear ecuaciones empíricas (Karlsson, et al., 2001) o utilizar las propiedades de los componentes puros para realizar aproximaciones que permitan calcular la evolución de D_{mon} durante las reacciones de polimerización. Cabe mencionar que aunque es deseable la comparación de los resultados de D_{mon} teóricos contra resultados experimentales para validar algún modelo, en ocasiones se ha tenido que prescindir de esta etapa (Verros y Achilias, 2009), principalmente cuando la información experimental reportada en la literatura, de la evolución de D_{mon} es escasa o no existe.

Con lo expuesto en esta sección se puede observar que la polimerización vía radicales libres es un proceso complejo conformado de varias reacciones, que puede ser controlado tanto por etapa química como por la difusiva, dependiendo de cuál es la más lenta, además se ha hecho mención que la validación de los estudios teóricos está limitada por la disponibilidad de los datos experimentales que se encuentren reportados en la literatura.

1.4 Modelación matemática

Como se mencionó anteriormente, el desarrollo de los equipos y programas computacionales ha permitido la utilización de modelos matemáticos que sirven de herramientas para el estudio de la polimerización vía radicales libre, algunos de estos modelos se describirán en la sección de antecedentes.

Las aproximaciones que se tomen en cuenta y el nivel de detalle que se considera en el desarrollo de los modelos matemáticos están determinados por el objetivo y aplicación de dichos modelos.

Un modelo matemático básico que describa la polimerización vía radicales libres debe considerar los balances de materiales, el consumo de iniciador, monómero, y si es necesario, también los balances de energía (Matyjaszewski y Davis, 2002).

Existen diversas clasificaciones para los modelos matemáticos (Achilias, 2007) entre las que resaltan, los modelos basados en difusión Fickiana, similares a aquellos utilizados en la teoría de colisiones para reacciones químicas en fase líquida (North, 1964) en los cuales, para la estimación del coeficiente de terminación difusivo se utiliza la ecuación de colisiones de Smoluchowski.

Cuando un modelo está basado en ecuaciones empíricas para determinar parámetros físicos o químicos, es conocido como modelo empírico, estos modelos son de gran aplicabilidad debido a que su robustez permite su aplicación a nivel industrial, por ejemplo en cuestiones de control, pero no son recomendables para el estudio de nuevos procesos (Matyjaszewski y Davis, 2002).

Debido al gran número de ecuaciones que se tienen que resolver en un sistema de polimerización (Saldivar-Guerra et al., 2010), con frecuencia se acostumbra emplear los principales momentos de varias distribuciones con el objetivo de reducir dichas ecuaciones y obtener las propiedades promedio como los son, los pesos moleculares promedio número (M_n) y peso (M_w) (Matyjaszewski y Davis, 2002), a esta técnica se le

conoce como el método de los momentos y destaca porque su flexibilidad le permite ser aplicada a un gran número de mecanismos cinéticos (Matyjaszewski y Davis, 2002; Yin-Ning et al., 2016). A pesar de que existen trabajos interesantes que describen la distribución completa de los pesos moleculares (Saldivar-Guerra et al., 2010) de los cuales se obtiene información muy detallada sobre la polimerización vía radicales libres, en esta tesis se emplea el método de los momentos y se comparan los resultados obtenidos del modelo contra datos experimentales reportados en la literatura de M_n y M_w.

Capítulo II.

Antecedentes

2.1 Autoaceleración en la polimerización vía radicales libres

Se esperaría que la velocidad de polimerización disminuyera con el tiempo, debido a que las concentraciones del monómero y del iniciador decrecen conforme avanza la reacción. Sin embargo, una característica de las polimerizaciones vía radicales libres es que con frecuencia presentan una autoaceleración, la cual es caracterizada por un incremento en la velocidad de polimerización y el peso molecular, también conocida como efecto gel, "Norrish-Smith (Norrish y Smith, 1942)" o "Trommsdorff (Trommsdorff et al., 1948)".

A nivel industrial la autoaceleración es causa frecuente de reacciones incontrolables, dando lugar a una temperatura excesiva, y obstrucción de equipos, es por ello la importancia de comprender el comportamiento de este fenómeno.

El fenómeno de autoaceleración ha tratado de ser entendido durante décadas, por un gran número de autores y ha generado controversia entre la comunidad científica por lo tanto existe una vasta cantidad de literatura que aborda este tema. Norrish y Smith (1942) propusieron que el aparente frenado en la difusión de las cadenas logra restringir las reacciones de terminación y producir el efecto gel debido al aumento de viscosidad, lo que conduce a un mayor número de radicales y en consecuencia, un aumento de la velocidad de polimerización. Por su parte Schulz y Harborth (1947) estudiaron el efecto de la cantidad de solvente en las polimerizaciones en solución y publicaron que la autoaceleración aparece más tarde, o inclusive se puede suprimir conforme se incrementaba la cantidad del solvente en una polimerización llevada a cabo en solución. En contraste, Trommsdorff et al., (1948) al estudiar la polimerización de metacrilato de metilo reportaron que el efecto gel aparece más rápido cuando añaden desde el inicio especies de alto peso molecular, con lo que se provoca un aumento en la viscosidad. En consistencia con esta idea Matheson et al., (1951) publicaron que las reacciones de transferencia de cadena pueden suprimir o eliminar al efecto gel, debido a que producen pesos moleculares pequeños y viscosidades bajas. Las investigaciones subsecuentes sobre el efecto gel llegaron a suponer que éste empieza cuando la polimerización es controlada por la etapa difusiva. Este postulado se basó en los trabajos de Vaughan (1952) y Schulz

(1956) quienes presentaron teorías que predicen las características viscosas tomando en cuenta que las reacciones de terminación son controladas por la difusión. A partir de entonces el debate se centró, un tiempo, en tratar de establecer cuál era la etapa difusiva dominante, la traslacional o la segmental (North y Reed, 1961, 1963; Rehage et al., 1970; Duda et al., 1982). En la Figura 2.1 se ilustran los conceptos de difusión traslacional y difusión segmental.

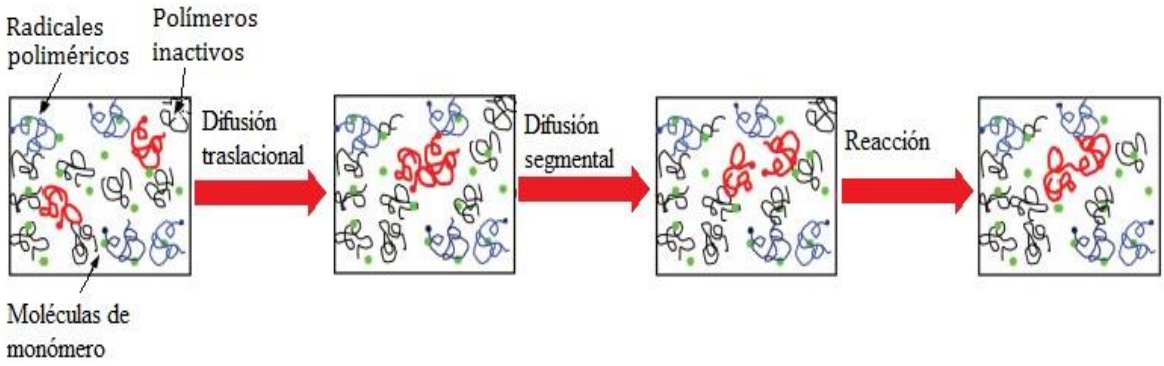

Figura 2.1 Representación esquemática de la difusión y terminación entre dos radicales poliméricos (Achilias, 2007).

A pesar de la importancia que representaría conocer la respuesta correcta a este debate, nunca ha sido resuelto experimentalmente, pero históricamente la mayoría de los trabajos han considerado que la difusión traslacional es la etapa dominante durante el efecto gel (O´Neil et al., 1996).

Otras investigaciones que han tratado de encontrar las causas del efecto gel involucran la relación de la concentración de polímeros en la que las cadenas comienzan a enredarse o anudarse con el inicio de la autoaceleración. La primera publicación en la que se hace mención sobre esta relación fue hecha por Cardenas y O´Driscoll, (1976). Ellos explicaron que en una polimerización en solución existen dos tipos de cadenas en crecimiento, las que se encuentran libres y aquellas que están enredadas o anudadas. Mientras que las primeras pueden difundirse y llegar a tener reacciones de terminación, las segundas no,

debido a que se encuentran inmovilizadas por el hecho de estar enredadas. Siguiendo estas ideas Soh y Sundberg, (1982) describieron a la polimerización vía radicales libres como un proceso de cuatro etapas o fases. La primera ocurre a bajas conversiones y los pesos moleculares no se incrementan significativamente, en la segunda etapa inicia el efecto gel, que se desarrolla de manera muy acentuada durante la etapa tres hasta que la reacción alcanza conversiones muy altas y la autoaceleración parece detenerse, dando por culminada la polimerización en la etapa cuatro. Esta descripción se puede observar en la Figura 2.2 donde Soh y Sundberg identificaron cada una de estas etapas en los datos experimentales de Balke y Hamielec, (1973) a 90ºC y 0.3% de iniciador (AIBN).

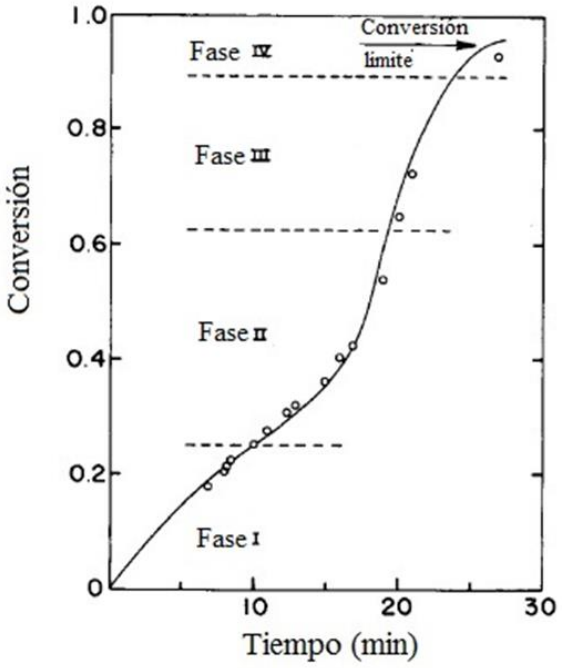

Figura 2.2 Fases de la polimerización vía radicales libres propuestas por Soh y Sundberg, (1982)

Soh y Sundberg, (1982) propusieron que el fenómeno de autoaceleración estaba relacionado con un volumen crítico en donde las cadenas poliméricas se anudan dando como consecuencia el comportamiento observado en la fase dos. Además postularon que de la etapa tres a la cuatro las dificultades para que ocurra la difusión traslacional de los

radicales poliméricos se incrementan debido a los anudamientos y que a muy altas conversiones el proceso tiende a ser controlado por la movilidad de los segmentos.

Por su parte, O' Shaughnessy y Jane Yu, (1998) desarrollaron una teoría en la cual explican que durante los primeros instantes de la polimerización existen cadenas poliméricas largas que se anudan entre sí y una pequeña cantidad de cadenas cortas, favoreciendo que las reacciones de terminación se lleven a cabo entre radicales largos y cortos. Sin embargo, conforme transcurre el tiempo de reacción todos los radicales activos alcanzan un tamaño considerable, de tal forma que la terminación solo se puede efectuar entre radicales largos cuya movilidad es muy baja dando inicio al fenómeno de autoaceleración, además si la polimerización continúa, llegará un momento en que todos los radicales se anuden entre sí y las reacciones de terminación se supriman. De acuerdo con O' Shaughnessy y Jane Yu, (1998) una vez que el proceso de terminación se efectúa principalmente entre radicales largos, la suposición de estado cuasi-estacionario ya no es completamente valida.

Las ideas basadas en los anudamientos de cadenas poliméricas han sido muy bien aceptadas en la literatura, pero controversialmente, O'Neil (1996) publicó resultados experimentales donde observó que la autoaceleración puede ocurrir incluso en polímeros donde el tamaño de sus cadenas no es lo suficientemente grande como para provocar que se enreden o anuden, además resaltó la importancia de seguir investigando esta fenomenología tan interesante, teniendo la precaución de no malinterpretar conceptos ni resultados experimentales.

Achilias (2007) realizó un intento similar al de Soh y Sundberg (1982) por dividir las etapas de polimerización en cuatro regímenes a los cuales llamó "los cuatro regímenes clásicos de la polimerización vía radicales libres", donde mostraba la evolución de la velocidad de polimerización y conversión con respecto del tiempo (ver Figura 2.3). En dicha división representaba las transiciones que de acuerdo con él ocurrían antes y durante el efecto de autoaceleración.

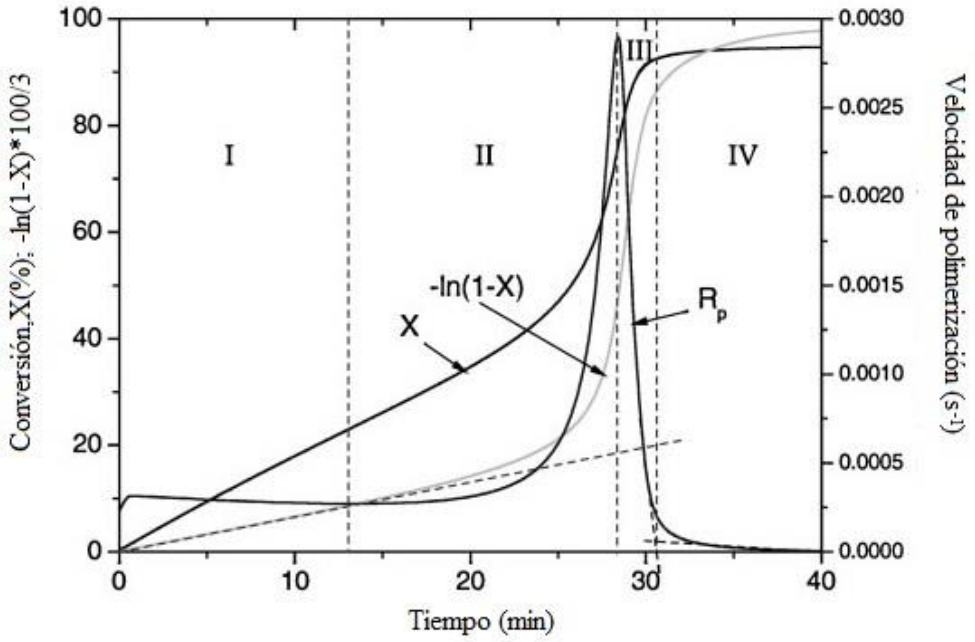

Figura 2.3 Representación de los cuatro regímenes clásicos de la polimerización vía radicales libres (Achilias, 2007).

Achilias (2007) describe la figura anterior de la siguiente manera: durante la primera etapa de la polimerización (a bajas conversiones), la curva de conversión contra tiempo así como la velocidad de polimerización R_p contra tiempo t, son constantes. Además, una gráfica de $-ln(1-X)$ contra t es lineal, lo que implica que todos los coeficientes cinéticos permanecen constantes. La transición del régimen I al II está determinada por la aparición del efecto gel, el cual está caracterizado por un marcado incremento en la velocidad de polimerización y de la conversión. El inicio del efecto gel corresponde al intervalo entre 20-40 % de conversión. El fin del régimen II y el comienzo del III está determinado por el máximo en la R_p. En el régimen III, la velocidad de reacción disminuye significativamente y entonces, la curvatura de la conversión contra tiempo cambia marcadamente. Finalmente, a muy altas conversiones (80-90%) la rapidez de reacción tiende a cero y la reacción prácticamente cesa antes del consumo total de monómero (régimen IV).

Es de notar que la clasificación en etapas de la velocidad de polimerización presentada por Achilias difiere de otras más arcaicas (Dionisio et al., 1979; Dionisio y O' Driscoll, 1980;

Sack et al., 1988) en cuanto a la descripción de los primeros momentos de la polimerización; mientras que Achilias mencionó que la R_p era constante durante los primeros instantes de la reacción, otros autores habían reportado la existencia de un mínimo. Curiosamente años después el mismo Achilias publicó resultados experimentales de la homopolimerización del metacrilato de metilo (MMA) y del acetato de vinilo (VAc) (Achilias y Verros, 2010) obtenidos por calorimetría en un calorímetro diferencial de barrido (DSC). Debido a que este tipo de técnica permitió que sus resultados de la velocidad de polimerización con respecto al tiempo fueran obtenidos de manera casi continua, es fácil apreciar en ellos dicho mínimo; cabe hacer notar que en su trabajo publicado no hizo mención ni a la existencia ni a la causa de este mínimo.

Con lo expuesto anteriormente, se puede mencionar que el efecto de autoaceleración que presenta la polimerización vía radicales libres continúa teniendo varias interrogantes, algunas de las cuales han sido resueltas parcialmente en teorías basadas en observaciones experimentales, sin embargo, pareciera que el mayor auge de estas teorías y controversias abarcó hasta poco antes del final de los años noventa, esto puede deberse a que a pesar de que la polimerización vía radicales libres continúa siendo la técnica de polimerización de mayor importancia comercial e industrial a nivel mundial, la mayoría del trabajo de investigación actual sobre polimerización radicalica, está siendo enfocando hacia el estudio de otros mecanismos de reacción como lo son las polimerizaciones controladas (Buback et al.,2016; Yin-Nin et al.,2016).

2.2 Reseña de algunos modelos matemáticos

Como se mencionó anteriormente, los esfuerzos que se han realizado para estudiar el comportamiento de la polimerización vía radicales libres incluyen el modelado matemático, de los fenómenos físicos y químicos que afectan a los coeficientes cinéticos, especialmente el correspondiente al coeficiente de terminación (k_t).

Uno de los primeros modelos reportados en la literatura fue el desarrollado por Cardenas y O'Driscoll (1976) (CO'D). En su modelo, el valor de k_t dependía de la densidad de

anudamientos y del grado de polimerización de las cadenas activas donde se establecía un grado crítico de polimerización (N_c).

De acuerdo con este modelo, cuando el grado de polimerización de los radicales que reaccionan entre sí es menor al valor de N_c, el valor de k_t es igual al valor del coeficiente de terminación en una solución diluida (k_{t0}), conocido también como coeficiente de terminación a conversión cero, que en esta tesis identificaremos como coeficiente de terminación químico. Pero si el grado de polimerización de las especies reactantes es mayor que N_c, entonces el valor de k_t es igual a k_{te}, cuyo valor es inversamente proporcional al grado de anudamientos y se puede calcular mediante la ecuación 2.1

$$k_{te} = \frac{1}{\phi_p \bar{N}} \tag{2.1}$$

Donde ϕ_p es la fracción peso de polímero y $\bar{N}$ es el grado de polimerización de las cadenas inactivas.

Por otra parte cuando la terminación ocurre entre una cadena polimérica con un grado de polimerización mayor a N_c y una con grado de polimerización menor a N_c, entonces el coeficiente global de terminación debe de ser calculado mediante la ecuación 2.2

$$k_t = (k_{t0} k_{te})^{1/2} \tag{2.2}$$

Posteriormente Marten y Hamielec (1979) desarrollaron otro modelo (MH) donde k_t es calculado mediante la ecuación 2.3 y es igual al producto de dos términos, uno de ellos es el peso molecular promedio en peso (M_w) elevado a una potencia (n), la cual es un parámetro de ajuste y el otro es una función exponencial que incluye una constante (A_{MH}) dividida entre el volumen libre (V_F).

$$k_t \sim \frac{1}{{M_W}^n} e^{-A_{MH}/V_F} \tag{2.3}$$

Estos modelos son capaces de ajustarse a datos experimentales para una gran variedad de condiciones de reacción y su éxito resalta la importancia de considerar la relación que existe entre k_t y el peso molecular.

Tulig y Tirrel (1981, 1982) mencionaron que uno de los principales inconvenientes de los modelos CO'D y MH es que son muy empíricos y por lo tanto su empleo no permite identificar cuáles son los parámetros físicos o químicos que afectan a la polimerización y que ocasionan la autoaceleración. Por lo tanto desarrollaron un modelo que incorpora las teorías de la difusión por reptación en los polímeros, propuestas por De Gennes (1971, 1976, 1979). Su modelo utiliza tres formas funcionales diferentes para calcular k_t y éstas dependen del régimen de concentración en que se encuentre la reacción, además utilizan un parámetro que denominaron como "la constante crítica del inicio de la reptación (K_c)", que considera el grado de polimerización y la concentración de polímeros (C_{on}) e indica el inicio del efecto gel.

En este modelo se considera que en el régimen diluido (bajas concentraciones de polímero) la reacción de terminación es controlada por la difusión segmental, pero posteriormente al encontrarse en el régimen semidiluido, la reacción comienza a ser controlada por la difusión traslacional hasta que se alcanza una concentración de polímeros por encima de la necesaria para que se generen los anudamientos y es cuando la reacción es controlada por la reptación. Por tal motivo este modelo calcula con tres formas funcionales el coeficiente de terminación, cada una de ellas depende del régimen en que se localice la reacción (diluido, semidiluido o concentrado) y se muestran en las ecuaciones 2.4, 2.6 y 2.8

$$k_t = k_{tsegm} + k_{tmin} \tag{2.4}$$

Donde k_{tsegm} es el coeficiente de terminación segmental y se calcula mediante la ecuación 2.5

$$k_{tsegm} = k_{t0}(1 + K_1 \overline{N} C_{on}) \tag{2.5}$$

$$k_t = k_{ttras} + k_{tmin} \tag{2.6}$$

k_{ttras} es el coeficiente de terminación traslacional, el cual se calcula mediante la ecuación 2.7

$$k_{ttras} = k_{t0}k'(1 + K_2\bar{N}C_{on}) \tag{2.7}$$

K_1 y K_2 son denominados como los coeficientes de dependencia con la concentración de la terminación controlada por la terminación segmental y por la terminación traslacional respectivamente. k' es una constante de proporcionalidad

$$k_t = k_{t\,rept} = k_{ttras}(c^{**})\frac{N'^{**2}}{\bar{N}'^2 C_{on}{}^{1.75}}c^{**1.75} + k_{tmin} \tag{2.8}$$

k_{trept} es el coeficiente de terminación por reptación, N'^{**} es el grado de polimerización de las cadenas poliméricas activas, cuando se alcanza el régimen semidiluido en que comienzan los anudamientos y c** representa a la concentración en la que la terminación comienza a ser dominada por reptación y se calcula mediante la ecuación 2.9

$$c^{**} = \frac{K_c}{\bar{N}^{0.5}} \tag{2.9}$$

k_{tmin} es un parámetro que representa la contribución de los radicales de pocas unidades estructurales y en este modelo se considera como un valor constante. Los valores de K_1 fueron determinados a través de experimentos realizados en soluciones diluidas y los valores de k_2 y k' tuvieron que ser ajustados mediante el modelo considerando conversiones bajas. A pesar de que Tuling y Tirrell (1981, 1982) presentaron los valores que emplearon en su modelo para la polimerización del MMA a distintas temperaturas y concentraciones de iniciador, hacen la advertencia de que estos valores podrían cambiar conforme se generen más resultados experimentales.

Otro modelo recurrente en la literatura es el propuesto por Chiu et al. (1983), conocido como Chiu Carratt Soong (CCS) en honor a sus autores. Una característica distintiva de este modelo en comparación con el desarrollado por Tuling y Tirrell, es que no establece un punto específico en donde el efecto de autoaceleración inicia, sino que considera que el rápido incremento de la conversión es una consecuencia natural de las limitaciones en la transferencia de masa, determinando la dependencia que existe entre los coeficientes de terminación y propagación con la temperatura y el peso molecular, para deducir estos coeficientes utiliza un concepto similar al radio de captura de la ecuación de

Smoluchowski (North, 1964) y la ecuación de difusión de Fujita Doolitle (Fujita y Matsumoto, 1960). CCS dividen en varias regiones la zona en la que se localiza un radical que colisionará con otro, existiendo una distancia de separación mínima en donde la colisión entre ambos radicales se considera efectiva. Las formas funcionales para el coeficiente de terminación y propagación que el modelo CCS emplea durante todo el proceso de polimerización se muestran en las ecuaciones 2.10 y 2.11. En estas ecuaciones se observa que se está considerando las resistencias que se pueden encontrar en el proceso de terminación, por una parte la resistencia química (primer término del lado derecho en cada ecuación) y en el otro término las limitaciones en la transferencia de masa

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t0}(T)} + \theta_t(T, I_0)\frac{P^*}{exp\left[\frac{2.3\phi_m}{A(T)+B(T)\phi_m}\right]} \tag{2.10}$$

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p0}(T)} + \theta_p(T)\frac{P^*}{exp\left[\frac{2.3\phi_m}{A(T)+B(T)\phi_m}\right]} \tag{2.11}$$

Donde A y B son parámetros que dependen de la temperatura y están basados en la ecuación de difusión de Fujita Doolittle, $\varnothing_m$ es la fracción volumen de monómero, θ_p es el tiempo característico de propagación, P^* es la concentración de radicales, k_{p0} es el coeficiente de propagación químico (aquel que se obtiene a bajas conversiones). θ_t es el tiempo característico que tarda un radical en migrar hacia la zona en que la reacción con otro radical será inevitable y se calcula mediante la ecuación 2.12.

$$\theta_t = \frac{{r_m}^2}{3D_0} \tag{2.12}$$

r_m es el radio efectivo de la reacción entre dos radicales, D_0 es el coeficiente de difusión. Los valores de A y B fueron ajustados en base a resultados experimentales. Posteriormente Achilias y Kiparissides (1992) realizaron una extensión del modelo CCS donde aplicaron la teoría de volumen libre (Vrentas et al., 1984), para poder calcular la mayoría de sus parámetros.

Vivaldo-Lima et al. (1994) desarrollaron su propio modelo pero a diferencia de los modelos CCS y AK, que asumen que k_t era igual a la suma de los inversos del coeficiente de terminación químico y difusivo, ellos propusieron que k_t es el producto de dos funciones, la primera que dependía de la etapa química y la segunda de los fenómenos físicos. De acuerdo con la explicación de este modelo, considerar la suma de inversos es separar el proceso difusivo del proceso químico de la reacción de terminación, en lugar de representar a estos procesos como etapas que retrasan el evento de terminación en una reacción controlada por los efectos difusivos.

Para determinar el coeficiente de terminación entre dos radicales poliméricos consideraron su dependencia con la longitud de cadena promedio y mediante aproximaciones semi-empíricas desarrollaron expresiones para determinar coeficientes de terminación promedio número (ecuación 2.13) y peso (ecuación 2.14).

$$\overline{k_{tcn}} = k_{t0} e^{-A_v\left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_{F0}}\right)} \tag{2.13}$$

$$\overline{k_{tcw}} = \sqrt{\left(\frac{\overline{P_n}}{\overline{P_w}}\right)^x e^{-A_v\left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_{VF0}}\right)}} \tag{2.14}$$

Donde $\overline{P_n}$ y $\overline{P_w}$ son los pesos moleculares promedio instantáneos número y peso respectivamente, V_{F0} es el volumen libre a conversión cero, x es la conversión y A_v tiene el significado físico de ser el factor de solapamiento de las moléculas y es utilizado como parámetro de ajuste.

Con las ecuaciones 2.13 y 2.14 determinaron dos coeficientes de terminación global, el relacionado con el promedio número $\overline{k_{tn}}$ y el relacionado con el peso $\overline{k_{tw}}$ los cuales se calculan mediante las ecuaciones 2.15 y 2.16.

$$\overline{k_{tn}} = k_{tsegm} + \overline{k_{tcn}} + k_{trd} \tag{2.15}$$

$$\overline{k_{tw}} = k_{tsegm} + \overline{k_{tcw}} + k_{trd} \tag{2.16}$$

Donde el efecto de k_{tsegm} fue considerado despreciable en este modelo y k_{trd} es el término de reacción difusión el cual fue utilizado como parámetro de ajuste.

Para determinar el coeficiente de propagación este modelo propone la ecuación 2.17

$$k_p = k_{p0} e^{\left(-\frac{B_V}{V_F}\right)} \tag{2.17}$$

Donde el parámetro B_V es análogo a A_V en las ecuaciones 2.13 y 2.14

Por su parte Tefera et al. (1997) desarrollaron un modelo semi-empírico mediante la estimación simultánea de parámetros obtenidos de datos experimentales de conversión contra tiempo y grados de polimerización. En este modelo se vuelve a considerar el inverso de k_t como la suma de inversos de terminación química y difusiva. Consideran que su evolución se encuentra gobernada por tres mecanismos, la difusión segmental a bajas conversiones, la traslacional a intermedias conversiones y la difusión-reacción que toma importancia durante todo el transcurso de la polimerización. Incluyeron también un término que relaciona la dependencia del coeficiente de difusión traslacional con el peso molecular. Tefera et al. (1997) publicaron resultados experimentales donde variaban la concentración del agente de transferencia y concluyeron que la concentración del agente de transferencia afectaba tanto el peso molecular como la magnitud con la que aparece el efecto de autoaceleración.

En los párrafos anteriores se presentó una reseña de los modelos matemáticos que históricamente han contribuido a esclarecer las causas y el comportamiento del efecto gel sin embargo no significa que sean los únicos, o que otros modelos no logren describir de manera razonable la polimerización vía radicales libres, cabe mencionar que a pesar de que los modelos CSS y AK fueron desarrollados hace ya varias décadas; ambos han sido ampliados y aplicados para simular polimerizaciones vía radicales libres de distintos monómeros hasta tiempos relativamente recientes, por lo cual se pueden considerar modelos vigentes (Garg et al.,2014; Achilias y Kiparissides, 1988, 1992; Verros et al., 2005, Verros y Achilias, 2009; Achilias y Verros, 2010).

Por otra parte Litvinenko y Kaminsky (1994) señalaron que en los modelos que se trata de predecir el efecto gel existe una tendencia a calcular de manera más rigurosa el efecto de la concentración de polímero sobre k_t con respecto a las demás reacciones como lo son la eficiencia del iniciador, la propagación, y la transferencia de cadena las cuales son calculadas mediante ecuaciones empíricas o semi-empíricas y que esta forma en que se manejan dichos parámetros y coeficientes da como resultado cierta incertidumbre sobre el efecto que tienen sobre la polimerización vía radicales libres.

A pesar de la cantidad de estudios que se pueden realizar sobre este tema, en el último lustro los estudios teóricos sobre la polimerización vía radicales libres no han sido tan prolíferos como los estudios experimentales, particularmente aquellos que pretenden medir el coeficiente de homoterminación entre radicales (Barner-Kowollik y Russell, 2009; Kattner y Buback, 2015). Además, se empiezan a realizar los primeros intentos por determinar cuestiones tan importantes como el coeficiente de terminación entre radicales cortos y largos (Derboven et al., 2015).

2.3 La Ecuación de Smoluchowski

Como se mencionó anteriormente, la ecuación del coeficiente de colisiones de Smoluchowski (que en lo sucesivo llamaremos simplemente como ecuación de Smoluchowski) ha sido aplicada ampliamente para describir el coeficiente de terminación difusivo en las reacciones de polimerización, sin embargo a pesar de ser una ecuación con la que se han obtenido buenos resultados, existen ciertas cuestiones que podrían indicar que su uso no es conceptualmente correcto.

Una de ellas es el hecho de que supone la existencia de un gradiente de concentración que rodea la partícula objetivo actuando como un sumidero. Es decir, utilizar la ecuación de Smoluchowski para el sistema que nos ocupa implica que los radicales pequeños se dirijan hacia el extremo reactivo de un radical largo de manera inevitable, en lugar de

considerar que la colisión entre dos radicales poliméricos ocurra de manera aleatoria debido al movimiento browniano de las especies.

Un indicio de que la ecuación de Smoluchowski no es totalmente aplicable a las reacciones de polimerización se observa en los resultados experimentales reportados por Higashitani et al. (1991), donde se aprecian discrepancias entre el coeficiente de colisión experimental y el calculado con la ecuación de Smolochowski de hasta tres órdenes de magnitud para partículas de diámetro menor a 100 nanómetros (ver Figura 2.4). Por tal motivo existe la posibilidad de que errores similares ocurran al calcular la reacción de terminación entre radicales poliméricos.

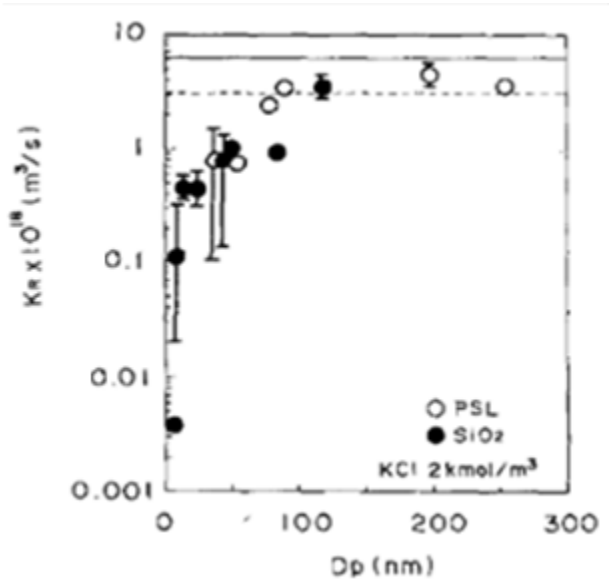

Figura 2.4 Dependencia del coeficiente de colisión de Smoluchowski (KR) con el diámetro de partícula (Dp). PSL=poliestireno; SiO2=sílice (Higashitani et al., 1991).

2.4 Comportamientos anómalos

En esta tesis se consideran comportamientos anómalos a aquellos que difieren de las tendencias esperadas de acuerdo a las publicaciones consultadas y que no han sido debatidos ampliamente, cabe aclarar que no se está considerando como anómalo al efecto gel debido a que su aparición es común en este tipo de reacciones, si no a los comportamientos que se identificaron al comparar la evolución de la velocidad de polimerización en los resultados obtenidos por Achilias y Verros, (2010) mediante calorimetría diferencial de barrido a distintas temperaturas. En estos resultados puede observarse que tanto en la polimerización del MMA como en la del VAc el efecto de autoaceleración se incrementa conforme aumenta la temperatura, lo que resulta contrario a lo que se podría esperar o considerar normal, debido a que conforme la temperatura de reacción se acerca más a la temperatura de transición vítrea las cadenas poliméricas tienen mayor movilidad lo cual debería favorecer a la terminación entre radicales y atenuar la manifestación del efecto de autoaceleración (Kargin y Kabanov, 1964; Malavašić, et al., 1986; Anseth et al., 1994; Nising, 2006; Radičevič et al., 2000;). Otros aspectos que se estudiaron mediante la aplicación del modelo, fueron las causas de la aparición de un mínimo observado a bajas conversiones en la velocidad de polimerización y la diferencia en las magnitudes en las que se presenta el efecto de autoaceleración durante las polimerizaciones del MMA y del VAc.

Por lo correspondiente a la polimerización del etileno, se analizó la pérdida de control que puede llegar a ocurrir durante este proceso y que se manifiesta como un incremento súbito en la temperatura.

Los detalles del estudio de los comportamientos mencionados y las explicaciones propuestas se presentan en sus respectivas secciones.

2.5 Recapitulación

Con lo presentado en esta sección se puede observar que la fenomenología conocida como efecto de autoaceleración ha sido objeto de controversia durante décadas, la cual se ha basado tanto en observaciones experimentales como en trabajos teóricos.

Diversos autores han publicado trabajos muy interesantes, quienes justifican el desarrollo de sus modelos basados en la elección de algunas ideas, pero lamentablemente no se ha podido alcanzar a comprender el comportamiento absoluto de la polimerización vía radicales, para poder distinguir las ideas correctas de las erróneas.

Aparentemente, las discusiones que pretenden dar explicaciones al fenómeno de la autoaceleración han ido escaseando con el paso del tiempo, esto puede atribuirse al surgimiento de nuevas técnicas de polimerización que en los últimos años han resultado ser muy atractivas para ser estudiadas.

Sin embargo debido a la importancia comercial que tiene la polimerización vía radicales libres y a que representa la base principal de otras técnicas más modernas, los trabajos experimentales como los que intentan determinar los coeficientes de reacción han ido aumentando considerablemente, con lo cual se puede vislumbrar que conforme se tenga más certeza de los comportamientos que ocurren durante el proceso de polimerización, nuevas teorías y modelos matemáticos podrían desarrollarse.

En este trabajo se pretende contribuir con el esclarecimiento de la polimerización vía radicales libres, presentando un modelo que intenta acoplar los efectos difusivos de la mayoría de las reacciones que intervienen en la polimerización vía radicales libres. Dichos efectos se han tomado en cuenta, en el cálculo del coeficiente de terminación, propagación, transferencia al monómero y en la eficiencia del iniciador sin recurrir a la ecuación de Smoluchowski, empleando en su lugar la ecuación de difusión de Einstein (1956) (también conocida como Einstein-Smoluchowski) y consideraciones geométricas.

Debido a que toma en cuenta el cálculo de la difusión y propagación de los radicales cortos, permitió analizar cuál fue su efecto en la reacción de terminación, además

considera de manera explícita la movilidad que tiene el segmento de un radical largo que contiene la unidad terminal reactiva, lo cual también contrasta con los trabajos reportados en la literatura en los cuales se considera como un parámetro global.

Capítulo III

Modelo matemático

3.1 Consideraciones generales del modelo

En este trabajo, se utiliza el método de los momentos para modelar la cinética de la polimerización vía radicales libres y se propone una metodología general basada en primeros principios como la ecuación de difusión de Einstein (1956) y consideraciones geométricas, para estimar aquellos coeficientes cinéticos influenciados por efectos difusivos, haciendo énfasis en el coeficiente de terminación k_t. Para el desarrollo de éste último, se considera como aproximación que la terminación se efectúa entre un radical largo y uno corto (Friedman y O'Shaughnessy, 1993; Derboven et al., 2015) es decir, se considera que la mayoría de los eventos de terminación ocurren entre un radical pequeño que se difunde y un radical largo que se considera inmóvil, debido a que su coeficiente de difusión es mucho menor que el del radical pequeño. Este modelo considera y analiza el efecto en el coeficiente de difusión del crecimiento del radical corto mientras éste se difunde hasta encontrarse con otro radical y efectuar la reacción de terminación.

El primer monómero que se eligió para aplicar esta metodología fue el metacrilato de metilo, debido a que su polimerización presenta el fenómeno de autoaceleración de manera muy significativa (Balke y Hamielec, 1973). Posteriormente, se realizaron extensiones del modelo para simular y analizar la polimerización del acetato de vinilo, el cual presenta diferencias muy marcadas con respecto al MMA (Mark., 1999), entre ellas sus temperaturas de transición vítrea, sus coeficientes de difusión y la evolución del efecto de autoaceleración durante su polimerización (Achilias y Verros, 2010). Finalmente, el modelo se aplicó para simular la polimerización del etileno para producir polietileno de baja densidad el cual es un polímero de ingeniería con un alto interés comercial, industrial y científico (Odian, 2004).

3.2 Esquema cinético

En este trabajo se consideró el siguiente esquema cinético de la polimerización vía radicales libres, tanto para la polimerización del MMA como la del VAc. Cabe mencionar que el nombre de algunos términos que se mostraran ya se definieron en la sección de generalidades; adicionalmente, una lista con todos los términos utilizados se presenta en el Anexo D.

Iniciación

$$I \xrightarrow{k_d} C \tag{3-1}$$

$$C \xrightarrow{k_{ti}} Inertes \tag{3-2}$$

$$C \xrightarrow{k_{dd}} 2R^* \tag{3-3}$$

$$R^* + M \xrightarrow{k_i} P^*_{1,0} \tag{3-4}$$

En este esquema de iniciación se considera que la descomposición del iniciador da como resultado un pseudocomplejo (C), que tiene dos opciones de reacción, una es recombinarse entre sí para dar como resultado un compuesto inerte y la otra es difundirse y dar origen a dos radicales primarios R^*. k_d es el coeficiente de descomposición del iniciador, k_{dd} el coeficiente cinético del proceso en el cual se apartan los fragmentos de iniciador, para no recombinarse y k_i es el coeficiente de iniciación.

Propagación

$$P^*_{n,b} + M \xrightarrow{k_p} P^*_{n+1,b} \tag{3-5a}$$

$$P^*_{n,b}{}^{=} + M \xrightarrow{k_p^*} P^*_{n+1,b} \tag{3-5b}$$

Transferencias al:

Monómero

$$P^*{}_{n,b} + M \xrightarrow{k_{trm}} P_{n,b} + P^*{}_{1,0} \tag{3-6a}$$

$$P^*{}_{n,b}{}^{=} + M \xrightarrow{k_{trm}} P_{n,b}{}^{=} + P^*{}_{1,0} \tag{3-6b}$$

Polímero

$$P^*{}_{n,b} + P_{m,q} \xrightarrow{mk_{trp}} P_{n,b} + P^*{}_{m,q+1} \tag{3-7a}$$

$$P^*{}_{n,b}{}^{=} + P_{m,q} \xrightarrow{mk_{trp}} P_{n,b}{}^{=} + P^*{}_{m,q} \tag{3-7b}$$

$$P^*{}_{n,b}{}^{=} + P_{m,q}{}^{=} \xrightarrow{mk_{trp}} P_{n,b}{}^{=} + P^*{}_{m,q+1}{}^{=} \tag{3-7c}$$

$$P^*{}_{n,b} + P_{m,q}{}^{=} \xrightarrow{mk_{trp}} P_{n,b} + P^*{}_{m,q+1}{}^{=} \tag{3-7d}$$

Reacción de ruptura (simplificada)

$$P^*{}_{n,b} \xrightarrow{\beta} P_{n,b}{}^{=} + P^*{}_{1,0} \tag{3-8a}$$

$$P^*{}_{n,b}{}^{=} \xrightarrow{\beta} P_{n,b}{}^{=} + P^*{}_{1,0} \tag{3-8b}$$

Terminación por combinación

$$P^*{}_{n,b} + P^*{}_{m,q} \xrightarrow{k_{tcomb}} P_{n+m,b+q} \tag{3-9a}$$

$$P^*{}_{n,b}{}^{=} + P^*{}_{m,q} \xrightarrow{k_{tcomb}} P_{n+m,b+q}{}^{=} \tag{3-9b}$$

$$P^*{}_{n,b} + P^*{}_{m,q}{}^{=} \xrightarrow{k_{tcomb}} P_{n+m,b+q}{}^{=} \tag{3-9c}$$

$$P^*{}_{n,b}{}^{=} + P^*{}_{m,q}{}^{=} \xrightarrow{k_{tcomb}} P_{n+m,b+q}{}^{=} \tag{3-9d}$$

Terminación por desproporción

$$P^*{}_{n,b} + P^*{}_{m,q} \xrightarrow{k_{tdes}} 0.5P_{n,b}{}^{=} + 0.5P_{n,b} + 0.5P_{m,q}{}^{=} + 0.5P_{m,q} \quad (3\text{-}10a)$$

$$P^*{}_{n,b}{}^{=} + P^*{}_{m,q} \xrightarrow{k_{tdes}} P_{n,b}{}^{=} + 0.5P_{m,q} + 0.5P_{m,q}{}^{=} \quad (3\text{-}10b)$$

$$P^*{}_{n,b} + P^*{}_{m,q}{}^{=} \xrightarrow{k_{tdes}} 0.5P_{n,b}{}^{=} + 0.5P_{n,b} + P_{m,q}{}^{=} \quad (3\text{-}10c)$$

$$P^*{}_{n,b}{}^{=} + P^*{}_{m,q}{}^{=} \xrightarrow{k_{tdes}} P_{n,b}{}^{=} + P_{m,q}{}^{=} \quad (3\text{-}10d)$$

Reacción con el doble enlace terminal

$$P^*{}_{n,b} + P_{m,q}{}^{=} \overset{k_p{}^*}{\rightarrow} P^*{}_{n+m,b+q+1} \quad (3\text{-}11a)$$

$$P^*{}_{n,b}{}^{=} + P_{m,q}{}^{=} \overset{k_p{}^*}{\rightarrow} P_{n+m,b+q+1}{}^* \quad (3\text{-}11b)$$

3.3 Balance de materiales

Considerando el esquema cinético anterior, las ecuaciones correspondiente a la variación de la concentración del iniciador, pseudocomplejo, radicales primarios y monómero en un reactor continuo se expresan en las ecuaciones 3-12 a 3-15.

$$V\frac{d[I]}{dt} = F_I - Q_{sal}[I] + R_I - \frac{dV[I]}{dt} \quad (3\text{-}12)$$

$$V\frac{d[R^*]}{dt} = F_{R^*} - Q_{sal}[R^*] + R_{R^*} - \frac{dV[R^*]}{dt} \quad (3\text{-}13)$$

$$V\frac{d[C]}{dt} = F_C - Q_{sal}[C] + R_C - \frac{dV[C]}{dt} \quad (3\text{-}14)$$

$$V\frac{d[M]}{dt} = F_M - Q_{sal}[M] + R_M - \frac{dV[M]}{dt} \quad (3\text{-}15)$$

Donde F_I, F_{R^*}, F_C y F_M, son los flujos molares de alimentación al reactor, del iniciador, radicales primarios, pseudo-complejos y monómero respectivamente y R_I, R_{R^*}, R_C, R_M son

sus correspondientes velocidades de reacción calculadas mediante las ecuaciones 3-16 a 3-19, Q_{sal} es el flujo volumétrico total que sale del reactor.

$$R_I = -k_d[I] \tag{3-16}$$

$$R_{R^*} = 2k_{dd}[C] - k_i[R^*]M \tag{3-17}$$

$$R_C = k_d[I] - k_{ti}[C] - k_{dd}[C] \tag{3-18}$$

$$R_M = -k_p[M][P^*] \tag{3-19}$$

El término dV/dt representa la variación del volumen de reacción (V) y se calcula mediante la ecuación 3-20.

$$\frac{dV}{dt} = Q_0 - Q_{sal} + R_P M_M V \left(\frac{1}{\rho_{pol}} - \frac{1}{\rho_{mon}}\right) \tag{3-20}$$

dV/dt es cero para el caso en el que la mezcla de reacción llena completamente el volumen del reactor o bien existe un control perfecto del nivel del líquido dentro del reactor. Q_0 es el flujo volumétrico total de entrada al reactor, M_M es el peso molecular del monómero, ρ_{pol} y ρ_{mon} representan la densidad del polímero y del monómero respectivamente, R_p es la velocidad de polimerización y se calcula considerando la hipótesis de cadena larga, es decir que el consumo de monómero ocurre principalmente por la reacción de propagación (ecuación 3-21).

$$R_p = k_p[M][P^*] \tag{3-21}$$

Donde P^* es la concentración total de radicales poliméricos. La distribución de las cadenas activas e inactivas con y sin doble enlace terminal (=) están determinadas por los momentos expresados en las ecuaciones 3-22a a 3-23b (Achilias y Kiparissides, 1992).

Momentos activos:

$$\lambda_{k,l} = \sum_{n=1}^{\infty} n^k b^l P^*_{n,b} \tag{3-22a}$$

$$\lambda_{k,l}{}^{=} = \sum_{n=1}^{\infty} n^k b^l P^*{}_{n,b}{}^{=} \tag{3-22b}$$

Momentos inactivos:

$$\mu_{k,l} = \sum_{n=1}^{\infty} n^k b^l P_{n,b} \tag{3-23a}$$

$$\mu_{k,l}{}^{=} = \sum_{n=1}^{\infty} n^k b^l P_{n,b}{}^{=} \tag{3-23b}$$

Donde $\lambda_{k,l}$ y $\mu_{k,l}$ representan el *k-esimo* momento de las cadenas activas e inactivas respectivamente, el superíndice = en las ecuaciones 3-22b y 3-23b indica que los momentos pertenecen a las cadenas con doble enlace terminal.

Los momentos necesarios para calcular la conversión (x), y los pesos moleculares promedio M_n y M_w se muestras en las ecuaciones 3-24a a 3-26

Conversión:

$$x = \frac{\left(\mu_{1,0}{}^T + \lambda_{1,0}{}^T\right) Q_{sal}}{[M_0] Q_{M0}} \tag{3-24a}$$

$$x = \frac{\left(\mu_{1,0}{}^T + \lambda_{1,0}{}^T\right) V}{[M_0] V_0} \tag{3-24b}$$

$$M_n = \frac{PM(\mu_{1,0}{}^T + \lambda_{1,0}{}^T)}{\mu_{0,0}{}^T + \lambda_{0,0}{}^T} \tag{3-25}$$

$$M_w = \frac{PM(\mu_{2,0}{}^T + \lambda_{2,0}{}^T)}{\mu_{1,0}{}^T + \lambda_{1,0}{}^T} \tag{3-26}$$

La ecuación 3-24a se utiliza para calcular la conversión en un reactor continúo, mientras que la 3-24b es empleada en reactores tipo batch, Q_{M0} es el flujo volumétrico de monómero que se alimenta al reactor, M_0 es la concentración inicial de monómero, V_0 es el volumen inicial de reacción, $\lambda_{0,0}{}^T$ es el momento cero total que representa a la concentración total de radicales poliméricos y se determina como la suma del momento

cero de las cadenas sin doble enlace terminal más el momento cero de las cadenas con doble enlace terminal (Achilias y Kiparissides, 1992)

$$\lambda_{0,0}{}^{T} = \lambda_{0,0} + \lambda_{0,0}{}^{=} \tag{3-27}$$

De manera similar se calcula el resto de los momentos totales:

$$\lambda_{1,0}{}^{T} = \lambda_{1,0} + \lambda_{1,0}{}^{=} \tag{3-28}$$

$$\lambda_{2,0}{}^{T} = \lambda_{2,0} + \lambda_{2,0}{}^{=} \tag{3-29}$$

$$\mu_{0,0}{}^{T} = \mu_{0,0} + \mu_{0,0}{}^{=} \tag{3-30}$$

$$\mu_{1,0}{}^{T} = \mu_{1,0} + \mu_{1,0}{}^{=} \tag{3-31}$$

$$\mu_{2,0}{}^{T} = \mu_{2,0} + \mu_{2,0}{}^{=} \tag{3-32}$$

Para determinar los momentos necesarios en las ecuaciones 3-24a a 3-26 se realizaron balances similares al presentado en las ecuaciones 3-12 a 3-15, los cuales se muestran a continuación.

Las ecuaciones utilizadas para calcular los momentos activos son

$$V\frac{d\lambda_{0,0}}{dt} = F_{\lambda_{0,0}} - Q_{sal}\lambda_{0,0} + R_{\lambda_{0,0}} - \frac{dV_z}{dt}\lambda_{0,0} \tag{3-33a}$$

$$V\frac{d\lambda^{=}_{0,0}}{dt} = F_{\lambda^{=}{}_{0,0}} - Q_{sal}\lambda^{=}_{0,0} + R_{\lambda^{=}{}_{0,0}} - \frac{dV_z}{dt}\lambda^{=}_{0,0} \tag{3-33b}$$

$$V\frac{d\lambda_{1,0}}{dt} = F_{\lambda_{1,0}} - Q_{sal}\lambda_{1,0} + R_{\lambda_{1,0}} - \frac{dV_z}{dt}\lambda_{1,0} \tag{3-34a}$$

$$V\frac{d\lambda^{=}{}_{1,0}}{dt} = F_{\lambda^{=}{}_{1,0}} - Q_{sal}\lambda^{=}{}_{1,0} + R_{\lambda^{=}_{1,0}} - \frac{dV_z}{dt}\lambda^{=}{}_{1,0} \tag{3-34b}$$

$$V\frac{d\lambda_{2,0}}{dt} = F_{\lambda_{2,0}} - Q_{sal}\lambda_{2,0} + R_{\lambda_{2,0}} - \frac{dV_z}{dt}\lambda_{2,0} \tag{3-35a}$$

$$V\frac{d\lambda^{=}{}_{2,0}}{dt} = F_{\lambda^{=}{}_{2,0}} - Q_{sal}\lambda^{=}{}_{2,0} + R_{\lambda^{=}{}_{2,0}} - \frac{dV_z}{dt}\lambda^{=}{}_{2,0} \tag{3-35b}$$

Y para los momentos inactivos

$$V\frac{d\mu_{0,0}}{dt} = F_{\mu_{0,0}} - Q_{sal}\mu_{0,0} + R_{\mu_{0,0}} - \frac{dV_z}{dt}\mu_{0,0} \quad (3\text{-}36a)$$

$$V\frac{d\mu^{=}{}_{0,0}}{dt} = F_{\mu^{=}{}_{0,0}} - Q_{sal}\mu^{=}{}_{0,0} + R_{\mu^{=}{}_{0,0}} - \frac{dV_z}{dt}\mu^{=}{}_{0,0} \quad (3\text{-}36b)$$

$$V\frac{d\mu_{1,0}}{dt} = F_{\mu_{1,0}} - Q_{sal,z}\mu_{1,0} + R_{\mu_{1,0}} - \frac{dV_z}{dt}\mu_{1,0} \quad (3\text{-}37a)$$

$$V\frac{d\mu^{=}{}_{1,0}}{dt} = F_{\mu^{=}{}_{1,0}} - Q_{sal}\mu^{=}{}_{1,0,z} + R_{\mu^{=}{}_{1,0,z}} - \frac{dV_z}{dt}\mu^{=}{}_{1,0,z} \quad (3\text{-}37b)$$

$$V_z\frac{d\mu_{2,0}}{dt} = F_{\mu_{2,0}} - Q_{sal}\mu_{2,0} + R_{\mu_{2,0}} - \frac{dV_z}{dt}\mu_{2,0} \quad (3\text{-}38a)$$

$$V_z\frac{d\mu^{=}{}_{2,0}}{dt} = F_{\mu^{=}{}_{2,0}} - Q_{sal}\mu^{=}{}_{2,0} + R_{\mu^{=}{}_{2,0}} - \frac{dV_z}{dt}\mu^{=}{}_{2,0} \quad (3\text{-}38b)$$

Donde $F_{\lambda k,l}$, $F_{\mu k,l}$ representan los flujos molares de los momentos activos e inactivos respectivamente (los subíndices k y l pueden tomar como valores 0,1 o 2, dependiendo del momento a que correspondan) y sus velocidades de reacción ($R_{\lambda k,l}$ y $R_{\mu k,l}$) se calculan mediante las ecuaciones 3-39a a 3-44b

Rapidez de cambio de los momentos activos:

$$R_{\lambda_{0,0}} = k_i[R^*][M] + \lambda_{0,0}{}^T\boldsymbol{\alpha} + k_{trp}\lambda_{0,0}{}^T\mu_{1,0} - \lambda_{0,0}\boldsymbol{\alpha} - k_{trp}\lambda_{0,0}\mu_{1,0}{}^T - \lambda_{0,0}\lambda_{0,0}{}^T(k_{td} + k_{tcomb}) \quad (3\text{-}39a)$$

$$R_{\lambda^{=}{}_{0,0}} = k_{trp}\lambda_{0,0}{}^T\mu_{1,0}{}^{=} - \lambda_{0,0}{}^{=}\boldsymbol{\alpha} - k_{trp}\lambda_{0,0}{}^{=}\mu_{1,0}{}^T - \lambda_{0,0}{}^{=}\lambda_{0,0}{}^T(k_{td} + k_{tcomb}) \quad (3\text{-}39b)$$

$$R_{\lambda_{1,0}} = k_i[R^*][M] + \lambda_{0,0}{}^T\boldsymbol{\alpha} + k_{trp}\lambda_{0,0}{}^T\mu_{2,0} + k_p[M]\lambda_{0,0} + k_p{}^*\lambda_{0,0}\mu_{1,0}{}^{=} - \lambda_{1,0}\boldsymbol{\alpha} - k_{trp}\lambda_{1,0}\mu_{1,0}{}^T - \lambda_{1,0}\lambda_{0,0}{}^T(k_{td} + k_{tcomb}) \quad (3\text{-}40a)$$

$$R_{\lambda^{=}{}_{1,0}} = k_{trp}\lambda_{0,0}{}^T\mu_{2,0}{}^{=} + k_p[M]_z\lambda_{0,0}{}^{=} + k_p{}^*\lambda_{0,0}{}^{=}\mu_{1,0}{}^{=} - \lambda_{1,0}{}^{=}\boldsymbol{\alpha} - k_{trp}\lambda_{1,0}{}^{=}\mu_{1,0}{}^T - \lambda_{1,0}{}^{=}\lambda_{0,0}{}^T(k_{td} + k_{tcomb}) \quad (3\text{-}40b)$$

$$R_{\lambda_{2,0}} = k_i[R^*][M] + \lambda_{0,0}{}^T\boldsymbol{\alpha} + k_{trp}\lambda_{0,0}{}^T\mu_{3,0} + k_p[M]\left(\lambda_{0,0} + 2\lambda_{1,0}\right) + k_p{}^*(\lambda_{0,0}\mu_{2,0}{}^= + 2\lambda_{1,0}\mu_{1,0}{}^=) - \lambda_{2,0}\boldsymbol{\alpha} - k_{trp}\lambda_{2,0}\mu_{1,0}{}^T - \lambda_{2,0}\lambda_{0,0}{}^T(k_{td} + k_{tcomb}) \quad (3\text{-}41a)$$

$$R_{\lambda^={}_{2,0}} = k_{trp}\lambda_{0,0}{}^T\mu_{3,0}{}^= + k_p[M]_z\left(\lambda_{0,0}{}^= + 2\lambda_{1,0}{}^=\right) + k_p{}^*(\lambda_{0,0}{}^=\mu_{2,0}{}^= + 2\lambda_{1,0}{}^=\mu_{1,0}{}^=) - \lambda_{2,0}{}^=\boldsymbol{\alpha} - k_{trp}\lambda_{2,0}{}^=\mu_{1,0}{}^T - \lambda_{2,0}{}^=\lambda_{0,0}{}^T(k_{td} + k_{tcomb}) \quad (3\text{-}41b)$$

Rapidez de cambio de los momentos inactivos:

$$R_{\mu_{0,0}} = (\boldsymbol{\alpha} - \beta)\lambda_{0,0} + 0.5k_{tcomb}\lambda_{0,0}{}^2 + 0.5k_{td}\lambda_{0,0}\lambda_{0,0}{}^T - k_{trp}\mu_{1,0}\lambda_{0,0}{}^T + k_{trp}\mu_{1,0}{}^T\lambda_{0,0} \quad (3\text{-}42a)$$

$$R_{\mu^={}_{0,0}} = \boldsymbol{\alpha}\lambda_{0,0}{}^= + 0.5k_{tcomb}\lambda_{0,0}^{=}\left(\lambda_{0,0}^{=} + 2\lambda_{0,0}\right) + 0.5k_{td}\lambda_{0,0}{}^T\left(2\lambda_{0,0}{}^= + \lambda_{0,0}\right) - k_p{}^*\mu_{0,0}{}^=\lambda_{0,0}{}^T - k_{trp}\mu_{1,0}{}^=\lambda_{0,0}{}^T + k_{trp}\mu_{1,0}{}^T\lambda_{0,0}{}^= \quad (3\text{-}42b)$$

$$R_{\mu_{1,0}} = (\boldsymbol{\alpha} - \beta)\lambda_{1,0} + k_{tcomb}\lambda_{0,0}\lambda_{1,0} + 0.5k_{td}\lambda_{1,0}\lambda_{0,0}{}^T - k_{trp}\mu_{2,0}\lambda_{0,0}{}^T + k_{trp}\mu_{1,0}{}^T\lambda_{1,0} \quad (3\text{-}43a)$$

$$R_{\mu^={}_{1,0}} = \boldsymbol{\alpha}\lambda_{1,0}{}^= + 0.5k_{tcomb}\left(\lambda_{0,0}^{=}\left(\lambda_{1,0}^{=} + 2\lambda_{1,0}\right) + \lambda_{1,0}^{=}\left(\lambda_{0,0}^{=} + 2\lambda_{0,0}\right)\right) + 0.5k_{td}\lambda_{0,0}{}^T\left(2\lambda_{1,0}{}^= + \lambda_{1,0}\right) - k_p{}^*\mu_{1,0}{}^=\lambda_{0,0}{}^T - k_{trp}\mu_{2,0}{}^=\lambda_{0,0}{}^T + k_{trp}\mu_{1,0}{}^T\lambda_{1,0}{}^= \quad (3\text{-}43b)$$

$$R_{\mu_{2,0}} = (\boldsymbol{\alpha} - \beta)\lambda_{2,0} + k_{tcomb}\left(\lambda_{0,0}\lambda_{2,0} + \lambda_{1,0}{}^2\right) + 0.5k_{td}\lambda_{2,0}\lambda_{0,0}{}^T - k_{trp}\mu_{3,0}\lambda_{0,0}{}^T + k_{trp}\mu_{1,0}{}^T\lambda_{2,0} \quad (3\text{-}44a)$$

$$R_{\mu^={}_{2,0}} = \boldsymbol{\alpha}\lambda_{2,0}{}^= + 0.5k_{tcomb}\left(\lambda_{0,0}^{=}\left(\lambda_{2,0}^{=} + 2\lambda_{2,0}\right) + 2\lambda_{1,0}^{=}\left(\lambda_{1,0}^{=} + 2\lambda_{1,0}\right) + \lambda_{2,0}^{=}\left(\lambda_{0,0}^{=} + 2\lambda_{0,0}\right)\right) + 0.5k_{td}\lambda_{0,0}{}^T\left(2\lambda_{2,0}{}^= + \lambda_{2,0}\right) - k_p{}^*\mu_{2,0}{}^=\lambda_{0,0}{}^T - k_{trp}\mu_{3,0}{}^=\lambda_{0,0}{}^T + k_{trp}\mu_{1,0}{}^T\lambda_{2,0}{}^= \quad (3\text{-}44b)$$

Donde

$$\boldsymbol{\alpha} = k_{trm}[M] + \beta \quad (3\text{-}45)$$

En el caso de las simulaciones realizadas para las homopolimerizaciones del MMA y del VAc, los flujos de entrada y salida al reactor (Q_0, F_I, F_{R*}, F_C, F_M, $F_{\lambda k,l}$, $F_{\mu k,l}$, Q_{sal}) son iguales a cero, debido a que se considera que estas reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor tipo batch.

Los detalles para la simulación de la polimerización del etileno se mencionarán posteriormente en otra sección.

3.4 Calculo de los coeficientes cinéticos

3.4.1Coeficiente de terminación

Para determinar el coeficiente de terminación total (k_t) se consideró una suma de resistencias de los inversos del coeficiente de terminación de la etapa química (k_{t0}) y del coeficiente de terminación de la etapa difusiva $\langle k_{td} \rangle$, como se muestra en la ecuación 3-46.

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t0}} + \frac{1}{\langle k_{td} \rangle} \tag{3-46}$$

El coeficiente k_{td} puede estimarse de la siguiente manera. Como se muestra en el primer miembro de la ecuación 3-47, la frecuencia o rapidez con la que colisionan pares de radicales hasta estar en una posición tal que puedan reaccionar es igual al inverso del tiempo promedio $\langle t_{td} \rangle$ que tarda una radical corto en recorrer una distancia δ_r para colisionar con la unidad terminal reactiva de uno largo, multiplicado por la probabilidad γ_{kt} de que la trayectoria del radical corto sea la correcta para que ocurra la colisión y multiplicado también por la probabilidad de orientación correcta de las moléculas (p) para que se dé la formación del enlace C-C. La frecuencia de colisión también puede describirse en términos de la ley de acción de masas como se muestra en el segundo miembro de la ecuación. 3-47. Así, la rapidez de aproximación entre dichos radicales está dada por

$$\left(\frac{1}{\langle t_{td}\rangle}\right)\gamma_{kt}p = \langle k_{td}\rangle\left(\frac{1}{N_A v_r}\right)(26) \tag{3-47}$$

Donde el número 26, es debido a que un radical corto puede reaccionar con cualquiera de los 26 radicales largos que lo rodean de acuerdo con la Figura 3.4, que se explica más adelante y el valor de p es igual a 0.5 (Gilbert, 1995).

3.4.2 Estimación de $\langle t_{TD}\rangle$ y v_r.

Sea P^* los moles de radicales poliméricos por unidad de volumen y N_A el número de Avogadro, entonces el volumen asociado a una molécula de radical (v_r) (ver Figura 3.1a) se obtiene mediante la ecuación 3-48.

$$v_r{}' = \frac{1}{[P^*]*N_A} \tag{3-48}$$

Si consideramos que dicho volumen tiene la geometría de un cubo (Figura 3.1a), entonces cualquier lado de éste, que consideramos igual a la distancia característica entre radicales (δ_r; ver Figura 3.1b) está dado por

$$\delta_r = \left(\frac{1}{[P^*]*N_A}\right)^{1/3} \tag{3-49}$$

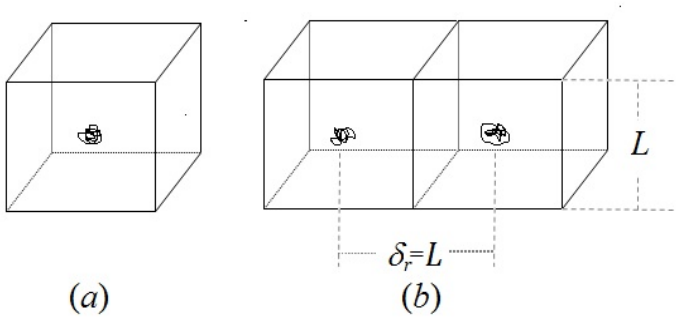

Figura 3.1 a) Volumen asociado a una molécula de radical polimérico, b) distancia característica entre dos radicales poliméricos.

$\langle k_{td} \rangle$ es un promedio de valores de k_{td} obtenidos a N_d posiciones en el intervalo $0<\delta_r\leq 2L$. La mínima distancia de separación corresponde al caso en el que los radicales se ubican en las caras contiguas de los cubos (Figura 3.2a) y la máxima distancia cuando se ubican en las caras opuestas (Figura 3.2b).

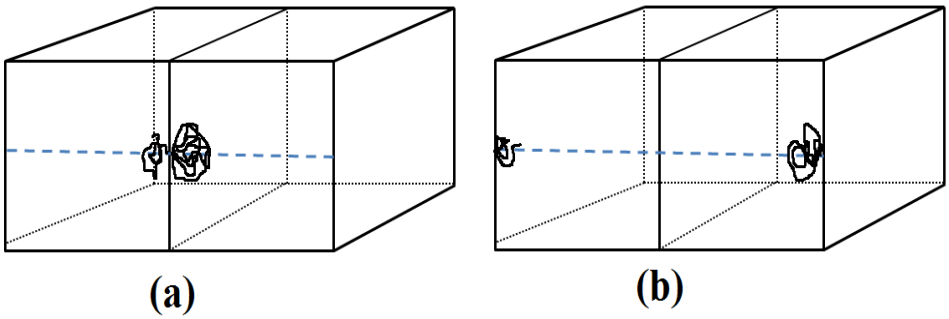

Figura 3.2 Distancia entre radicales, a) mínima, b) máxima.

N_d es igual a 60, debido a que después de este valor los resultados del modelo no presentan cambios significativos.

En cada una de las N_d posiciones se realiza lo siguiente. Para calcular el tiempo t_{td} que toma a un radical corto alcanzar a un radical largo para una determinada distancia de separación, se utiliza un tamaño de paso (independiente al tamaño de paso del programa principal) igual a t_p, que corresponde al tiempo característico promedio que le toma a una molécula de monómero adicionarse a la cadena en crecimiento y se calcula de la siguiente manera

$$t_p = \frac{1}{k_p[M]} \tag{3-50}$$

En cada paso i ($i=0, 1, 2, 3...$), la distancia (l) se calcula mediante la ecuación de difusión de Einstein (1956) (ecuación 3-51) y el tiempo acumulado son actualizadas junto con el grado de polimerización (j) y el correspondiente coeficiente de difusión del radical corto D_s empleando las siguientes fórmulas:

$$\Delta l = \left(t_p * 6D_s\right)^{0.5} \tag{3-51}$$

$$l_i = l_{i-1} + \Delta l, \text{ donde } l_0 = 0 \text{ y } l_i \leq \delta_r \tag{3-52}$$

$$t_{td} = it_p \tag{3-53}$$

$$j = j_0 + 1, J_0 = 1.0, \text{ si } j > j_{max} \text{ entonces } j = 1 \tag{3-54}$$

$$D_s = \left(\frac{D_{mon}}{j^u} + D_{rd}\right) \tag{3-55}$$

$$u = 0.664 + 2.02w \text{ Si u>2.0 u=2.0} \tag{3-56}$$

La ecuación 3-55 es una ecuación semi-empírica desarrollada por Griffiths et al. (1998) para calcular el coeficiente de difusión de los radicales cortos (D_s), donde D_{mon} es el coeficiente de difusión del monómero, w es la fracción peso de polímero, y D_{rd} es el término de difusión-reacción el cual representa la difusión por crecimiento de la cadena (Gilbert, 1995), el límite de 2 para u en la ecuación 3-56 es debido a la teoría de reptación (Tirrell et al., 1984). La ecuación 3-54 utiliza como grado de polimerización inicial (j_0) el valor de 1.

En la ecuación 3-54 se establece que si el radical corto llegara a alcanzar su grado máximo de polimerización el valor de j se reinicia a uno debido a la transferencia con el monómero. En este trabajo el valor máximo que pueden alcanzar los radicales (j_{max}) es determinado por el tiempo característico de polimerización que se puede obtener por transferencia de cadena tal como se muestra en la ecuación 3-57.

$$j_{max} = \frac{k_p}{k_{trm}} \tag{3-57}$$

Las ecuaciones 3-51 a 3-56 se aplican repetitivamente hasta que la distancia l sea igual a la distancia objetivo. Esto se realiza para cada una de las N_d posiciones obteniéndose vectores de valores de t_{td}, j, y D_s con los cuales se calculan los promedios geométricos de t_{td} (ecuación 3-58) que se usa para calcular $\langle k_{td} \rangle$ en la ecuación 3-46 y de manera similar

se calcula el grado de polimerización (j) y D_s como se muestra en las ecuaciones 3-59 y 3-60

$$\langle t_{td} \rangle = \left(\prod_n^{N_d} (t_{td})_n\right)^{1/N_d} \tag{3-58}$$

$$\langle j \rangle = \left(\prod_n^{N_d} (j)_n\right)^{1/N_d} \tag{3-59}$$

$$\langle D_s \rangle = \left(\prod_n^{N_d} (D_s)_n\right)^{1/N_d} \tag{3-60}$$

3.4.3 Cálculo de γ_{kt} y v_r

Si γ_{kt}'es la probabilidad de que un radical corto colisione con uno largo, y para determinar su valor se considera que la distancia entre un radical corto (punto A, ver Figura 3.3) y un radical largo (punto B) es el radio de una esfera imaginaria (r_e) donde el radical largo se localiza inmóvil en un extremo de ella. También se considera que ambos radicales solo podrán tener una reacción de terminación si el radical corto sigue una trayectoria dentro del cono imaginario delimitado con líneas continuas en la Figura 3.3, cuyo radio es igual al radio de alcance por difusión segmental (r_{segm}). Por lo tanto, para estimar la probabilidad γ_{kt}' de que la especie A colisione con la B, se divide el volumen del cono entre el volumen de la esfera

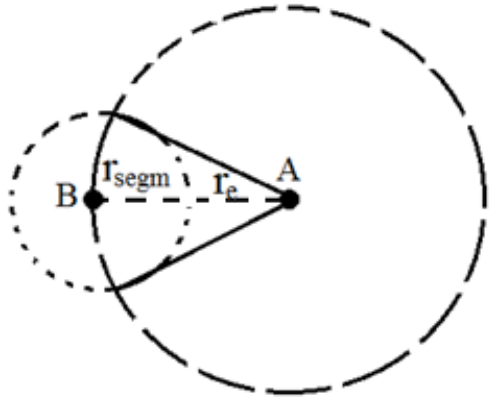

Figura 3.3 Trayectoria correcta de colisión entre un radical corto (punto A) y un radical largo (punto B).

$$\gamma_{kt}{}' = \frac{v_{cono}}{v_{esfera}} = \left(\frac{1}{4}\right) * \frac{\left(r_{segm}\right)^2}{(r_e)^2} \tag{3-61}$$

$\gamma_{kt}{}'$ se multiplica por 26 debido a que si consideramos que un radical corto se encuentra rodeado de radicales largos y que cada uno de ellos ocupa el volumen de un cubo imaginario como se muestra en la Figura 3.4, son 26 posibilidades las que tiene de colisionar con alguno de ellos. Por lo que la probabilidad total (γ_{kt}) se determina con la ecuación 3-62:

$$\gamma_{kt} = 26\gamma_{kt}{}' \tag{3-62}$$

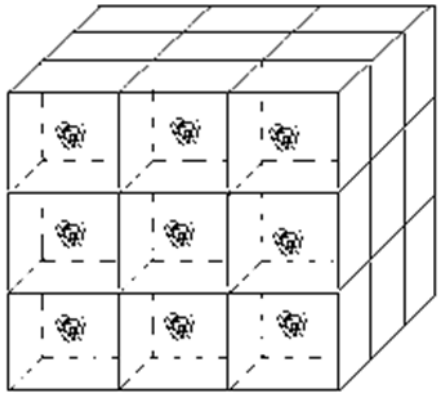

Figura 3.4 Volumen total asociado a la reacción.

De acuerdo a la suposición anterior el volumen total de reacción asociado a una molécula v_r es igual al volumen de los 27 cubos (v_r') representados en la Figura 3.4.

$$v_r = 27v_r{}' \tag{3-63}$$

Con estas consideraciones la ecuación 3-47 se puede expresar de la siguiente forma:

$$\left(\frac{1}{26\langle t_{td}\rangle}\right) 26\gamma_{kt}{}'p = \frac{\langle k_{td}\rangle}{N_{Avog}27v_r{}'} \tag{3-64}$$

Resolviendo para k_{td} se obtiene la ecuación 3-65:

$$\langle k_{td} \rangle = \left(\frac{1}{\langle t_{td} \rangle}\right) \gamma_{kt}{}' p N_{Avog} 27 v_r{}' \tag{3-65}$$

3.4.4 Cálculo de U_{segm}

En este trabajo se obtuvo una ecuación semi-empírica (ecuación 3-66) para estimar la disminución de las unidades involucradas en la movilidad segmental (U_{segm}) como función de w.

$$U_{segm} = K_{segm} \left(\frac{D_{mon}}{j_{long}{}^{u'}}\right) + U_{res} \tag{3-66}$$

$$u' = 0.664 + 0.3w \tag{3-67}$$

Donde j_{long} es el grado de polimerización de los radicales largos y como aproximación se considera igual al grado de polimerización de las cadenas vivas. Las ecuaciones 3-66 y 3-67 son similares a las ecuaciones que determinan la difusión de los radicales cortos (ecuaciones 3-55 y 3-56). Esto tiene sentido ya que es de esperarse que los mismos factores que afectan la difusión de los radicales deben afectar la difusión de los segmentos pero en distinta magnitud, por esta razón se empleó K_{segm} como constante de proporcionalidad calculada empíricamente mediante las ecuaciones 3-68a y 3-68b para la polimerización del MMA y del VAc respectivamente

$$K_{segm}\,(\mathrm{MMA}) = 3.373E11 * (T(^{o}\mathrm{C}))^{-1.8308} \tag{3-68a}$$

$$K_{segm}\,(\mathrm{VAc}) = 5.97E11 * (T(^{o}\mathrm{C}))^{-3.5084} \tag{3-68b}$$

Mientras que el término U_{res} de la ecuación 3-66 corresponde a la movilidad residual de los segmentos y es análogo a D_{rd} en la ecuación 3-55, en este trabajo se consideran valores de U_{res} iguales a 0.25 para la polimerización del MMA y de 1.0 para la del VAc.

3.4.5 Cálculo de k_{pd}

Para el cálculo del coeficiente de propagación de la etapa difusiva (k_{pd}) se emplea la ecuación 3-69.

$$k_{pd} = \left(v_p * N_A\right) \cdot \frac{\gamma_{kp}}{t_{PD}} \tag{3-69}$$

Donde t_{PD} es el tiempo característico que le toma a una molécula de monómero alcanzar a una cadena en crecimiento, utilizando nuevamente la ecuación de difusión de Einstein para calcularlo (ecuación 3-70), y tomando como aproximación que la distancia entre ellos es igual a la distancia característica entre las moléculas de monómero iniciales (δ_M) que se calcula mediante las ecuaciones 3-71 y 3-72.

$$t_{PD} = \frac{{\delta_M}^2}{6D_{mon}} \tag{3-70}$$

$$v_p{}' = \frac{1}{[M_0] \cdot N_A} \tag{3-71}$$

$$\delta_M = \left(v_p{}'\right)^{1/3} \tag{3-72}$$

Donde v_p' es el volumen característico de la reacción de propagación. Para calcular la probabilidad de que una molécula de monómero se una a la unidad terminal reactiva de una cadena en crecimiento (γ_{kp}), en este trabajo se toma como aproximación que en un principio la unidad reactiva terminal de la cadena en crecimiento está rodeada de monómero y suponemos que el valor inicial de γ_{kp} es igual a 1. Pero conforme continúa la polimerización, especialmente a altas conversiones las moléculas de monómero que rodean al radical en crecimiento, pueden ser remplazadas por segmentos de polímeros.

Para poder considerar este efecto, se considera que el valor de γ_{kp} es igual a la fracción volumen de monómero ($\varnothing_m$).

Por lo tanto la ecuación 3-69 queda expresada como

$$k_{pd} = \left(v_p * N_A\right) \cdot \frac{\emptyset_m}{t_{PD}} \tag{3-73}$$

3.4.6 Coeficiente de transferencia de cadena al monómero

Considerando que la etapa difusiva de las reacciones de propagación y transferencia de cadena al monómero se comportan de manera similar (en ambos casos una molécula de monómero tiene que colisionar con el extremo activo de una cadena), para realizar el cálculo de k_{trm}/k_p, k_{trm} y k_p se expresaron como la suma de los inversos de la etapa química y difusiva, tal y como se muestra en la ecuación 3-74

$$\frac{k_{trm}}{k_p} = \frac{\frac{1}{k_p}}{\frac{1}{k_{trm}}} = \frac{\frac{1}{k_{p0}}+\frac{1}{k_{pd}}}{\frac{1}{k_{trm0}}+\frac{1}{k_{trmd}}} \tag{3-74}$$

Obteniéndose finalmente la ecuación 3-75

$$k_{trm} = \frac{k_{trm0}\left(k_{pd}+k_{p0}\right)}{k_{p0}\left(k_{pd}+k_{trm0}\right)} k_p \tag{3-75}$$

3.5 Eficiencia del iniciador

Debido a que, los fragmentos producidos por la descomposición del iniciador, pueden recombinarse y generar especies inertes (efecto caja), solamente aquellos que logran difundirse y apartarse lo suficientemente lejos para no reaccionar entre sí, son capaces de iniciar propiamente la polimerización (ver ecuaciones 3-1 a 3-4 del esquema cinético). El coeficiente cinético de este proceso se calcula mediante la ecuación 3-76.

$$k_{dd} = \left(\frac{1}{t_{dd}}\right)\gamma_d \tag{3-76}$$

Donde, γ_d es la probabilidad de que los fragmentos de iniciador sigan la trayectoria correcta para reaccionar con una molécula de monómero, en este caso se utilizó un valor de 0.5 como parámetro de ajuste, t_{dd} es el tiempo característico de este proceso y se calcula aplicando la ecuación de difusión de Einstein expresada de la siguiente forma.

$$t_{dd} = \frac{{\delta_{LJ}}^2}{6D_{AIBN}} \tag{3-77}$$

Donde, δ_{LJ} es el diámetro de Lennard-Jones (5.85E-8 cm (Reid y Sherwood, 1958)) y representa la distancia mínima necesaria para que los fragmentos de iniciador reaccionen entre sí. D_{AIBN} es el coeficiente de difusión de los fragmentos de iniciador.

Para calcular el coeficiente cinético de reacción entre los fragmentos de iniciador (k_{ti}) se utiliza la ecuación 3-78.

$$k_{ti} = \frac{k_{ti0}}{N_A v_d} \tag{3-78}$$

Donde, k_{ti0} es el coeficiente químico de la reacción entre los fragmentos y (v_d) es el volumen asociado a la reacción. Para representar el efecto caja, consideramos que v_d, es igual al volumen de una esfera imaginaria, donde se encuentran atrapados los fragmentos de iniciador, cuyo radio es igual a δ_{LJ}.

Debido a la carencia de datos experimentales, los valores de D_{AIBN} y de k_{ti0} se utilizaron como parámetros de ajuste, que se obtuvieron realizando simulaciones de la polimerización de estireno (ver Anexo C), de tal forma que la evolución de la eficiencia obtenida, coincidiera con la reportada experimentalmente por Buback et al. (1994) para este monómero a 70°C, la cual se muestra en la Figura 3.5.

La eficiencia del iniciador se calcula mediante la ecuación 3-79

$$f = \frac{2k_{dd}[C]}{2k_d[I]} \tag{3-79}$$

Donde [C], en estado cuasi-estacionario, se calcula de manera siguiente

$$[C] = \frac{k_d[I]}{k_{ti}+k_{dd}} \tag{3-80}$$

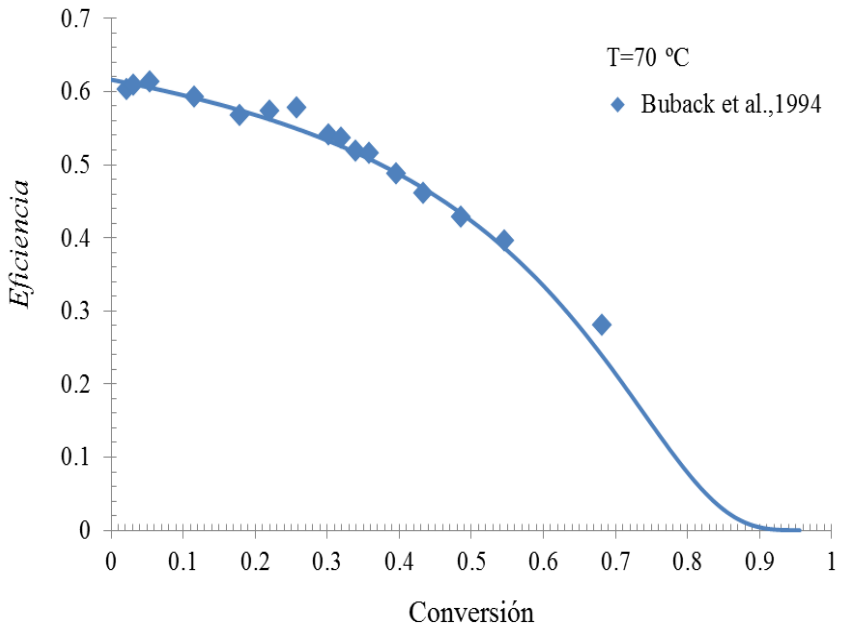

Figura 3.5. Comparación de la eficiencia teórica contra la experimental (Buback et al., 1994) para la polimerización de estireno con AIBN a 70ºC.

3.6 Coeficiente de difusión del monómero

Para calcular el coeficiente de difusión del monómero se empleó la teoría de volumen libre (Vrentas et al., 1984) aplicando las ecuaciones 1-13 y 1-14. En la Figura 3.6 se presentan los resultados teóricos contra los datos experimentales reportados para la difusión del MMA (Faldi et al., 1994) y del VAc (Yoon et al., 1992) en sus respectivas matrices poliméricas.

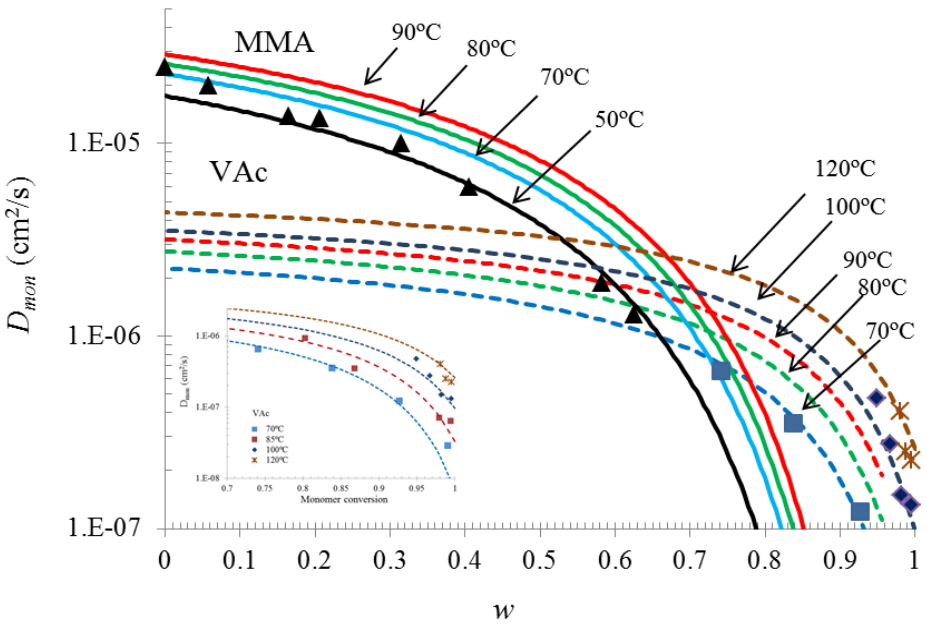

Figura 3.6. Comparación de los coeficientes de difusión teóricos de MMA y del VAc contra datos experimentales (Faldi et al., 1994; Yoon et al.,1992) en sus respectivas matrices poliméricas.

3.7 Implementación numérica

El desarrollo del modelo se realizó en el lenguaje de programación Fortran versión 6.0.

Para realizar las simulaciones se empleó el método Euler explicito con un tamaño de paso igual a 0.001 segundos, debido a que después de este valor los resultados del modelo no presentan cambios (ver anexo B).

En las ecuaciones correspondientes a los momentos activos se aplicó la hipótesis del estado cuasi-estacionario. De acuerdo con ella, los eventos de generación y terminación de radicales ocurren a la misma velocidad durante pequeños intervalos de tiempo, de tal forma que el valor absoluto de su derivada, en comparación con el de otras especies (por ejemplo el monómero), resulta muy pequeño y para cuestiones prácticas es considerado igual a cero (Saldivar-Guerra., 2013), lo que permitió resolver a las ecuaciones 3-33a a la 3-38b de manera algebraica.

Los valores que se utilizaron para determinar los coeficientes de difusión del MMA, del VAc y de los fragmentos de iniciador se muestran en la Tabla 3.1

Tabla 3.1 Valores de los parámetros utilizados en las ecuaciones de volumen libre (ecuaciones 1.13 y 1.14).

Parámetro	MMA*	VAc	AIBN**	Unidades
D^0	0.00161	0.000026▲	0.000019⏩	cm^2/s
E	3255.152	0♦	0	J/mol
ξ_{12}	0.6	0.31■	0.65⏩	---
V_1^*	0.87	0.90■	0.917	cm^3/g
V_2^*	0.757	0.84▲	0.850	cm^3/g
K_{11}/γ	$0.815x10^{-3}$	0.0027439	0.00157	cm^3/gK
K_{21}-T_{g1}	0	-210⏩	-90.5	K
K_{21}/γ	0.477x10-3	0.00049958▲	5.8x10-4	cm^3/gK
K_{22}-Tg_2	-339.62	-280▲	-327	K
a	0.44	1.0■	1.0	---

Datos tomados de: *Faldi et al., 1994;** Pickup y Blum, 1989; ▲ Duda y Barens, 1983; ♦Hoong, 1995; ■Yoon et al.,1992;⏩Este trabajo.

Los valores marcados con ⏩ en la cuarta columna de la Tabla 3.1 fueron utilizados como parámetro de ajuste, de tal manera que el coeficiente de difusión del AIBN (Figura 3.7) coincidiera lo mejor posible con los datos experimentales reportados por Arcos-

Casarrubias y Olayo, (2003) sin afectar la evolución de la eficiencia presentada en la Figura 3.5.

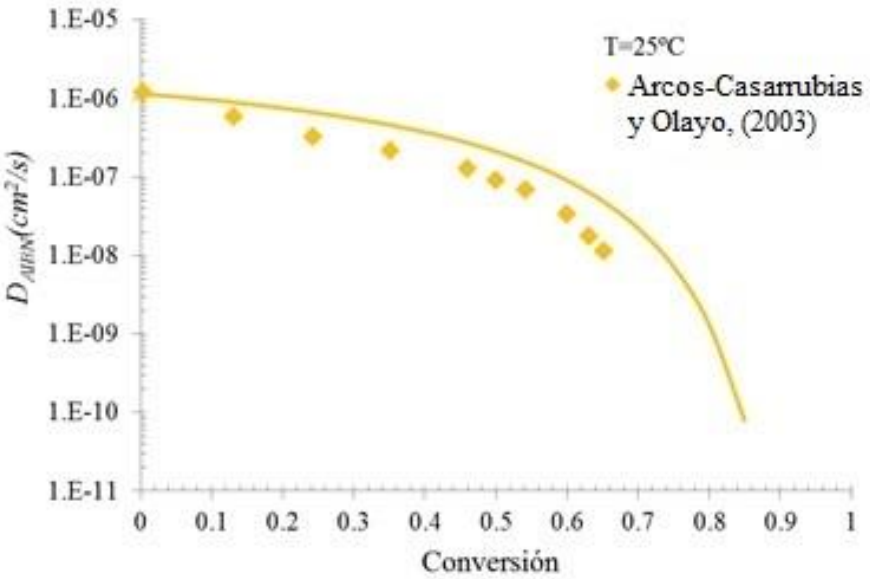

Figura 3.7. Comparación del coeficiente de difusión teórico de AIBN calculado con las ecuaciones 1.13 y 1.14 contra los resultados experimentales reportados por Arcos-Casarrubias y Olayo, (2003) a 25ºC.

En el caso de la polimerización del MMA los coeficientes de terminación por combinación, transferencia al polímero, propagación con el doble enlace terminal y ruptura son considerados despreciables (Achilias, 1992; Hutchinson et al., 1995; Tefera et al., 1997; Rivero, 2005).

En la polimerización del VAc no se ha reportado que ocurra la reacción de ruptura y la terminación por desproporción es considerada despreciable (Chatterjee et al., 1977; Achilias y Verros, 2010). Cierta confusión en el modo de terminación puede llegar a ocurrir al consultar la literatura, debido a que en sus primeros trabajos Bamford y Jenkins.,1955 mencionaban que en éste predominaba la desproporción, sin embargo, posteriormente esta idea fue refutada por el mismo Bamford (Bamford y Dyson, 1969), confirmando que

para la polimerización del VAc la reacción de terminación ocurría principalmente por combinación.

Debido a que la formación de dobles enlaces terminales en las cadenas poliméricas ocurren como resultado de las reacción de ruptura y a la terminación por desproporción (ecuaciones 3-8 y 3-10), la posibilidad de que cadenas con doble enlace terminal sufran propagación fue descartada en las simulaciones realizadas para el VAc.

De acuerdo con los resultados del modelo, el coeficiente de terminación químico afecta principalmente la evolución de las curvas de conversión contra tiempo a bajas conversiones, mientras que el coeficiente de transferencia al monómero afecta el comportamiento de la evolución de los pesos moleculares promedio.

Por tal motivo los valores de k_{t0} para el MMA y para el VAc corresponden al mejor ajuste posible a bajas conversiones. Además, en el caso MMA el valor de k_{trm0} también fue ajustado para que los resultados del modelo en cuanto a los pesos moleculares coincidiera lo mejor posible con los datos reportados experimentalmente, en el caso del VAc este último ajuste no fue implementado debido a la ausencia de datos experimentales correspondientes a los pesos moleculares (Achilias, 2010).

El procedimiento para ajustar los coeficientes cinéticos consistió en determinar los valores de k_{t0} y k_{trm0} (en el caso del MMA) que produjeran los mejores ajustes con las curvas de conversión contra tiempo a bajas conversiones y pesos moleculares, para las temperaturas más bajas y más altas que se estudiaron y posteriormente realizar una regresión lineal mediante la cual se obtuvieron los parámetros correspondientes a la ecuación de Arrhenius (ecuación 3-81).

$$k_0 = Ae^{-\frac{E}{RT}} \tag{3-81}$$

Donde k_0 es el coeficiente cinético (dependiente de la temperatura), A es el factor pre-exponencial o factor de frecuencia que indica la frecuencia de colisiones, E es la energía de activación y R es la constante universal de los gases.

Los ajustes mencionados anteriormente, se justifican considerando que la dificultad para medir los coeficientes cinéticos a bajas conversiones y la diversidad de técnicas que se emplean para determinarlos (Brandrup et al., 1999), generan cierto grado de incertidumbre, el cual se puede apreciar en las Figuras 3.8 y 3.9, donde se presenta la comparación de algunos resultados experimentales que han sido publicados en la literatura contra los que se obtuvieron mediante los ajustes en este trabajo. En estas figuras se puede observar que existe una dispersión en cuanto a los valores reportados experimentalmente y que los valores ajustados en este trabajo se encuentran cercanos a esta dispersión.

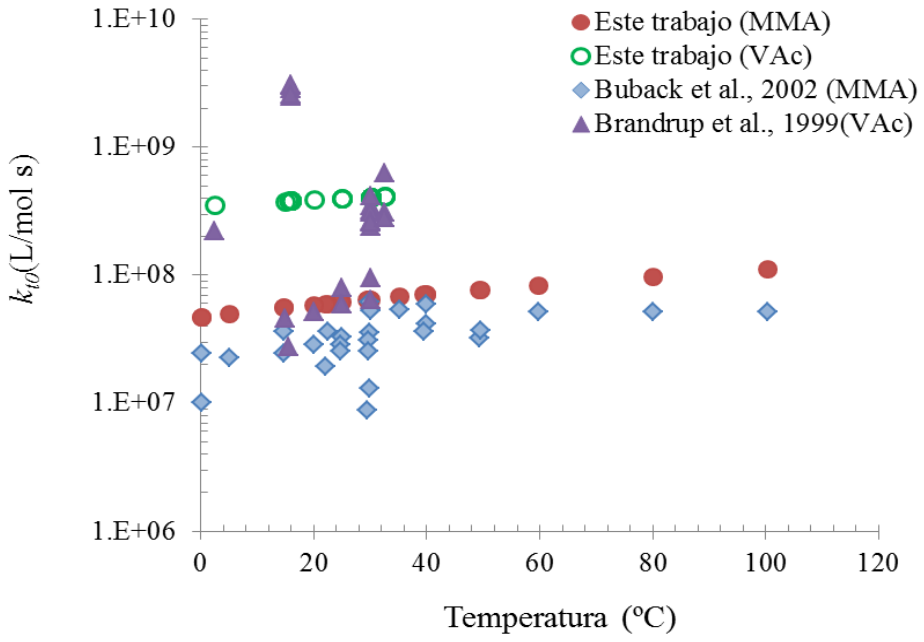

Figura 3.8. Comparación de k_{t0} utilizado en este trabajo contra los reportados en la literatura.

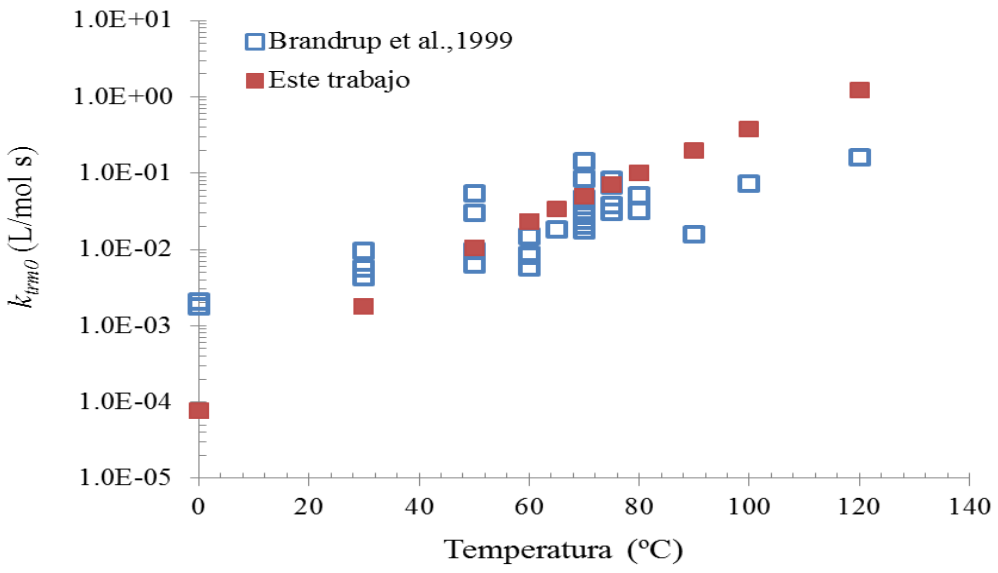

Figura 3.9. Comparación de k_{trm0} para la polimerización del MMA utilizado en este trabajo contra los reportados en la literatura.

Los parámetros utilizados para calcular los coeficientes cinéticos de la homopolimerización del MMA y del VAc se muestran en las Tablas 3.2 y 3.3 respectivamente.

Tabla 3.2 Coeficientes cinéticos del MMA.

Parámetro	Valor/expresión	Unidades	Referencia
k_d	$1.96x10^{15}exp[-30933/RT]$	s^{-1}	Brandrup et al. (1999)
k_{ti0}	$2.7x10^{13}\exp[-4450/RT]$	$L/(mol \cdot s)$	Este trabajo
k_{p0}	$2.5x10^{6}exp[-5311/RT]$	$L/(mol \cdot s)$	Hutchinson et al. (1993)
k_{trm0}	$4.3x10^{9}\exp[-17177/RT]$	$L/(mol \cdot s)$	Este trabajo
k_{tdes}	$1.12x10^{9}\exp[-1722/RT]$	$L/(mol \cdot s)$	Este trabajo

Tabla 3.3 Coeficientes cinéticos del VAc

Parámetro	Valor/expresión	Unidades	Referencia
k_d	$1.96x10^{15}exp[-30933/RT]$	s^{-1}	Brandrup et al. (1999)
k_{ti0}	$2.7x10^{13}\exp[-4450/RT]$	$L/(mol \cdot s)$	Este trabajo
k_{p0}	$1.5x10^{7}exp[-4878/RT]$	$L/(mol \cdot s)$	Van Herk (2000)
k_{trm0}	$7578\exp[-658684/RT]$	$L/(mol \cdot s)$	Achilias y Verros (2010)
k_{trp}	$7578\exp[-104297/RT]$	$L/(mol \cdot s)$	Achilias y Verros (2010)

3.8 Simulación de la polimerización de etileno

En esta sección se presentan las consideraciones que se tomaron en cuenta para simular la polimerización vía radicales libres del etileno. Este tipo de polimerización se realiza a nivel industrial para producir polietileno de baja densidad (PEBD), a pesar de ser un proceso que se ha llevado a cabo durante décadas (Kehinde et al., 2012) sigue siendo un polímero atractivo, debido a la gran variedad de productos que se pueden obtener a partir de sus resinas, las cuales poseen características únicas y que comercialmente, no han podido ser igualadas, mediante otros métodos de polimerización (Lee et al., 2000; Saldívar-Guerra et al., 2015). Entre las características más llamativas del PEBD se encuentran, su resistencia química, gran procesabilidad y transparencia, además de que, su costo de producción es relativamente bajo (Saldívar-Guerra et al., 2015). Además continúa siendo un tema de investigación atractivo debido a que su complejidad no ha permitido su comprensión absoluta.

En la literatura se encuentran varios trabajos, sobre este tipo de polimerización, con enfoques muy variados (Pladis y Kiparissides, 1998; Iedema et al., 2000; Kehinde et al., 2012; Saldivar-Guerra et al., 2015), en los cuales se proponen hipótesis que han

contribuido a un mejor conocimiento de este proceso. Sin embargo, uno de los inconvenientes al realizar trabajos teóricos, es la poca o nula disponibilidad de datos experimentales y condiciones de operación reportadas en la literatura científica, siendo una de las principales causas las condiciones de operación tan críticas que implican que la construcción de este tipo de procesos a escala laboratorio tenga costos muy elevados en instituciones académicas, haciéndola económicamente poco factible. Otra razón es atribuible a la confidencialidad de los procesos industriales que no permiten la divulgación detallada de este proceso. Por estas razones, los resultados de las investigaciones publicados en la literatura abierta, tienen una tendencia a ser estudios teóricos, cuyos resultados no se comparan con datos experimentales y cuyos datos de operación tienden a ser supuestos o no mencionados detalladamente.

3.8.1 Descripción general del proceso.

La polimerización de etileno vía radicales libres se lleva a cabo a temperaturas (150-300 ^{o}C) y presiones muy elevadas (1000-2000 atm) (Saldívar-Guerra et al., 2015), pudiéndose realizar en reactores tubulares o en reactores tipo autoclave (Kehinde et al., 2012), siendo éste último el objeto de estudio en este trabajo, y que a continuación se describe brevemente.

Un reactor tipo autoclave es básicamente un tanque con agitación que debe mantenerse bajo condiciones controladas de temperatura y presión. Debido a que la transferencia de calor a través de sus paredes es muy pequeña comparada con el calor liberado por la polimerización, el proceso se considera adiabático. Si este tipo de reactor es constituido por varias zonas, se le denomina como reactor multizona, (Kiparissides et al., 1993); en este trabajo se modela un reactor autoclave de cuatro zonas. De acuerdo con Saldivar-Guerra et al. (2015), este tipo de reactores ofrecen mayor flexibilidad para producir diversos tipos de PEBD, en comparación con los reactores de menor número de zonas, sin

embargo también son más difíciles de comprender y operar. En la Figura 3.10 se muestra la representación del reactor que se simuló en esta tesis.

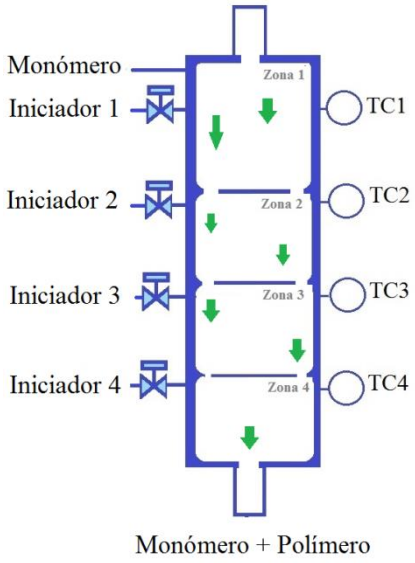

Figura 3.10. Representación esquemática de un reactor autoclave de cuatro zonas indicando sus controladores de temperatura (TC=1-4).

En el equipo representado en la figura anterior, se ilustra que cada zona cuenta con su propia alimentación de iniciador, el cual es diferente para cada zona, mientras que el monómero es alimentado, únicamente por la zona 1. Éste se introduce con un pequeño porcentaje, de hidrocarburos de bajo peso molecular que actúan como agentes de transferencia de cadena. Con excepción de la zona uno, el resto de las zonas son alimentadas por la zona que le antecede. Puede observarse, que en el lado derecho de cada zona aparecen unos círculos con la leyenda "TC" y el número de la zona, esta simbología representa la existencia de los controladores de temperatura los cuales son responsables de manipular el flujo de iniciador el cual entra en estado líquido, con lo que se logra mantener la reacción en la temperatura deseada. Finalmente, en la salida de la zona cuatro se obtienen como productos principales, polímero y el monómero que no

reaccionó. Cabe señalar que las conversiones que se obtienen en cada zona son pequeñas, y que la conversión a la salida de la zona cuatro es de, alrededor del 20%.

Como se mencionó anteriormente, los datos de operación sobre este proceso no se encuentran disponibles en la literatura, por lo tanto las condiciones de operación así como las concentraciones de iniciador que se utilizaron para simular esta reacción y que se muestran en la Tabla 3.4 fueron supuestas pero no muy diferentes de condiciones de operación reales de acuerdo con el asesor de esta tesis, quien ha trabajado en proyectos relacionados con este tipo de procesos (Saldivar-Guerra et al., 2015).

Se consideró que la corriente de alimentación, de monómero incluye 2.5% peso de propano y 2.5% peso de etano, los cuales actúan como agentes de transferencia de cadena. Además, la concentración de iniciador que es introducida en cada zona se fijó igual a 0.007M.

Tabla 3.4 Condiciones iniciales y de operación de la polimerización de etileno.

Parámetro	Descripción	Valor	Unidades
$T_{0,1}$	Temperatura de alimentación a la zona-1	40	^oC
$Q_{M,1}$	Flujo volumétrico de monómero alimentado a la Zona1	33.333	L/s
T_1	Temperatura de la zona 1	185	^oC
T_2	Temperatura de la zona 2	215	^oC
T_3	Temperatura de la zona 3	245	^oC
T_4	Temperatura de la zona 4	280	^oC
P	Presión en las 4 zonas	1290	atm
V_1	Volumen zona 1	800	L
V_2	Volumen zona 2	200	L
V_3	Volumen zona 3	200	L
V_4	Volumen zona 4	200	L

La manera, en la que se logra alcanzar y mantener la temperatura en cada zona, se explica posteriormente, en la sección denominada "Control de temperatura". A pesar de que bajo ciertas condiciones de presión y temperatura pueden existir dos fases (Chan et al., 1993); su modelación está fuera del alcance de esta tesis y por tal motivo se considera que todas las reacciones ocurren en una sola fase.

3.8.2 Reacciones y balances adicionales

Para modelar el reactor de cuatro zonas descrito anteriormente, se consideró que cada zona se comporta como un reactor continuo de tanque agitado (CSTR por sus siglas en inglés). Se consideró también mezclado perfecto en los cuatro CSTR's. Por lo tanto, el sistema a modelar consistió en cuatro reactores CSTR conectados en serie, cada uno, con su propia alimentación de iniciador y controlador de temperatura (TC).

Las ecuaciones correspondientes del balance de materiales de monómero y de los momentos activos e inactivos en un reactor continuo (ecuaciones 3-15,3-33a a 3-18b) se aplicaron para cada zona del reactor.

Se tomó como base el mismo esquema cinético (ecuaciones 3-1 a 3-11b) pero considerando los iniciadores que son introducidos en cada zona, ampliando el esquema que involucra al iniciador de la siguiente manera

$$I_1 \xrightarrow{k_{d1}} C_1 \tag{3-82a}$$

$$I_2 \xrightarrow{k_{d2}} C_2 \tag{3-82b}$$

$$I_3 \xrightarrow{k_{d3}} C_3 \tag{3-82c}$$

$$I_4 \xrightarrow{k_{d4}} C_4 \tag{3-82d}$$

Donde el subíndice en cada k_d sirve para identificar cada iniciador. De igual modo que en las ecuaciones 3-1 y 3-2, se considera que la descomposición de cada uno de los iniciadores puede producir compuestos inertes o radicales primarios capaces de iniciar la polimerización.

$$C_y \xrightarrow{k_{ti}} Inertes \tag{3-83}$$

$$C_y \xrightarrow{k_{dd}} 2R^* \tag{3-84}$$

En las ecuaciones 3-83 y 3-84 el subíndice y, puede ser igual a 1,2,3, o 4 y depende del tipo de iniciador que lo produjo.

Los coeficientes de descomposición de los iniciadores fueron tomados de Saldivar-Guerra et al. (2015), sin embargo la identidad y demás características de estas especies no se especifican en dicha referencia, posiblemente por la confidencialidad que tienen los autores con la empresa.

En este trabajo se utilizó el mismo valor de k_{ti} para todos los iniciadores debido a que se carece de alguna información experimental con la cual ajustar este parámetro. Para cada iniciador se realizaron los balances que se mostraron en las ecuaciones 3-12 a 3-14 en cada zona.

Las ecuaciones que se adicionan al esquema cinético con respecto a los agentes de transferencia se muestran en las siguientes ecuaciones

$$P^*{}_{n,b} + AT_1 \xrightarrow{k_{trAT1}} P_{n,b} + P^*{}_{1,0} \tag{3-85a}$$

$$P^*{}_{n,b}{}^{=} + AT_1 \xrightarrow{k_{trAT1}} P_{n,b}{}^{=} + P^*{}_{1,0} \tag{3-85b}$$

$$P^*{}_{n,b} + AT_2 \xrightarrow{k_{trAT2}} P_{n,b} + P^*{}_{1,0} \tag{3-86a}$$

$$P^*{}_{n,b}{}^{=} + AT_2 \xrightarrow{k_{trAT2}} P_{n,b}{}^{=} + P^*{}_{1,0} \tag{3-86b}$$

AT_1 y AT_2 son los agentes de transferencia 1 (propano) y 2(etano) respectivamente y sus balances correspondientes para cada zona son

$$V\frac{d[AT_1]}{dt} = F_{AT_1} - Q_{sal}[AT_1] + R_{AT_1} - \frac{dV[AT_1]}{dt} \tag{3-87}$$

$$V\frac{d[AT_2]}{dt} = F_{AT_2} - Q_{sal}[AT_2] + R_{AT_2} - \frac{dV[AT_2]}{dt} \tag{3-88}$$

Donde R_{AT1} y R_{AT2} son sus respectivas velocidades de reacción y se calculan con las ecuaciones 3-89 y 3-90

$$R_{AT1}=-k_{trmAT1}[AT_1]\,P^* \tag{3-89}$$

$$R_{AT2}=-k_{trmAT2}[AT_2]\,P^* \tag{3-90}$$

k_{trmAT1} y k_{trmAT2} son los coeficientes cinéticos de transferencia al agente 1 y al agente 2, considerando los agentes de transferencia la ecuación 3-45 queda expresada como

$$\alpha=k_{trm}[M]_z+k_{AT1}[AT_1]+k_{AT2}[AT_2]+\beta \tag{3-91}$$

Estudios experimentales han mostrado que el etileno puede sufrir reacciones de descomposición en determinadas condiciones de temperatura y presión. Algunos autores mencionan que los productos que se generan son carbón, hidrogeno y metano (Albert y Luft, 1993), sin embargo, la reacción de descomposición del etileno es compleja y genera un número considerable de especies intermedias (Huffman et al., 1974; Zhang et al., 1996; Watanabe et al., 1972).

El uso de esquemas cinéticos muy detallados de la descomposición del etileno no ha resultado satisfactorio al tratar de simular dicha reacción, debido al gran número de coeficientes cinéticos que involucra la generación de todos los subproductos, y que tienen que ser utilizados como parámetros de ajuste. Por tal motivo, en esta tesis se decidió utilizar el esquema cinético propuesto por Wells y Ray (2005) (ecuación 3-92) el cual es

una simplificación robusta del esquema cinético propuesto por Zhang (1996) que permite determinar el calor generado por la reacción de descomposición.

$$M \xrightarrow{[M](1.89k_{mdl}+k_{pdl})+0.0714k_{pd2}} Productos\ de\ descomposición \tag{3-92}$$

$$R_{Mdescomp} = -[M]^2(1.89k_{md} + k_{pdl}) - 0.0714k_{pd2}[M] \tag{3-93}$$

Donde k_{md}, k_{pdl} y k_{pd2} son los coeficientes de descomposición del monómero (Zhang et al., 1996) y $R_{Mdescomp}$ es la velocidad reacción de descomposición del etileno.

Finalmente, con respecto a las reacciones que se consideran en la polimerización del etileno, cabe mencionar que la propagación con el doble enlace terminal es considerada despreciable (Pladis y Kiparissides, 1998, 1999; Moad y Solomon, 2006), y que industrialmente se ha observado que el mecanismo predominante de terminación es el de combinación (Saldivar-Guerra et al., 2015), siendo la contribución de la terminación por desproporción entre 10 y 12% (Moad y Solomon, 2006) lo que permite que para fines de modelación matemática se le considere igual cero (Chang et al., 1993; Bokis et al., 2002; Wells y Ray, 2005). Esta aclaración sobre el mecanismo de terminación es relevante debido a que en la literatura se pueden encontrar modelos matemáticos que consideran que tanto la terminación por combinación como por desproporción ocurren con la misma magnitud (Krallis y Kiparissides, 2007), sin hacer referencia a alguna evidencia experimental, lo cual puede traer una confusión similar a la que ocurre en el caso del VAc y que se mencionó anteriormente.

El flujo volumétrico de salida en cada zona y que por consiguiente es el flujo volumétrico de alimentación a la siguiente zona se calcula con la ecuación 3-94

$$Q_{sal} = \dot{m}_T\ (X_M/\rho_{mon} + X_{AT1}/\rho_{AT1} + X_{AT2}/\rho_{AT2} + w/\rho_{pol}) \tag{3-94}$$

Donde $\dot{m}_T$, es el flujo másico de entrada, X_M la fracción peso del monómero, X_{AT1} la fracción peso del agente de transferencia 1, X_{AT2} la fracción peso del agente de transferencia 2, ρ_{mon}, ρ_{AT1}, ρ_{AT2}, ρ_{pol} son las densidades del monómero, agente de transferencia 1,2, y del

polímero, respectivamente. Los parámetros correspondientes para las especies en cuestión pueden consultarse en la Tabla 3.5.

Debido a que la reacción se efectúa a volumen constante (la mezcla de reacción llena todo el volumen del reactor) el término dV/d_t es igual a cero.

El balance de energía resultante que se aplica en cada zona del reactor es

$$\frac{dT}{dt} = \frac{C_{p0,z}Q_{0,z}T_0}{V_z C_p} - \frac{C_{p,z}Q_{sal}T}{V_z C_p} + \frac{(-\Delta H_p)R_p M_M}{\rho C_p} + \frac{(-\Delta H_d)(-R_{Mdescomp,z})M_M}{\rho C_p} \quad (3\text{-}95)$$

Donde T_0 es la temperatura de alimentación a la zona, C_p y ρ son la capacidad calorífica y la densidad de la mezcla que en ambos casos se toman como correspondientes al etileno.

3.8.3 Coeficiente de difusión del etileno

Debido a que no se encontraron reportados coeficientes de difusión del etileno en función de la concentración de polímero bajo las condiciones que se analizan en este trabajo y que en el sistema en estudio la conversión no rebasa el 20% (lo que se mostrará en la sección de resultados), se ignoró la dependencia del coeficiente de difusión (D_{mon}) con el contenido de polímero. Para estimar esta propiedad, se desarrolló una ecuación empírica (ecuación 3-96) a partir de los datos experimentales del coeficiente de autodifusión del etileno a condiciones supercríticas reportados por Balker et al. (1984) y cuya comparación se presenta en las Figuras 3.11 (a-c).

$$D_{mon0} = 3 * (T(°C) + 0.2287) * P^{-1.35} \quad (3\text{-}96)$$

Donde $Dmon_0$ es el coeficiente de auto-difusión del etileno

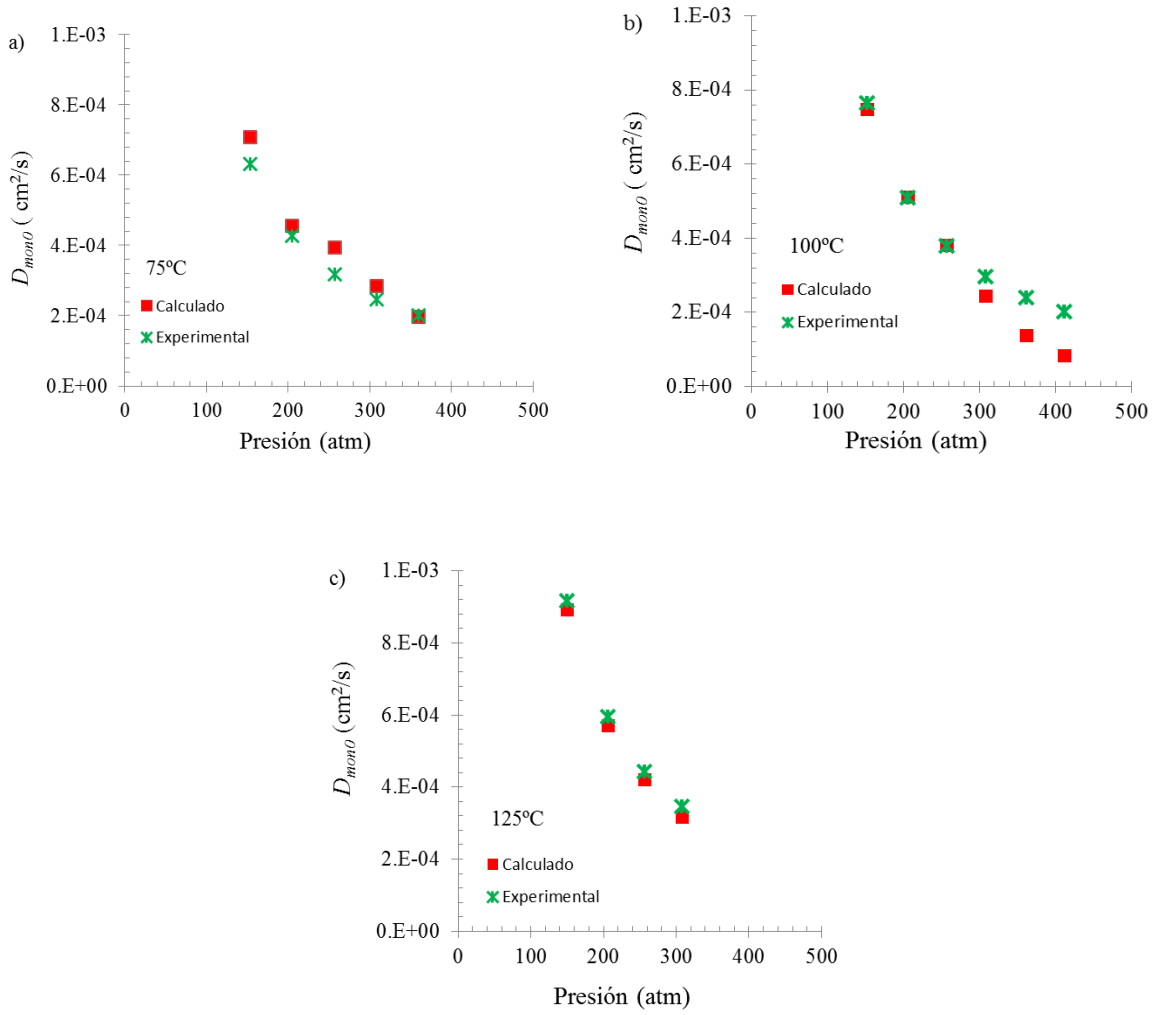

Figura 3.11 Comparación del coeficiente de difusión experimental (Balker et al., 1984) a las condiciones señaladas contra el calculado con la ecuación 3-96.

3.8.4 Propiedades físicas y termodinámicas

Los valores de las propiedades físicas y termodinámicas pertenecientes a las distintas especies que participan en la polimerización del etileno, se muestran en la Tabla 3.5

Tabla 3.5 Constantes y parámetros relacionados con la polimerización de etileno.

Parámetro	Descripción	Valor	Unidades	Referencia
M_M	Peso molecular del monómero	28.05	g/mol	Balker et al., 1998
ρ_{mon}	Densidad del monómero	0.56	g/cm3	Gas Encyclopedia., 2016
ρ_{pol}	Densidad del polímero	0.92	g/cm3	PEMEX., 2016
ρ_{AT1}	Densidad del agente de transferencia 1 (propano)	0.58	g/cm3	Gas Encyclopedia., 2016
ρ_{AT2}	Densidad del agente de transferencia 2 (etano)	0.54	g/cm3	Gas Encyclopedia., 2016
C_p	Capacidad calorífica del monómero	0.62	cal/ g°C	Michels et al.,1947
$-\Delta H_p$	Entalpía de polimerización	807	cal/g	Ham y Rhee.,1996
$-\Delta H_d$	Entalpía de descomposición del monómero	1077	cal/g	Zhang et al.,1996

Las densidades de los iniciadores se consideraron iguales a 1.0 g/cm^3 e independientes de la temperatura, ya que como se mencionó anteriormente, su identidad y características no aparecen reportadas en la literatura abierta.

3.8.5 Control de temperatura

La manera en que se logra mantener la temperatura en cada zona de este tipo de reactores, es únicamente a través de los flujos de iniciadores que se alimentan a cada zona. En este trabajo dichos flujos fueron manipulados a través de un controlador proporcional-integral (ecuación 3-97).

$$Q_{I,y} = Q_{I0,y} + k_{control}e + \frac{k_{control}}{\tau}\int_0^t edt \qquad (3\text{-}97)$$

Donde $Q_{I,y}$ es el flujo de iniciador (y pude ser 1,2,3 o 4 dependiendo el tipo de iniciador), $Q_{I0,y}$ es el flujo inicial de iniciador (en este trabajo se consideró igual a 1 cm^3/s, para cada zona), $k_{control}$ es el valor de la ganancia y τ es el tiempo de integración.

El valor del error (e) corresponde a la diferencia entre la temperatura deseada (T_{sp}) y la temperatura de reacción que se calcula con la ecuación 3-95

$$e = T_{sp} - T \tag{3-98}$$

La ecuación 3-97 cambia el valor de $Q_{I,y}$ hasta que la diferencia entre T_{sp} y la temperatura sea cero (ecuación 3-98), aunque en la práctica a nivel laboratorio o industrial suele establecerse una tolerancia en el error debido a las dificultades que existan para medir la temperatura con precisión. Para resolver la parte integral de la ecuación 3-97 se aplicó el método Euler explicito con un tamaño de paso igual a 0.001s

Los valores que se obtuvieron en este trabajo, para poder mantener las temperaturas, especificadas en la Tabla 3.5, mediante la ecuación 3-97, se muestran en la Tabla 3.6

Tabla 3.6 Valores de los parámetros utilizados en la ecuación 3-97

Zona	$K_{control}$ (cm^3/s^oC)	τ(s)
1	50	15
2	2	25
3	0.5	20
4	0.4	150

3.8.6 Coeficientes cinéticos de reacción del etileno

Para calcular los coeficientes cinéticos químicos se utiliza la ecuación modificada de Arrhenius considerando el efecto de la presión (ecuación 3-99).

$$k_i = k_0 exp\left(-\frac{E_i + P\Delta V_i}{RT}\right) \tag{3-99}$$

Donde P la presión absoluta y ΔV_i es el volumen de activación. En la Tabla 3.6 se muestran los valores de los parámetros empleados en las simulaciones de etileno.

Tabla 3.6 Parámetros de la ecuación 3-99 para la polimerización de etileno

Parámetro	Valor/expresión	Unidades	Referencia
k_{d1}	$3.814\text{x}10^{14}\exp(-(2952+P(0.06))/RT)$	s^{-1}	*a*
k_{d2}	$2.3\text{x}10^{14}\exp(-(32000+P(0.06))/RT)$	s^{-1}	*a*
k_{d3}	$1.0\text{x}10^{16}\exp(-(37800+P(0.06))/RT)$	s^{-1}	*a*
k_{d4}	$1.0\text{x}10^{16}\exp(-(37800+P(0.06))/RT)$	s^{-1}	*a*
k_{p0}	$1.25\text{x}10^{8}\exp(-(7550+P(-0.4768))/RT)$	L/mol s	*a*
k_{tcomb0}	$1.25\text{x}10^{9}\exp(-(650+P(0.3146))/RT)$	L/mol s	*a*
k_{trm0}	$8.7\text{x}10^{15}\exp(-(10000+P(-0.4768))/RT)$	L/mol s	*a*
k_{trp}	$4.38\text{x}10^{8}\exp(-(13121+P(0.1065))/RT)$	L/mol s	*a*
k_{trAT1}	$4.0\text{x}10^{10}\exp(-(17000+P(-0.4768))/RT)$	L/mol s	*a*
k_{trAT2}	$4.0\text{x}10^{10}\exp(-(17000+P(-0.4768))/RT)$	L/mol s	*a*
k_{md}	$4.0\text{x}10^{19}\exp(-(65000+P(-0.1937))/RT)$	L/mol s	*b*
k_{pd1}	$1.59\text{x}10^{20}\exp(-(65000+P(-0.3218))/RT)$	L/mol s	*b*
k_{pd2}	$4.39\text{x}10^{20}\exp(-(65000+P(0.3218))/RT)$	s^{-1}	*b*
k_{ti0}	$2.7\text{x}10^{13}\exp(-(4446+P(0.0))/RT)$	L/mol s	*c*
k_{β}	$5.0\text{x}10^{6}\exp(-(16500+P(-0.4447))/RT)$	L/mol s	*c*

Expresiones tomadas de: *a*) Saldivar-Guerra et al. (2015), *b)* Zhang, (1996), *c)* Este trabajo

El valor de k_{β} fue ajustado para obtener valores de polidispersidad que se podrían llegar a obtener en este tipo de procesos (< 10) (Saldivar-Guerra et al.,2015).

Capítulo IV.

Discusión y resultados

4.1 Resultados del MMA

4.1.1 Validación del modelo contra datos experimentales (Caso MMA)

En el caso del MMA, la validación del modelo se realizó comparando sus resultados contra los reportados experimentalmente por Balke y Hamielec (1973) llevados a cabo en masa. Diversos trabajos en la literatura (Achilias y Kiparissides, 1992; Tefera et al., 1997; Rivero, 2004) que simulan el efecto de autoaceleración utilizan estos datos experimentales para fines de validación debido a que fueron realizados en un amplio rango de temperaturas y concentraciones de iniciador (AIBN). Esto permite, en cierto grado, observar la capacidad que tienen los modelos para describir la autoaceleración a distintas condiciones.

En la Figura 4.1(a) se presentan los resultados del modelo contra los datos experimentales de conversión contra tiempo. Para una mejor apreciación de las curvas de conversión contra tiempo a 90ºC, estas se graficaron nuevamente de manera separada en la Figura 4.1b.

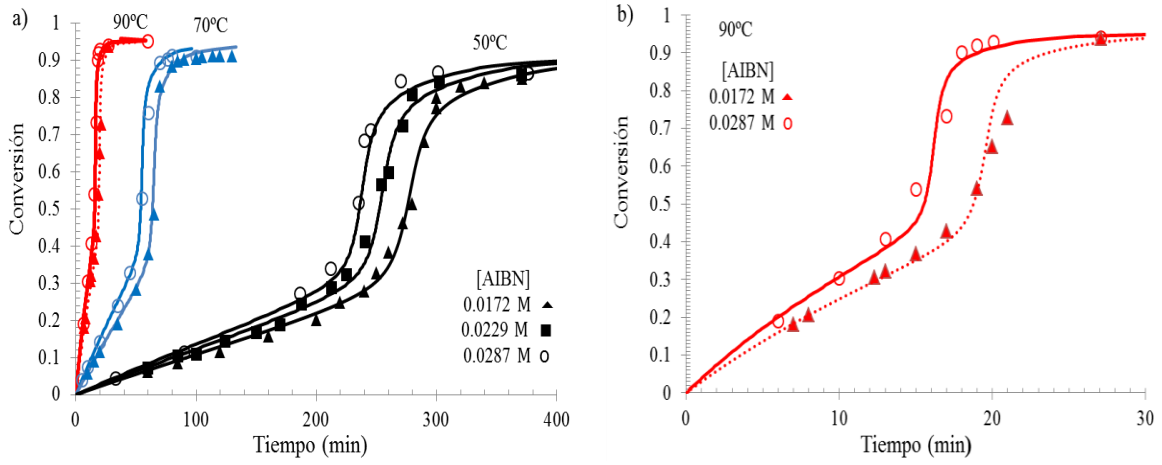

Figura 4.1 Comparación de los resultados del modelo contra datos experimentales (Balke y Hamielec, 1976) de la evolución de la conversión con respecto al tiempo a) a las temperaturas y concentraciones de iniciador indicadas, b) misma comparación que en la figura "a" para la temperatura de 90ºC y concentraciones de iniciador indicadas.

En el caso de la conversión contra tiempo puede observarse un ajuste razonable en comparación con los datos experimentales (apreciación visual) sin embargo, para observar de manera más adecuada la precisión del modelo se realizó un análisis de residuos, el cuál es un procedimiento sencillo y útil que permite, entre otras cosas, detectar la desviación que existe entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante un modelo (Wisniak y Polishuk, 1999). Para aplicar esta metodología se calcula el error que existe entre el valor experimental y el valor estimado, los residuos correspondientes a los resultados de las Figuras 4.1 a y b se muestran en la Figura 4.2

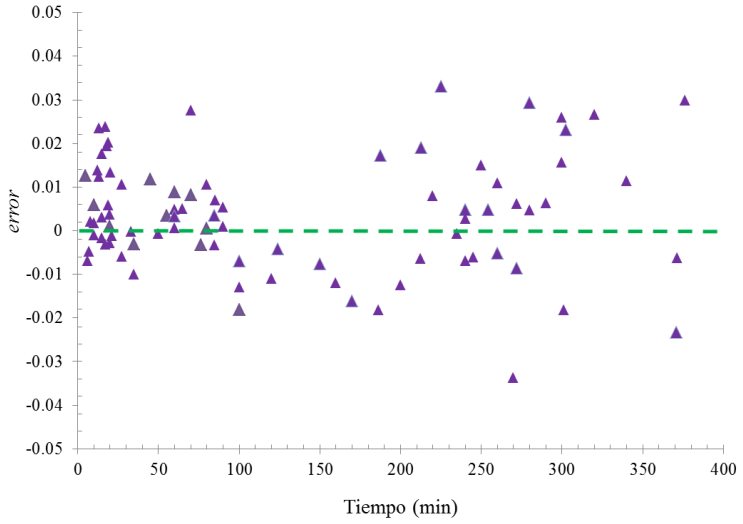

Figura 4.2 Residuos correspondientes a la conversión contra tiempo de los resultados mostrados en las Figuras 4.1 a y b.

En la Figura 4.2 se observa que los residuos del modelo presentan un comportamiento sinusoidal, lo cual significa que hace falta un término o más en el modelo para mejorar el ajuste (Wisniak y Polishuk, 1999). Dichos términos podrían estar relacionados, con las interacciones que presentan los segmentos de las cadenas poliméricas con el volumen excluido y con ellos mismos, a pesar de los efectos de estos términos se englobaron de manera semi-empírica en la ecuación 3-66, el cálculo independiente de cada uno de ellos

utilizando principios básicos, resultaría extremadamente complicado, sino es que imposible (Doi, 1997).

En la Figuras 4.3 (a-d) se muestran los resultados correspondientes a los pesos moleculares promedio del modelo contra los reportados experimentalmente.

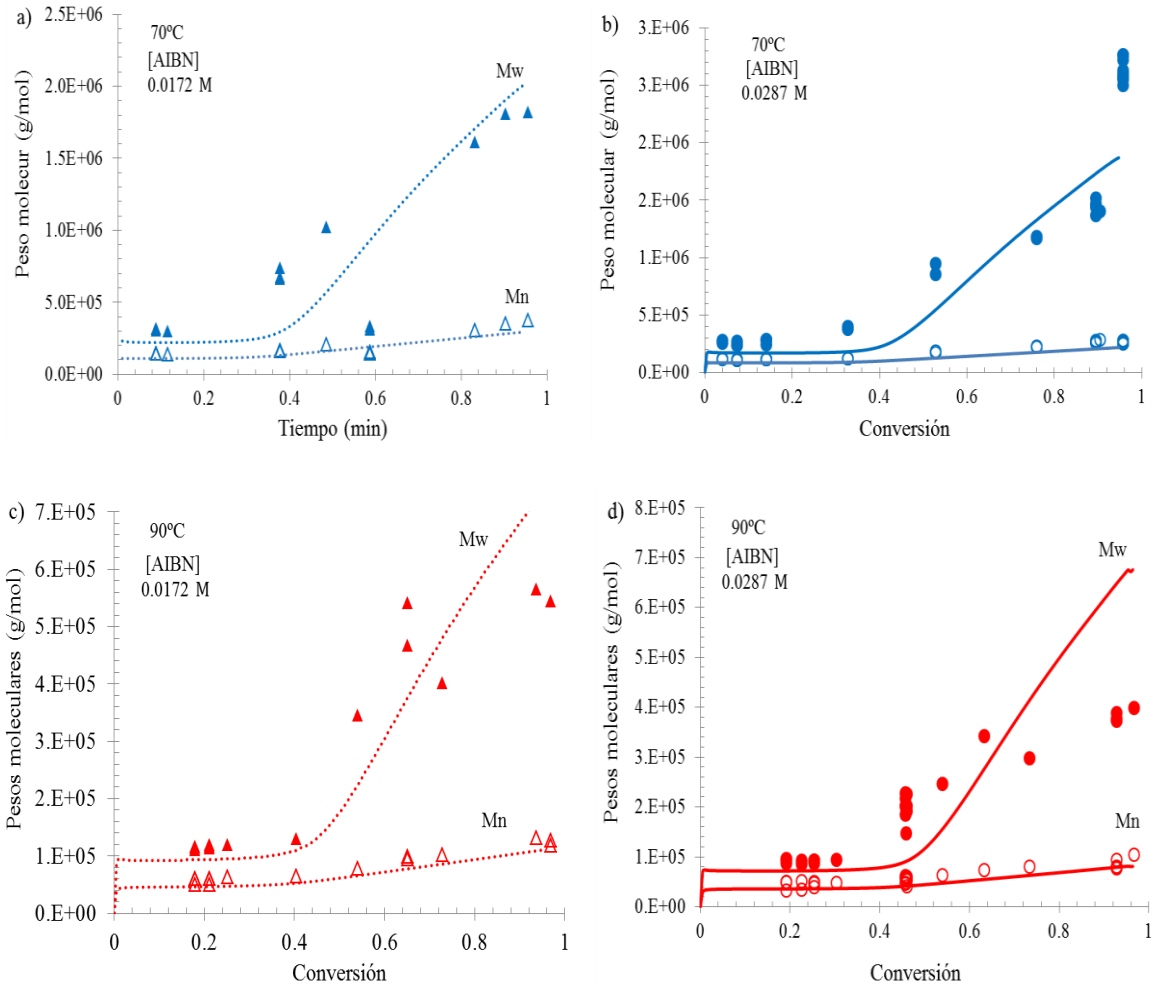

Figura 4.3 Comparación de los pesos moleculares promedio obtenidos por el modelo contra datos experimentales (Balke y Hamielec, 1976), a las concentraciones de iniciador y temperaturas indicadas.

En las Figuras 4.3 (a-d) se observa que el modelo es capaz de seguir la tendencia de los pesos moleculares experimentales. Sin embargo, cabe mencionar que ya se han reportado

discrepancias similares anteriormente por un gran número de autores y la razón no ha podido ser explicada, lo cual es un reflejo de la complejidad que involucra a las reacciones de polimerización vía radicales libres.

En la Figura 4.4 se presenta el efecto de la concentración de iniciador y la temperatura en la distancia entre radicales poliméricos. Los resultados del modelo muestran que a mayor temperatura y concentración de iniciador, la distancia que deben recorrer los radicales poliméricos para colisionar entre si es menor debido a que existen mayor número de radicales, lo que puede observarse en la Figura 4.5 donde se muestra la evolución de la concentración de radicales a distintas condiciones.

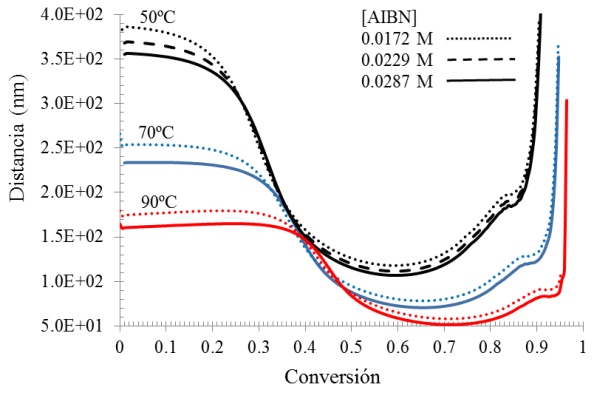

Figura 4.4 Evolución teórica de la distancia entre radicales, con respecto a la conversión.

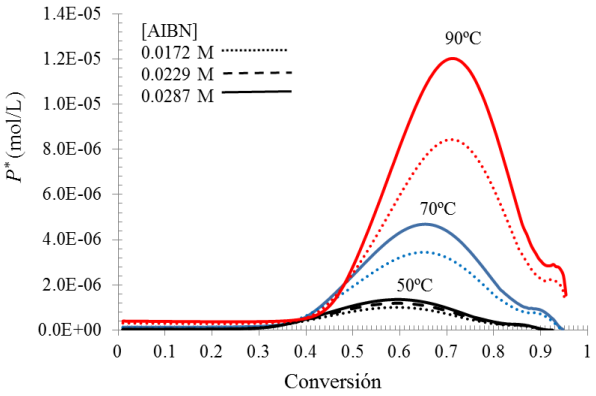

Figura 4.5 Evolución teórica de la concentración de radicales poliméricos a las condiciones indicadas, con respecto a la conversión.

En la Figura 4.5 se muestra que para cada condición, en un principio la concentración de radicales es pequeña lo que implica que existía mayor distancia entre los radicales, posteriormente esta concentración comienza a incrementarse por consecuencia la distancia entre ellos comienza a disminuir y aproximadamente a una conversión de cuarenta por ciento, todas las condiciones estudiadas tienen un valor muy similar de concentración de radicales que se manifiesta como un cruce en las gráficas de la distancia entre ellos, posteriormente la concentración de radicales alcanza un máximo, el cual se ve reflejado como un mínimo en la evolución de su distancia. Después de ese mínimo la concentración de radicales comienza a disminuir y por lo tanto la distancia entre ellos aumenta (Figura 4.4).

Los resultados con respecto al grado promedio de polimerización $\langle j \rangle$ que se calcularon con el modelo muestran que éste permanece casi constante durante todo el transcurso de la reacción como se muestra en la Figura 4.6, donde se presenta la evolución del $\langle j \rangle$ de los radicales cortos a distintas temperaturas y 0.0287M como ejemplos ilustrativos. Esto quiere decir que el tiempo que tarda un radical corto en recorrer la distancia necesaria para colisionar con uno largo es tan pequeño que su propagación no resulta significativa, lo cual refuta la primera parte de la hipótesis de este trabajo, que mencionaba que el efecto de difusión-propagación de los radicales cortos podría ser significativo y determinante durante el fenómeno de autoaceleración.

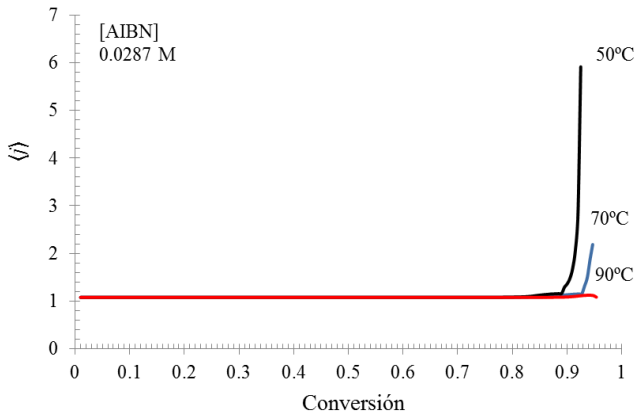

Figura 4.6 Evolución teórica del grado promedio de polimerización de los radicales cortos a distintas temperaturas y 0.0287 M de iniciador AIBN.

Para validar los resultados de las simulaciones del MMA además de compararlos con los datos de Balke y Hamielec (1973) también se compararon con los resultados publicados por Achilias y Verros (2010), los cuales fueron obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta técnica permite el seguimiento casi continuo de las reacciones de polimerización debido a la resolución con la que se obtienen los datos; sin embargo, desde los primeros años en que se comenzó a utilizar se realizaron observaciones mencionando que sus resultados no coinciden con los que se obtienen mediante técnicas convencionales (por ejemplo gravimetría) (Ebdon y Hunt, 1973). Como consecuencia de esto, se han publicado artículos cuestionando la capacidad que posee esta técnica para mantener las reacciones de manera isotérmicas (Armitage et al., 1988; Achilias, 2007) y otros afirmando que la perdida de isotermicidad es mínima (Achilias y Verros, 2010). A pesar de la incertidumbre que esto pueda causar sobre cuál técnica resulta ser más adecuada para seguir el curso de la polimerización, en este trabajo se realizaron las simulaciones del MMA a las condiciones reportadas por Achilias y Verros (2010) (quienes afirmaron que la variación de temperatura en sus experimentos es insignificante) utilizando los mismos parámetros que se utilizaron para simular los datos experimentales de Balke y Hamielec (1973); el resultado se puede observar en las Figuras 4.7 y 4.8.

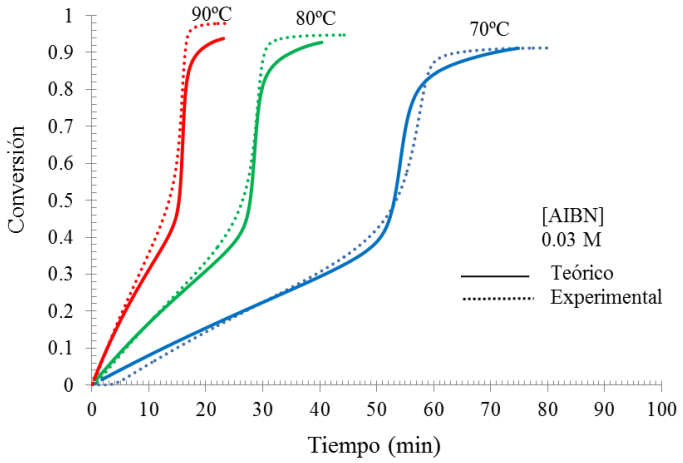

Figura 4.7 Comparación de los resultados del modelo contra los datos experimentales obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido reportados por Achilias y Verros (2010), realizados a distintas temperaturas y 0.03M de iniciador AIBN correspondientes a la evolución de la conversión contra tiempo.

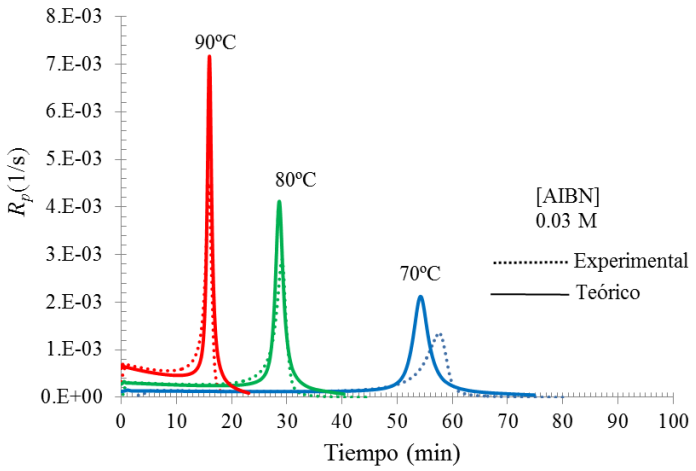

Figura 4.8 Comparación de los resultados del modelo contra los datos experimentales obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido reportados por Achilias y Verros (2010), realizados a distintas temperaturas y 0.03M de iniciador AIBN correspondientes a la R_p contra tiempo.

A pesar de que los resultados de las simulaciones son más desfavorables al compararlos contra los datos de Achilias y Verros (2010) que contra los datos de Balke y Hamielec (1973), el modelo continúa siendo capaz de predecir la tendencia de los datos experimentales de una manera razonable.

Una de las aportaciones que se pueden obtener por medio de los resultados de calorimetría, es que se puede visualizar cualitativamente el comportamiento detallado de R_p como se muestra en la Figura 4.8. Durante los primeros momentos de la polimerización las gráficas de R_p parecen ser constantes; sin embargo, un acercamiento a esta región permite observar la aparición de un mínimo. En las Figuras 4.9 (a-c) se muestra dicho acercamiento en las gráficas de R_p contra conversión, además, se puede observar que el modelo es capaz de predecir la aparición de este mínimo. En este trabajo consideramos y proponemos que el inicio de la autoaceleración es a partir de este mínimo debido a que, obviamente, después de él la velocidad de polimerización comienza a incrementarse.

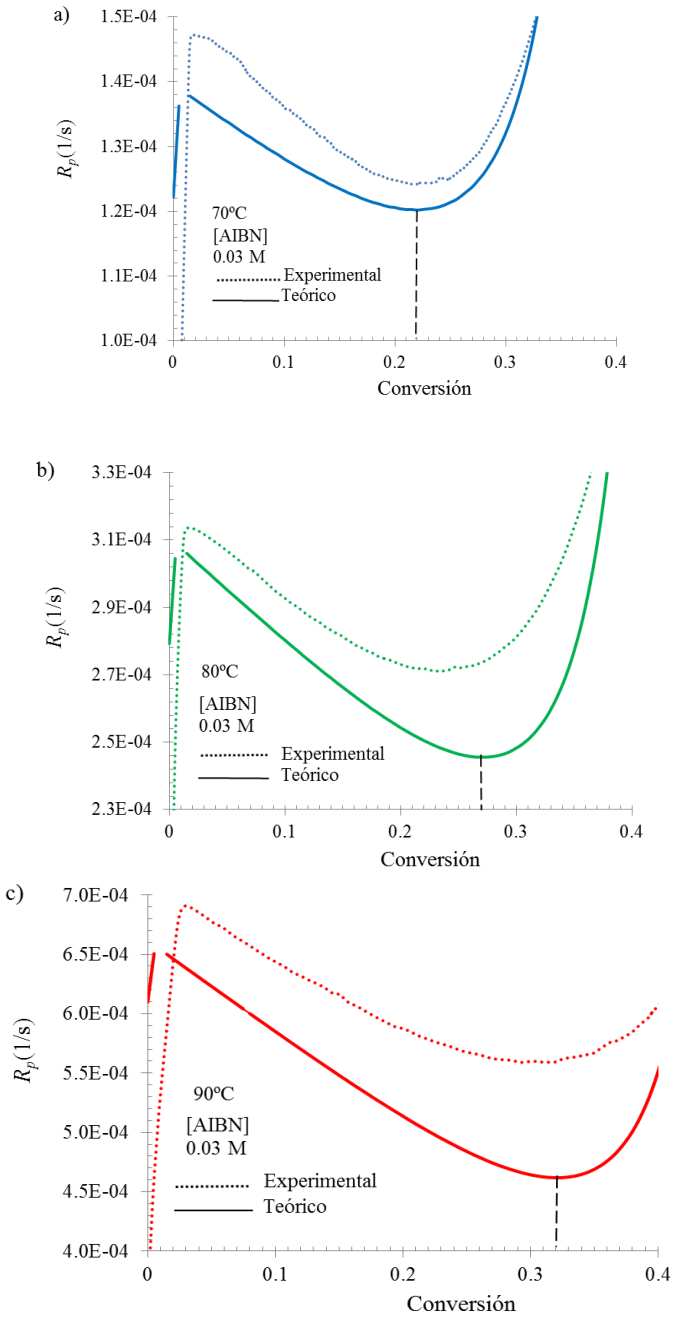

Figura 4.9 Comparación de la R_p teórica contra las experimentales (Achilias y Verros, 2010) a las temperaturas indicadas, indicando con una línea vertical la aparición del mínimo en los resultados teóricos.

4.1.2 Evolución del coeficiente de terminación

La evolución del coeficiente de terminación es un factor primordial para el estudio de la autoaceleración debido a que su disminución está relacionada en gran medida con su aparición (Odian, 2004). Para estudiar el comportamiento de k_t, se graficó la evolución de los términos $\langle k_t \rangle$, k_{t0} y $\langle k_{td} \rangle$ de la ecuación 3-46 (Figura 4.10), como ejemplos ilustrativos se seleccionaron las condiciones reportadas por Achilias y Verros (2010) para el MMA. Posteriormente se mostrará la comparación que se realizó con los datos experimentales de la polimerización del VAc de los mismos autores.

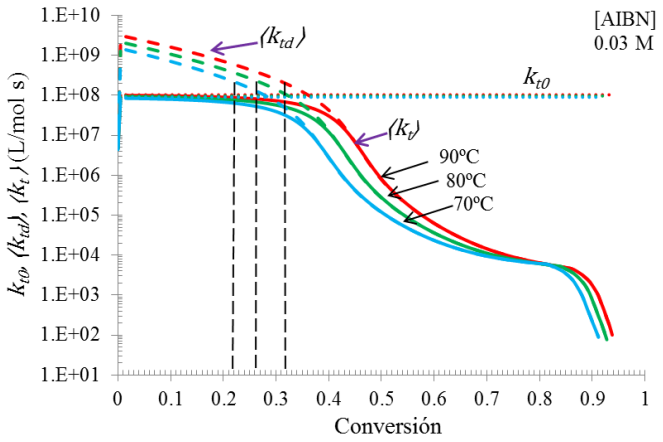

Figura 4.10 Evolución teórica de k_{t0}, $\langle k_{td} \rangle$ y $\langle k_t \rangle$ para la polimerización del MMA a las temperaturas indicadas y 0.03M de iniciador AIBN realizadas a las condiciones de los experimentos de Achilias y Verros (2010).

Puede observarse en la Figura 4.10 que el comportamiento de $\langle k_t \rangle$ durante los primeros momentos de la polimerización (conversiones menores a 30%) es casi constante en comparación con el resto de su evolución, y muy similar al valor de k_{t0}. Esto es debido a que durante este periodo el valor de $\langle k_{td} \rangle$ es mucho mayor que el valor de k_{t0}, es decir, que la etapa química es más lenta que la etapa difusiva y por lo tanto durante este periodo la etapa controlante es la química. Este control cambia una vez que $\langle k_{td} \rangle$ disminuye más que k_{t0} haciendo que la reacción de terminación sea controlada por la etapa difusiva.

Los resultados anteriores son consistentes con las observaciones realizadas por Arcos et al. (2005) quienes monitorearon la distribución del peso molecular durante la polimerización en masa de estireno a 70ºC con AIBN como iniciador. En su trabajo, ellos observaron que la distribución de pesos moleculares no cambiaba hasta después de treinta y cinco por ciento de conversión, aproximadamente después de ese momento el cambio ocurría de manera muy significativa. Basados en estos resultados concluyeron que el coeficiente de terminación era casi constante a bajas conversiones.

Un aspecto que se puede observar al comparar las Figuras 4.9 y 4.10 es que la manifestación del mínimo teórico es muy cercano al momento en que ocurre la transición del control químico a difusivo de la reacción, lo cual se indica con las líneas verticales que aparecen en cada gráfica.

En la Figura 4.10, además de la transición del control químico al control difusivo, también se observa que $\langle k_t \rangle$ es mayor a las temperaturas más altas. De acuerdo con el modelo, esto es debido a que el coeficiente de difusión de los radicales cortos y la probabilidad que tienen de reaccionar con un radical largo (γ_{kt}) se incrementan conforme aumenta la temperatura, pero además como se puede apreciar en la Figura 4.11, el modelo también muestra que γ_{kt} se incrementa a mayores concentraciones de iniciador y este comportamiento es debido a que se genera mayor número de radicales y por consiguiente, la distancia entre ellos es menor (ver Figura 4.4 y 4.5).

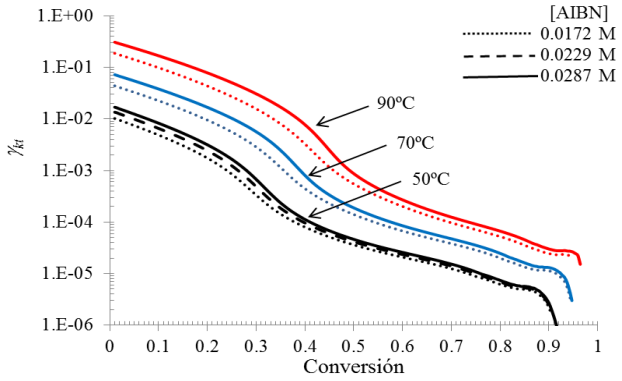

Figura 4.11 Evolución de γ_{kt} con respecto a la conversión a distintas concentraciones de iniciador y de temperatura.

Para ilustrar la importancia que tiene k_t en la evolución de R_p se analizó el comportamiento del numerador y denominador de la ecuación 3-21 pero sustituyendo el resultado de P^* en estado cuasi-estacionario (ecuación 4-1)

$$P^* = \left(\frac{2fk_d[I]}{k_t}\right)^{0.5} \tag{4-1}$$

Por lo tanto la ecuación 3-21 puede expresarse como

$$R_p = \frac{k_p[M](2fk_d[I])^{0.5}}{{k_t}^{0.5}} \tag{4-2}$$

En la ecuación 4-2 los términos $[M]$,$[I]$,f, disminuyen durante la polimerización y k_p permanece constante hasta conversiones muy altas (como se puede observar en la Figura 4.12 para el caso de 90ºC), a pesar de que k_t también disminuye, su evolución es muy significativa e importante en R_p. Para visualizar esto, en la Figura 4.13 se presenta la evolución de la R_p para la polimerización de MMA a 90ºC normalizada en su valor máximo, y en la misma gráfica se muestran también los comportamientos del numerador y del denominador de la ecuación 4-2 también normalizados pero esta vez en su valor inicial.

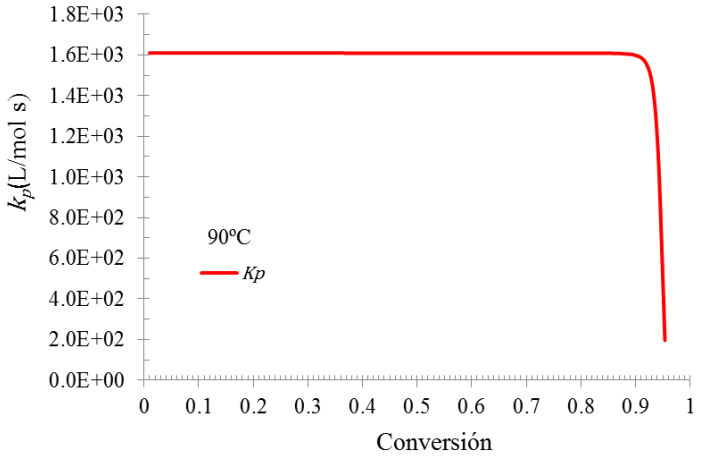

Figura 4.12 Evolución de k_p con respecto a la conversión a 90ºC

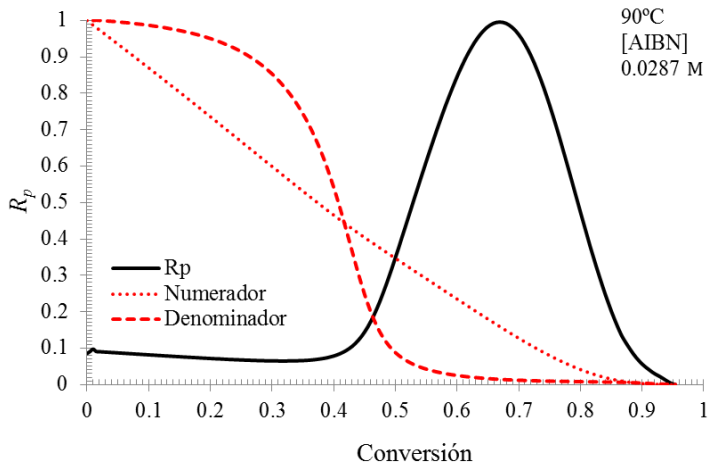

Figura 4.13 R_p y su numerador y denominador normalizados a 90ºC y 0.0287 M de AIBN

En la Figura 4.13 se observa que de los primeros instantes de la polimerización hasta una conversión de 0.28 el numerador de la ecuación 4-2 disminuye más rápidamente que el denominador, es decir la pendiente negativa de la gráfica del numerador es mayor que la del denominador durante este intervalo de conversión, y la R_p tiende a disminuir durante este periodo. Después, el denominador disminuye más rápidamente que el numerador hasta que la R_p alcanza un valor máximo y posteriormente, el numerador vuelve a disminuir con mayor rapidez que el denominador. Este análisis simple muestra que k_t contribuye en gran medida a disminuir o aumentar a la R_p, por lo tanto, la forma funcional de k_t juega un papel fundamental para el estudio adecuado del fenómeno de autoaceleración. En la Figura 4.14 se puede observar que la forma cualitativa de la dependencia de k_t con la conversión que proporciona el modelo es similar a las que se han reportado experimentalmente para la polimerización de MMA por Ballard et al. (1984) a 0ºC y Sack Kouloumbris (1989) a 50ºC, lo cual contribuye a validar este trabajo.

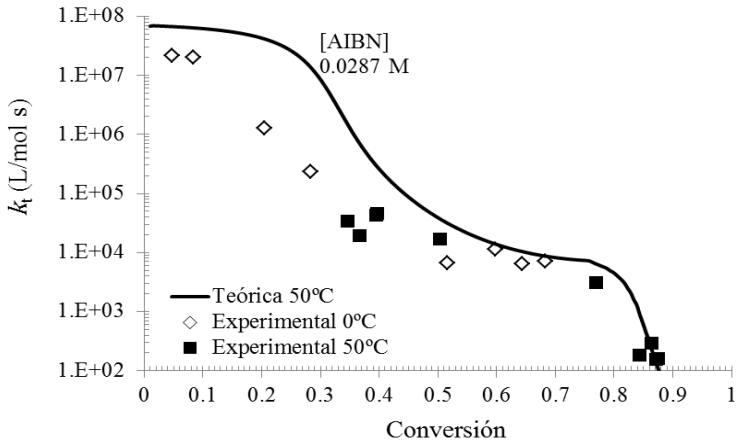

Figura 4.14 Comparación del coeficiente de terminación teórico contra los datos experimentales de Ballard et al. (1984) a 0ºC y de Sack Kouloumbris et al. (1989) a 50ºC.

Debido al comportamiento de k_t, se esperaría que el efecto de autoaceleración disminuyera conforme se incrementa la temperatura debido a que aumenta la movilidad de las cadenas; sin embargo, los resultados experimentales y teóricos presentados en la Figura 4.8 muestran lo contrario. Esto es atribuible a que la sensibilidad de la descomposición del iniciador (k_d) con la temperatura genera un mayor número de radicales. Esta sensibilidad se puede observar en la Figura 4.15 donde el producto de fk_d fue graficado para poder visualizarla.

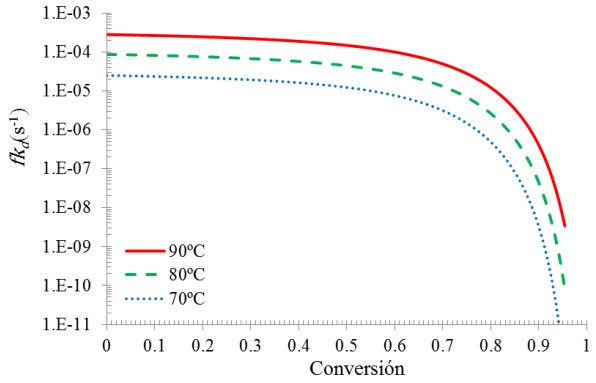

Figura 4.15 Evolución del producto de fk_d con respecto a la conversión a las temperaturas indicadas.

Con base en la figura anterior se puede inferir que a pesar de que el coeficiente de terminación contribuye en el incremento o disminución de la R_p, su magnitud no es lo suficientemente grande como para atenuar la generación de radicales, y de este modo se explica que a pesar de que k_t se incrementa al aumentar la temperatura, el comportamiento de R_p también se incrementa.

Otro aspecto importante que se puede discutir con base en los resultados que proporciona el modelo, es la importancia de γ_{kt} en la autoaceleración. Recordando un poco de lo expuesto en la sección de antecedentes, O'Neil (2006) mencionó que a pesar de que no se ha demostrado que tipo de difusión predomina en el proceso de terminación, si la segmental o la traslacional, la mayoría de las publicaciones optan por apoyar esta última. En contraste, los resultados del modelo indican lo contrario, puesto que como se observa en la Figura 4.6 el grado de polimerización promedio que alcanzan los radicales cortos durante el trayecto que les toma colisionar con uno largo es muy pequeño y casi es equivalente al tamaño de una unidad monómerica, lo que quiere decir que la etapa traslacional durante la difusión es un evento muy rápido, por lo cual no puede estar predominando en dicho proceso ni causando la autoaceleración en los resultados experimentales mostrados anteriormente.

Por otra parte, al observar la Figura 4.11 se observa que γ_{kt} tiende a disminuir durante el proceso de polimerización, y esto resulta ser análogo a lo que ocurre cualitativamente con el coeficiente de terminación, debido a que γ_{kt} está influenciada por la longitud del segmento móvil que tiene un radical largo; se puede decir que γ_{kt} representa el efecto de la difusión segmental. Basados en estos resultados deducimos que la etapa dominante durante el proceso difusivo de terminación es la segmental y para justificar esta idea se realizaron simulaciones a 50ºC y 0.0172 M de AIBN (Figura 4.16) para los siguientes casos: 1) considerando los mismos parámetros que se utilizaron en las simulaciones de la gráfica 4.1, simulación a la que hemos considerado como referencia, 2) Considerando que D_s permaneció constante e igual a el coeficiente de difusión del monómero en ausencia de polímero es decir a conversión igual a cero y 3) Suponiendo que gamma es igual a 1.0, es

decir que todos los radicales poliméricos llevaron reacciones de terminación exitosas durante todo el transcurso de la reacción.

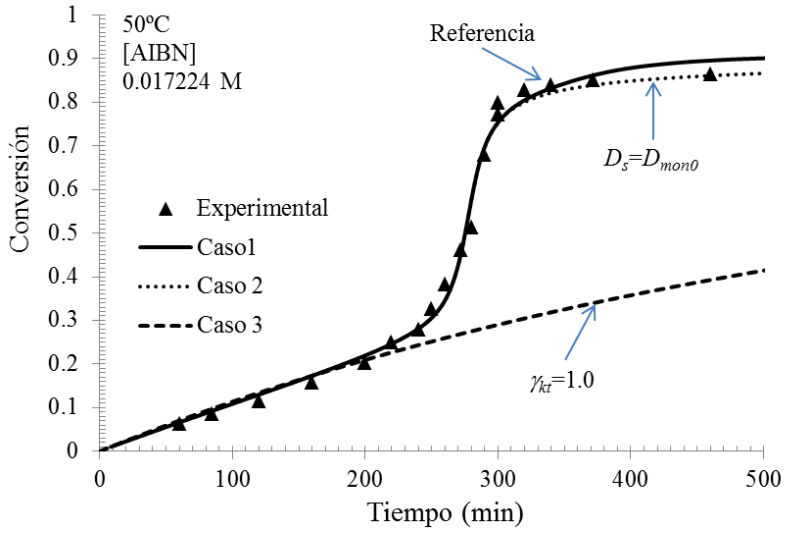

Figura 4.16 Evolución de la conversión contra tiempo para los casos 1,2 y 3 explicados en el texto del párrafo anterior.

En la Figura 4.16 puede observarse que considerar D_s igual a D_{mon0} solamente afecta cuando la conversión es alta, mientras que considerar γ_{kt} igual a uno no permitió que ocurriera la autoaceleración. Basados en estos resultados podemos justificar, por lo menos teóricamente, que el proceso traslacional no es tan relevante como el segmental en la etapa difusiva de la terminación entre radicales poliméricos.

4.2 Simulación de la polimerización del VAc y comparación contra los resultados de la simulación del MMA

En esta sección se presentan los resultados de la simulaciones de la polimerización del VAc en masa, a pesar de que la información experimental sobre este proceso es escasa (SOH y Sunderg, 1982; Achilias y Verros, 2010), resulta de interés científico debido a que los

resultados obtenidos por Achilias y Verros (2010) mostraron que a pesar de que todas las reacciones fueron realizadas arriba de la T_g del Vac (27-31ºC; Mark, (1999)), que es donde las cadenas tienen mayor movilidad, y por lo tanto, se esperaría mayor terminación, presentaron el efecto gel. Además, debido a las diferencias que tiene con respecto al MMA su estudio sirve para comparar el comportamiento de su autoaceleración.

4.2.1 Validación del modelo contra datos experimentales (Caso VAc)

La validación del modelo en este caso se realizó comparando los datos de conversión contra tiempo y de velocidad de polimerización de Achilias y Verros (2010), obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido a distintas temperaturas y 0.03M de AIBN como iniciador; estos resultados se presentan en las Figuras 4.17 y 4.18.

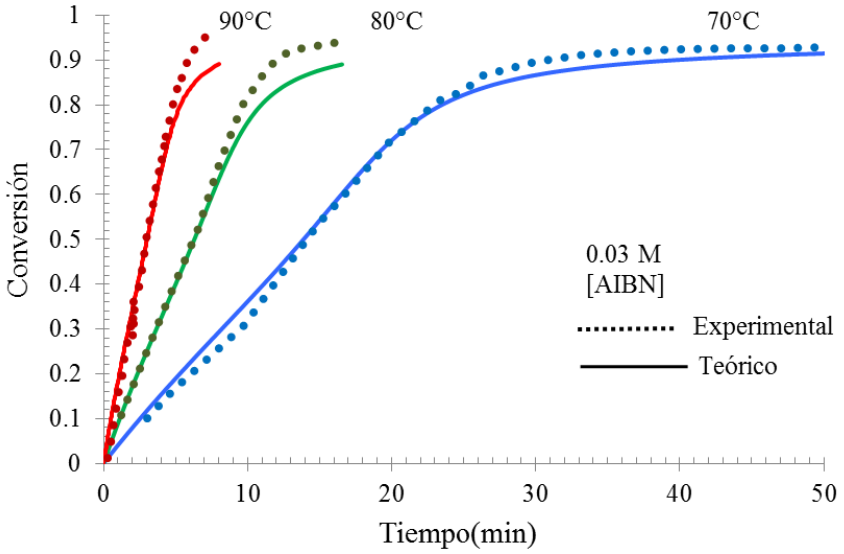

Figura 4.17 Comparación de los resultados del modelo de la evolución de la conversión contra los datos experimentales de Achilias y Verros (2010) realizados mediante DSC a distintas temperaturas y 0.03 M de AIBN como iniciador.

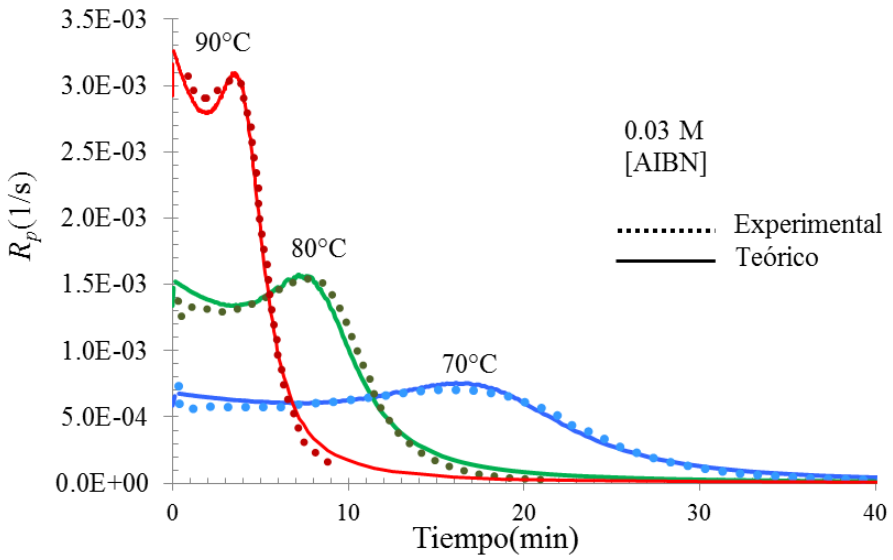

Figura 4.18 Comparación de los resultados del modelo de la evolución de R_p contra los datos experimentales de Achilias (2010) realizados mediante DSC a distintas temperaturas y 0.03 M de AIBN como iniciador.

Puede observarse que el modelo logra un ajuste semi-cuantitativo en comparación con los datos experimentales tanto para la evolución de la conversión como para la de la R_p. Cabe aclarar que la comparación con los pesos moleculares experimentales no se realizó debido a que su evolución no fue reportada.

De manera similar a lo ocurrido en el caso del MMA, en las gráficas de R_p para el caso del VAc se observa la aparición de un mínimo en las condiciones estudiadas, el cual se puede apreciar en las Figuras 4.19 (a-c)

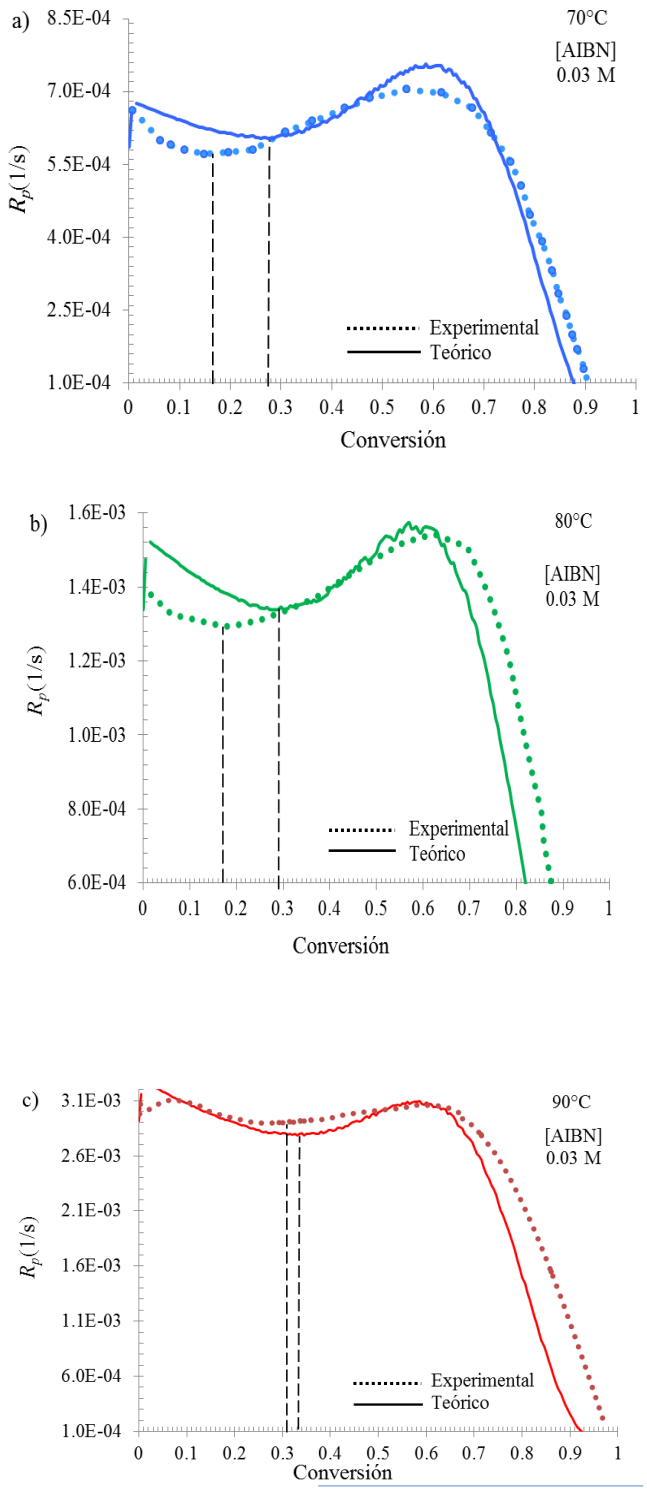

Figura 4.19 Comparación de los resultados del modelo (líneas continuas) contra los resultados experimentales reportados por Achilias (2010) (líneas punteadas) de la evolución de la R_p contra conversión a las temperaturas mostradas, indicando con líneas punteadas la aparición del mínimo en cada caso.

Este mínimo nuevamente se vuelve a encontrar cercano al punto en que ocurre la transición del control químico de la reacción de terminación al control difusivo, como se puede observar en las Figuras 4.20 (a-c)

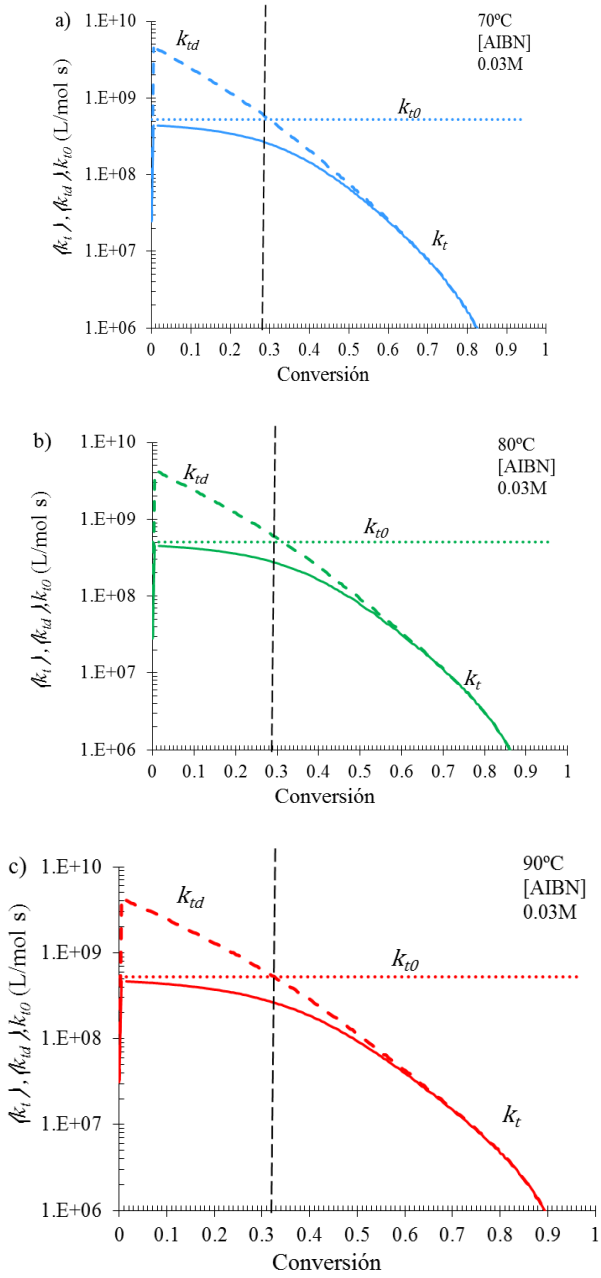

Figura 4.20 Evolución de los coeficientes de terminación químico (k_{t0}), difusivo $\langle k_{td} \rangle$ y total $\langle k_t \rangle$ para las temperaturas indicadas y 0.03M de iniciador AIBN de la polimerización en masa del VAc.

Los resultados del modelo en cuanto al comportamiento de la evolución de la distancia entre radicales y la concentración de radicales poliméricos coincide con lo esperado, es decir a mayor temperatura se generan más radicales y por lo tanto, menor distancia entre ellos; estos comportamientos se muestran en las Figuras 4.21 y 4.22.

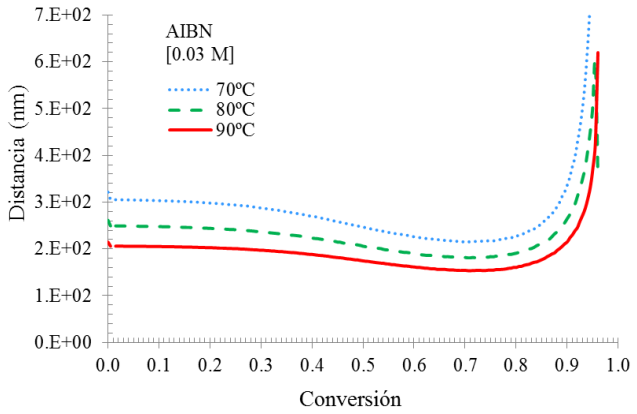

Figura 4.21 Evolución teórica de la distancia entre radicales poliméricos de la polimerización del VAc en masa a distintas temperaturas y 0.03 M de iniciador AIBN.

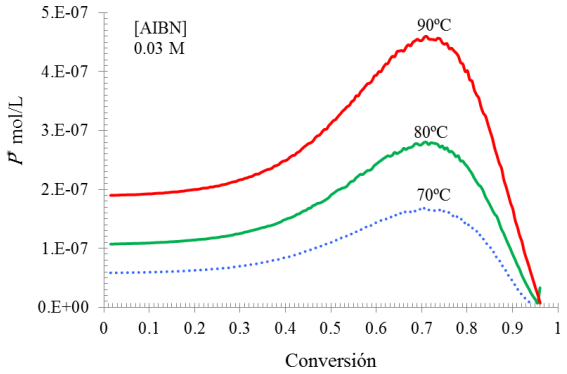

Figura 4.22 Evolución teórica de la concentración de radicales poliméricos en la polimerización del VAc en masa a distintas temperaturas y 0.03 M de iniciador AIBN.

Los resultados teóricos del grado de polimerización del radical corto (ver Figura 4.23) indican que éste tampoco varía significativamente durante el transcurso de la polimerización, como en el caso del MMA.

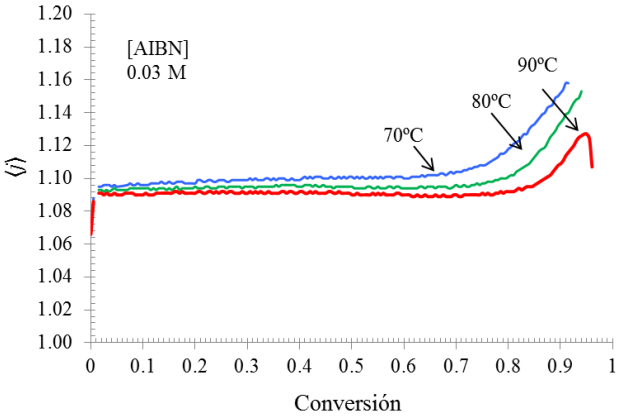

Figura 4.23 Resultados teóricos de la evolución del grado de polimerización promedio de los radicales cortos durante la polimerización del VAc a distintas temperaturas y 0.03 M de iniciador AIBN.

El grado promedio de polimerización en el caso del VAc permaneció casi igual al tamaño de una unidad monómerica en todas las condiciones; por lo tanto, al igual que en el caso del MMA, no puede considerarse un factor determinante que provoque el efecto de autoaceleración. Por otra parte, en la Figura 4.24 se observa que similarmente al caso del MMA, γ_{kt} disminuye durante el transcurso de la reacción, lo cual contribuye a reforzar la idea de que la etapa dominante en el proceso difusivo de terminación es la segmental.

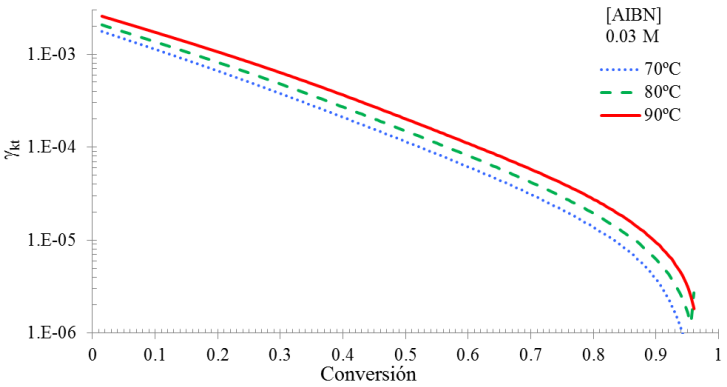

Figura 4.24 Evolución teórica de γ_{kt} en la polimerización del VAc a distintas temperaturas y 0.03 M de iniciador AIBN.

4.2.2 Comparación VAc contra MMA

Con lo expuesto hasta ahora se puede recapitular que los resultados teóricos de las simulaciones del MMA y las del VAc indican que en ambos casos, la terminación se encuentra dominada a bajas conversiones por la etapa química hasta que la etapa difusiva disminuye más y la reacción es dominada por esta última, dicha transición aparentemente es manifestada por un mínimo el cual teóricamente aparece muy cercano a este cambio de control. Además, el coeficiente de terminación aumenta con la temperatura, pero debido a la sensibilidad que tiene la descomposición del iniciador con este factor, el efecto de autoaceleración se presenta de manera más acentuada a mayores temperaturas.

En la Figura 4.25 se comparan los resultados experimentales de R_p contra tiempo reportados por Achilias y Verros (2010). Se puede observar que la R_p del VAc es mayor a la del MMA a bajas conversiones.

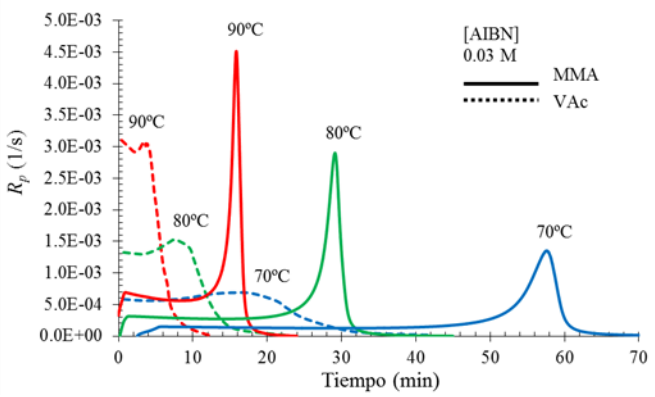

Figura 4.25 Resultados experimentales de la evolución de R_p con respecto al tiempo a distintas temperaturas de la homopolimerización del MMA y del Vac (Achilias y Verros, 2010).

Para explicar este comportamiento se analizan los elementos que componen a la R_p en la ecuación 4-2

En la Tabla 4.1, se muestra el resultado de dividir los valores iniciales de R_p, k_p, y fk_d del VAc entre los del MMA a las temperaturas estudiadas y concentración de iniciador. Debido a que k_t aparece en el denominador de la ecuación 4-2, la relación inicial que se calculó fue la del valor correspondiente al MMA entre el del VAc y como las densidades de los monómeros son muy similares y la concentración de iniciador a la que analizaremos las R_p's del VAc y del MMA es la misma, las relaciones de [M] y [I] son descartadas del análisis.

Tabla 4.1 Relación de los valores iniciales de R_p, k_p, k_t y fk_d del VAc con respecto a los del MMA.

T(°C)	R_p VAc/ R_p MMA	k_p VAc/ k_p MMA	$(fk_d$ VAc$)^{0.5}$/ $(fk_d$ MMA$)^{0.5}$	$(k_t$ MMA$)^{0.5}$/ $(k_t$VAc$)^{0.5}$
70	5.53	11.18	1.00	0.44
80	5.78	10.99	1.00	0.45
90	5.61	10.80	1.00	0.46

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 4.1, La R_p del VAc es aproximadamente cinco veces mayor que la del MMA, esto se puede explicar debido a que la k_p del VAc es mucho mayor que la del MMA. Sin embargo, si el aumento de la R_p del VAc con respecto a la del MMA, se debiera únicamente a k_p, los resultados de la relación de R_pVAc/R_pMMA deberían ser mayores, pero esto no ocurre. Esto se atribuye a que, como se puede apreciar en la última columna de la Tabla 4.1, la k_t del VAc es mayor a la del MMA, lo que contrarresta en cierto grado el efecto de la relación de k_p's. Cabe recordar que la eficiencia se está calculando usando algunos parámetros de ajuste por lo que se necesitarían mediciones experimentales de la eficiencia para saber si la relación de eficiencias acentúa o contrarresta la relación de k_p's. Sin embargo, no se espera que la eficiencia del iniciador en VAc y MMA sea muy diferente a bajas conversiones.

Otro aspecto a comparar entre los resultados del MMA y del VAc es la intensidad con la que aparece el efecto de autoaceleración, puede observarse que la magnitud con la que se incrementa la R_p después de la aparición del mínimo es menor en la polimerización del VAc que en el MMA, para explicar esta fenomenología en la Figura 4.26 se muestran como ejemplos ilustrativos la evolución de U_{segm} durante la homopolimerización de ambos monómeros a 80ºC.

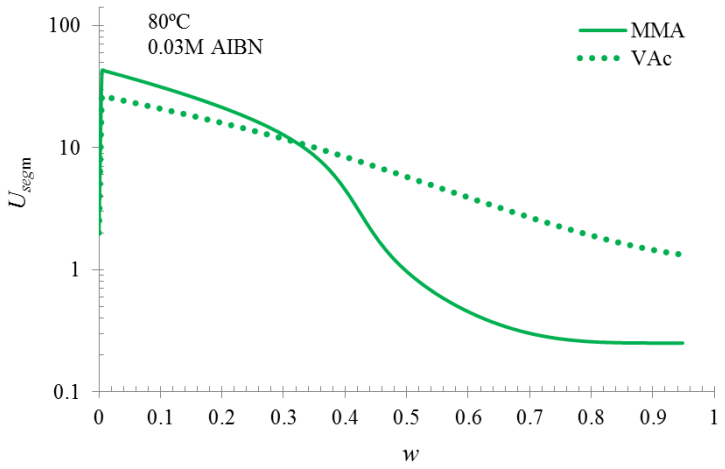

Figura 4.26 Resultados de la evolución de U_{segm} durante la homopolimerización de MMA y del Vac a 80ºC y 0.03 M.

Debido a que U_{segm} representa el número de unidades estructurales que constituyen el segmento móvil de un radical largo, entre más grande sea su valor, mayor será el valor de γ_{kt}, lo que ocasiona que exista mayor terminación entre los radicales poliméricos. Por lo tanto, al observar el comportamiento de las unidades estructurales del MMA se justifica que su autoaceleración sea mayor porque el valor de su U_{segm} tiende a disminuir en mayor proporción a partir de 30% de conversión en comparación con el valor de U_{segm} durante la polimerización del VAc.

4.2.3 Utilización de la ecuación de Smoluchowski

En esta sección se analizará la aplicación de la ecuación de Smoluchowski en el modelo, para realizar esto se calculó el coeficiente de terminación difusivo mediante esta ecuación (1-9). Los resultados de estas simulaciones para 50ºC y 0.0172 M de iniciador (AIBN) se muestran en la Figura 4.27. Como puede observarse, la utilización de la ecuación de Smoluchowski en este modelo obtuvo un buen ajuste a bajas conversiones, que como ya se mencionó es donde la reacción se encuentra controlada por la etapa química, sin embargo disminuyó la conversión máxima que pudo alcanzarse y suprimió la autoaceleración debido a que sobreestima k_t, evitando que crezca la concentración de radicales. Dicha sobre-estimación proviene de que la ecuación de Smoluchowski implica que la probabilidad de colisión γ_{kt} entre dos radicales es igual 1, lo cual como ya se discutió anteriormente, no es factible considerando que el movimiento de los radicales debe de ser aleatorio y por lo tanto, no tiene ninguna preferencia hacia la dirección en que se deben de dirigir.

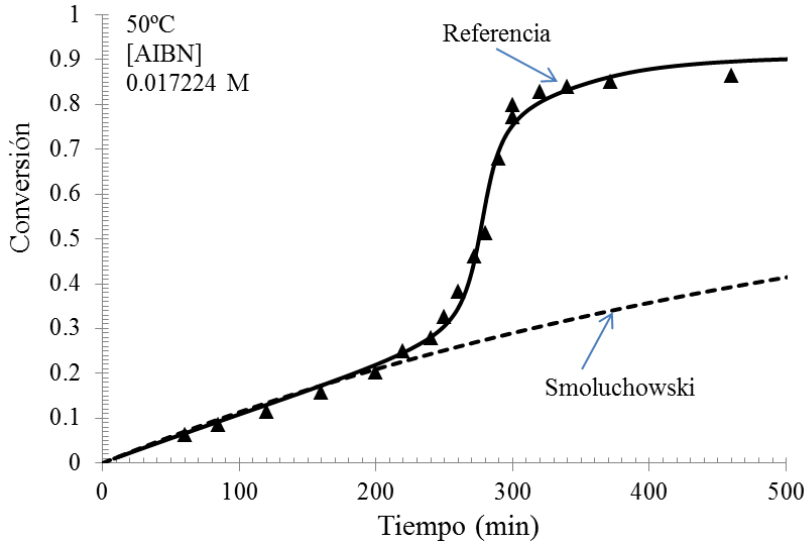

Figura 4.27 Comparación de los resultados del modelo utilizando la ecuación de Smoluchowski contra los obtenidos sin hacer ninguna consideración adicional al modelo (referencia) y contra los datos experimentales para la polimerización del MMA a 0.0172 M de iniciador (AIBN).

4.3 Resultados de la simulación del etileno

Como primer resultado de las simulaciones realizadas para la polimerización del etileno, se presenta la evolución de la temperatura con respecto al tiempo. En la Figura 4.28 se observa que los controladores fueron capaces de estabilizar las temperaturas en los valores fijados ("set points" T_{sp}) los cuales se indican con líneas punteadas.

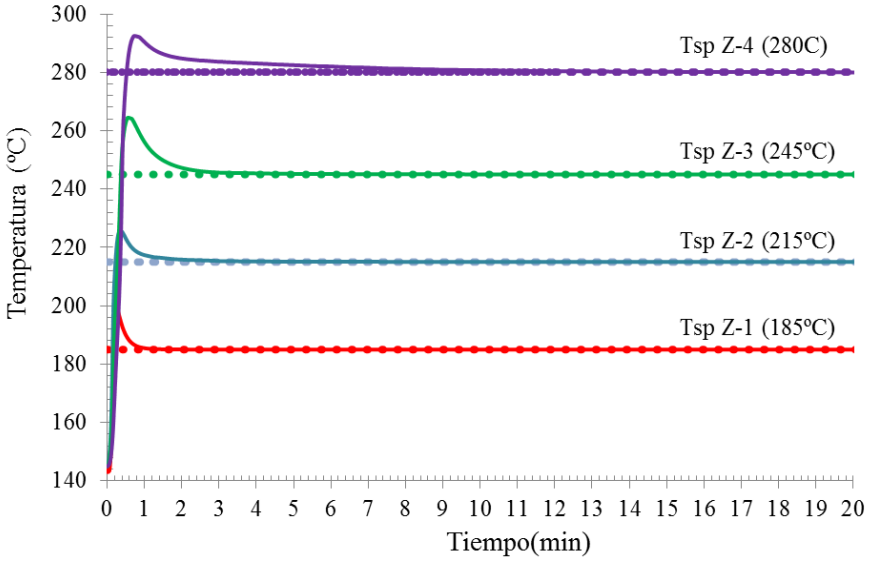

Figura 4.28 Resultados teóricos de la evolución de la temperatura (líneas continuas), comparada contra los valores de T_{sp} (líneas punteadas), en cada zona.

En la Figura 4.29 se presentan los flujos de iniciador en sus respectivas zonas, correspondientes a las simulaciones de la figura anterior.

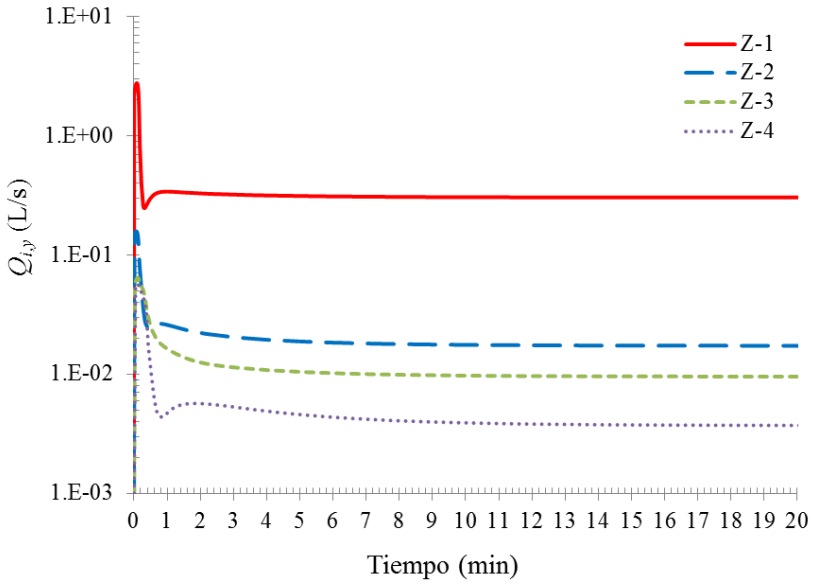

Figura 4.29 Resultados teóricos de la evolución de los flujos de iniciador en cada zona.

Puede observarse que el flujo de iniciador para la zona uno es mucho mayor, con respecto a los flujos de iniciador hacia las otras zonas. Esto es atribuible a que es en la primera zona donde se alimenta el monómero fresco que se encuentra a una temperatura mucho más baja con respecto a la temperatura de alimentación del resto de las zonas. Después de diez minutos (tiempo en el cual la diferencia entre T y T_{sp} es igual a cero), las cuatro zonas alcanzaron las condiciones de operación estables, obteniéndose los valores de conversión presentados en la Figura 4.30

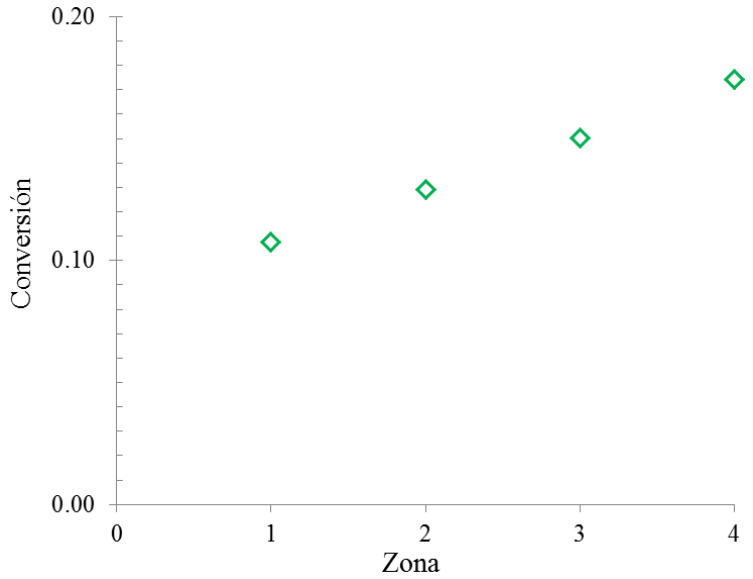

Figura 4.30 Resultados teóricos de la conversión obtenida en cada zona.

La conversión a la salida del reactor (zona cuatro) fue igual a 0.18, el cual es un valor típico en este sistema de polimerización.

En las Figuras 4.31 y 4.32 se presentan los resultados correspondientes, a los pesos moleculares promedio. Se puede observar que los valores de M_n tienden a disminuir, mientras que el índice de dispersidad (Figura 4.33) en la primera y segunda zona del reactor son muy similares (7.38 y 7.92 respectivamente). Sin embargo, en la zona cuatro se aprecia el incremento de este valor con respecto a la primera zona. Cabe hacer mención que tanto el comportamiento cualitativo que se obtuvo en los resultados del modelo correspondientes al M_n, así como el del índice de dispersidad, se han observado en resultados experimentales de plantas industriales en la producción de distintos grados de PEBD (Saldivar-Guerra et al., 2015).

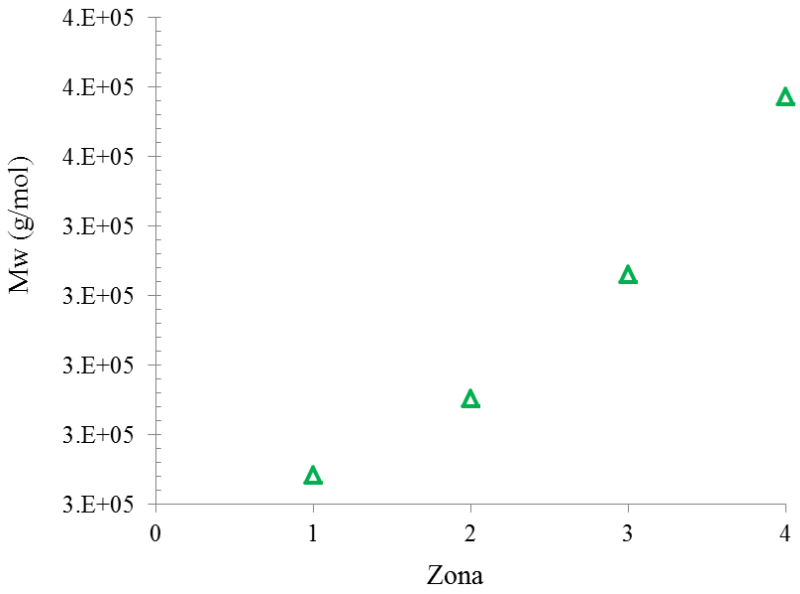

Figura 4.31. Resultados teóricos de los pesos moleculares promedio peso en cada zona.

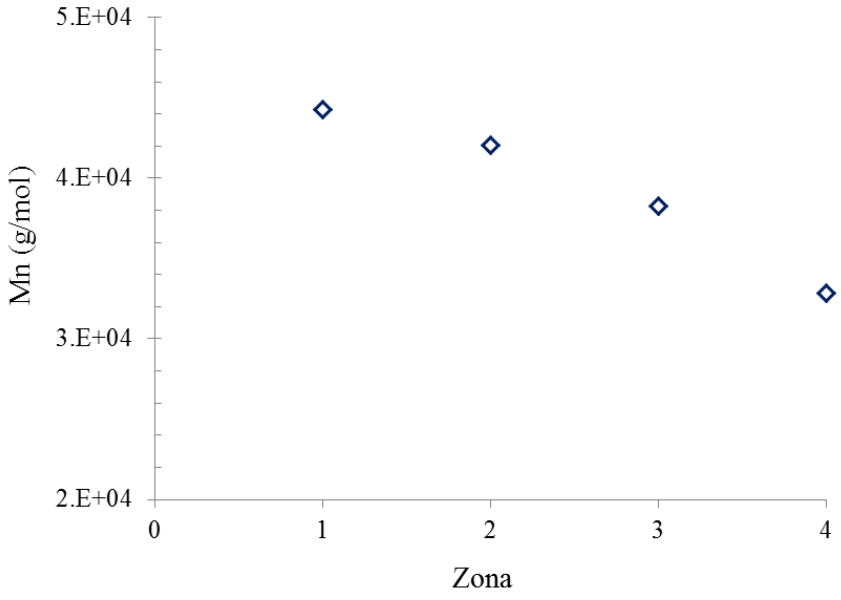

Figura 4.32. Resultados teóricos de los pesos moleculares promedio número en cada zona.

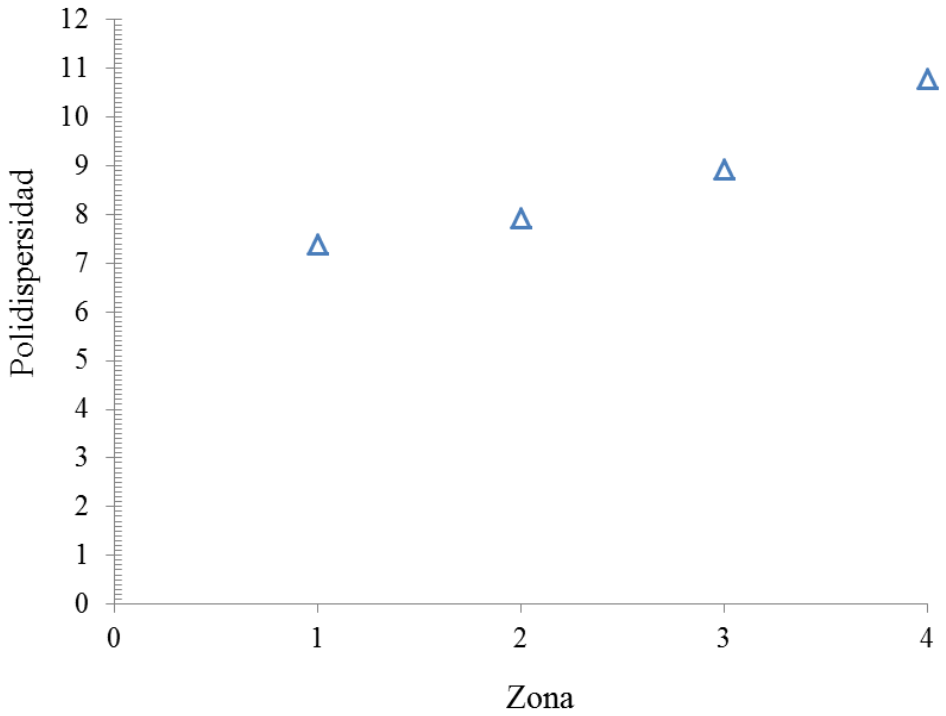

Figura 4.33 Resultados teóricos de la polidispersidad en cada zona.

Debido a la escasa cantidad de datos experimentales y condiciones de operación reportadas en la literatura abierta, la validez de nuestro modelo en este tipo de polimerización está limitada al hecho de que los resultados siguen las tendencias que se esperarían en condiciones industriales (Saldivar-Guerra et al., 2015). Bajo el supuesto de que el modelo brinda resultados coherentes con la realidad, se realizaron distintos análisis paramétricos que permiten conocer el efecto de algunas variables.

Recordando que de acuerdo al modelo, la probabilidad de colisión entre radicales cortos y largos, está relacionada con la longitud del segmento móvil del radical largo. Es decir, entre más unidades estructurales es capaz de mover un radical largo, mayor será el coeficiente de terminación de la etapa difusiva, porque es mayor la probabilidad de colisión entre ellos. Dicho número de unidades estructurales está dado por las ecuaciones 3-66 y 3-67. Sin embargo, un análisis de sensibilidad de este parámetro permitió observar que el sistema de polimerización estudiado era prácticamente insensible a las alteraciones

de dicho valor (los valores variaban aproximadamente en un 0.3% de diferencia). Para realizar este análisis, se multiplicó el valor de K_{segm} (ecuación 3-68a) por un factor, lo que tuvo como consecuencia un aumento en las unidades estructurales (U_{segm}) teóricas que un radical largo es capaz de mover. Los resultados de este análisis se muestran en la Tabla 4.2

Tabla 4.2 Análisis de sensibilidad al alterar U_{segm}

Factor	Zona	U_{segm}	$\langle k_{td} \rangle$x E-9*(L/mol s)*
	1	6	2.24
1	2	3	1.03
	3	2	0.79
	4	2	0.6
	1	52	195.7
10	2	29	83.21
	3	22	63.11
	4	17	47.08
	1	259	1786
50	2	143	2045
	3	108	1513
	4	82	1146

En la tabla 4.2 se observa que la consecuencia de incrementar el valor de $U_{segm,}$ es el aumento del coeficiente de terminación difusivo $\langle k_{td} \rangle$; sin embargo, como se mencionó anteriormente, esto no provocó cambios significativos en los resultados del modelo. Esto es debido a que en bajas conversiones, la reacción es controlada por la etapa química (k_{t0}) lo que se puede apreciar en los resultados presentados en la Figura 4.34 donde se graficaron los resultados de la relación $\langle k_{td} \rangle / k_{t0}$ y se observa que $\langle k_{td} \rangle$ tiene valores más elevados con respecto a k_{t0} para todos los casos estudiados.

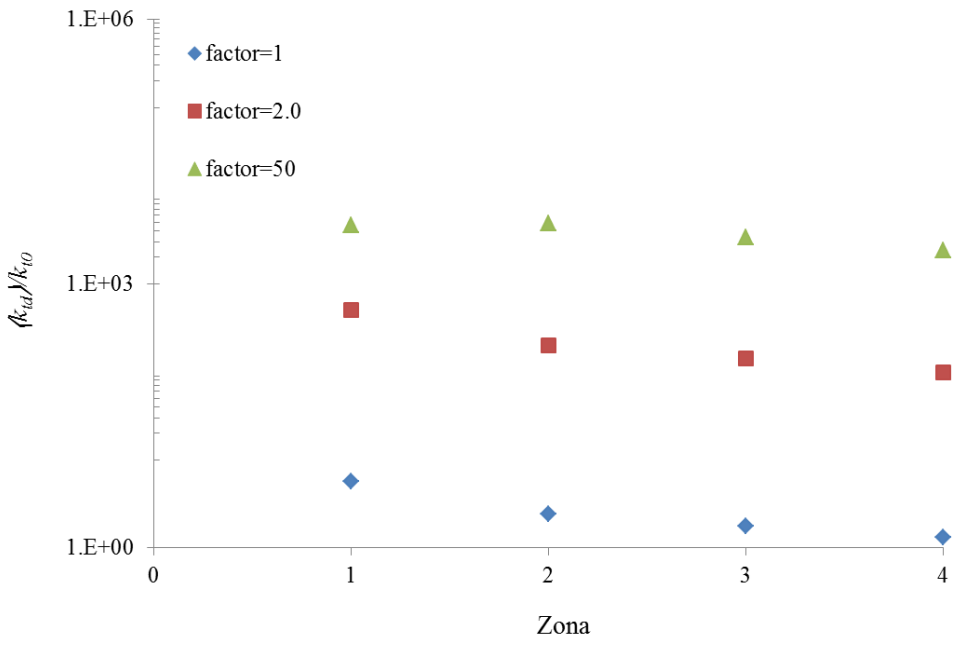

Figura 4.34 Comparación de $\langle k_{td} \rangle / k_{t0}$ después de multiplicar la ecuación 3-68a por un factor.

El control de la etapa química a conversiones bajas como las que se obtienen en la polimerización de etileno estudiada, coincide con los análisis realizados a la evolución de los coeficientes de terminación para las polimerizaciones en masa del metacrilato de metilo (MMA) y del acetato de vinilo (VAc).

Otro aspecto que se analizó, fue la pérdida de control en la zona cuatro (la de mayor temperatura). Para realizar esto, se incrementó el valor de T_{sp}, manteniendo los valores de los otros parámetros sin modificar (k_c, τ, Q_{i0}). Los resultados de estas variaciones se pueden observar en la Figura 4.35.

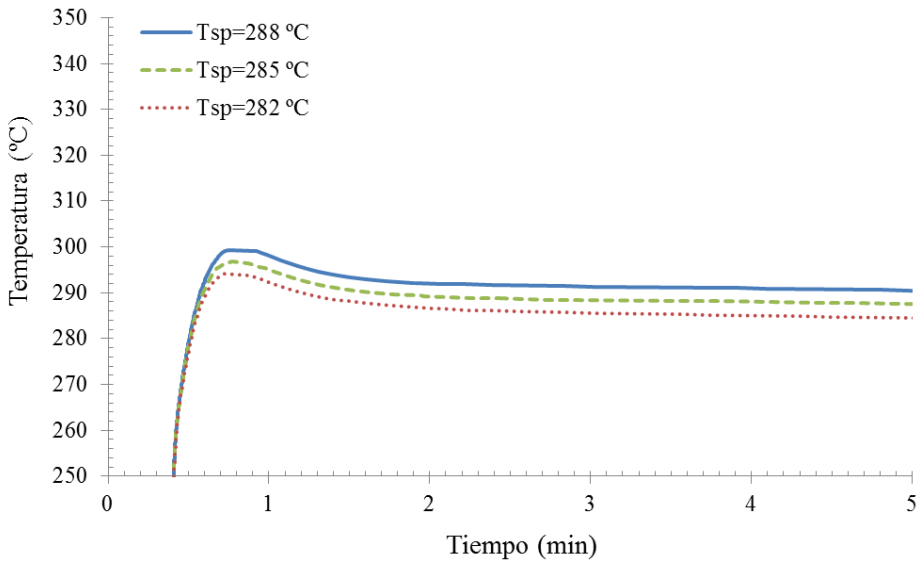

Figura 4.35 Evolución de la temperatura al modificar el valor de T_{sp} en la zona 4.

El controlador pudo mantener en condiciones estables el proceso hasta T_{sp} de 288ºC, sin embargo al seleccionar 289ºC como T_{sp} el reactor se descontroló dando como resultado un aumento súbito en la temperatura (Figura 4.36) que ocasionó un fallo en la ejecución del programa.

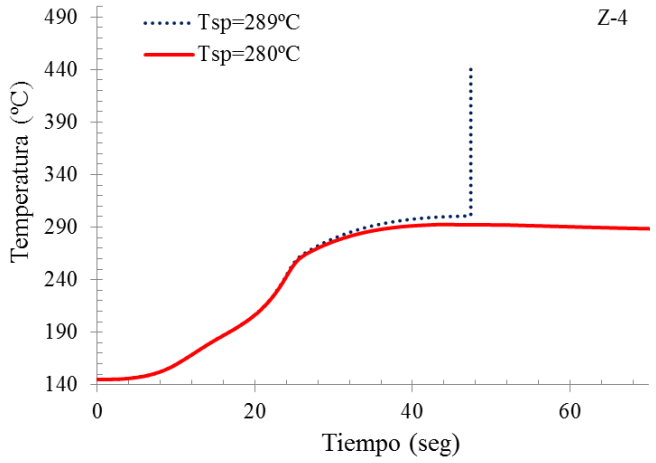

Figura 4.36. Comparación de la evolución de la temperatura en la zona 4 con T_{sp}=280 y T_{sp}=289ºC.

Se puede apreciar, como un aumento de 9°C bajo las condiciones que se establecieron inicialmente (T_{sp}=280), puede dar lugar al descontrol del reactor. El aumento súbito de la temperatura está asociado a un incremento repentino en la concentración de radicales poliméricos, como puede apreciarse en la Figura 4.37

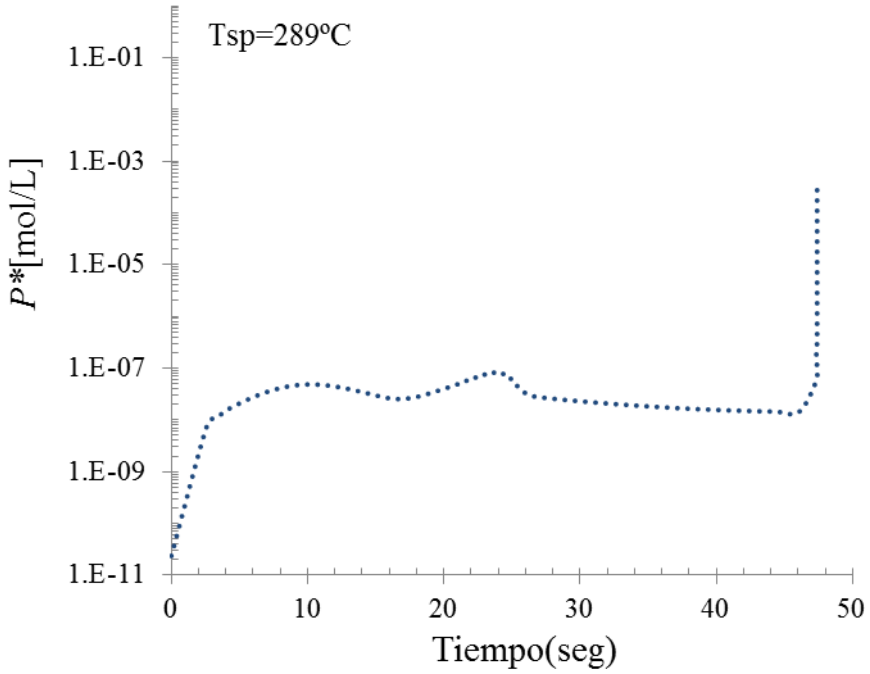

Figura 4.37 Evolución de la concentración de radicales poliméricos a 289ºC.

Aparentemente se trata de un fenómeno de autoaceleración en el que, a diferencia del efecto de autoaceleración convencional (mostrado en los casos del MMA y el VAc) que es ocasionado por disminución de la k_t, en este caso sería originado por el excesivo calor liberado de manera súbita y posiblemente ocasionado por la descomposición del etileno.

El comportamiento observado en la Figura 4.36 podría manifestarse físicamente como las explosiones que se han reportado en plantas industriales que producen etileno y que se le atribuyen en gran medida a la descomposición del monómero (Lee et al., 1999; Albert y Luft, 1999).

A nivel laboratorio Albert et al., (1999) realizaron experimentos en un reactor de alta presión de 250 cm^3, donde llevaron a cabo distintas copolimerizaciones de etileno con el objetivo de contribuir con el estudio de la fenomenología mencionada en el párrafo anterior, sus resultados de la evolución de la temperatura con respecto al tiempo durante la copolimerización de etileno con ácido acrílico (6% peso) a 350ºC se muestran en la Figura 4.38, donde puede observarse que después de 1500 segundos ocurrió una inestabilidad en el control de la temperatura.

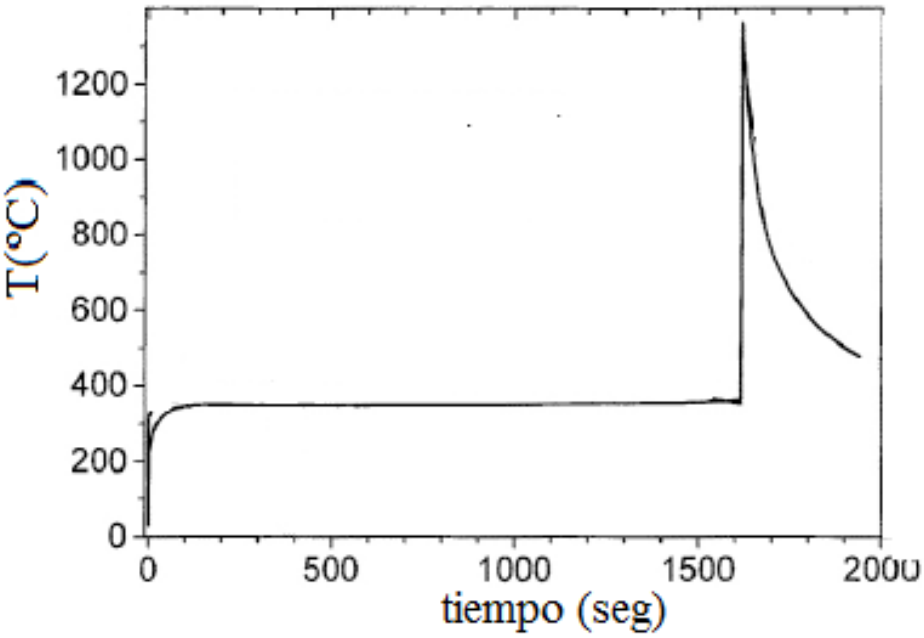

Figura 4.38 Resultados experimentales de la copolimerización de etileno con ácido acrílico (6% peso) a 350ºC obtenidos por Albert et al. (1999).

Los autores del trabajo donde se reporta la figura 4.38, manifiestan que debido a que la descomposición del etileno y las explosiones que pueden ocurrir durante su polimerización involucran muchos factores y variables, no es posible afirmar completamente que sus resultados puedan ser escalados a otros equipos de dimensiones mayores. Sin embargo, la manera abrupta en que se incrementa la temperatura es similar a la observada en los resultados teóricos mostrados en la Figura 4.36 lo cual es un

antecedente de que el comportamiento obtenido por el modelo puede llegar a ocurrir en la realidad.

Para ilustrar la importancia de la descomposición del monómero, en la Figura 4.39 se muestra el efecto de la temperatura en los coeficientes cinéticos k_{p0}, k_{trm0}, k_{trAT1}, k_{trAT2}, k_{t0}, k_{md}, k_{pd}, k_{β}, k_{trp}. Como puede observarse, los más sensibles (los que tienen la mayor energía de activación, es decir, la mayor pendiente negativa) son los coeficientes relacionados con la descomposición de etileno. Debido a esto, es a muy altas temperaturas cuando se dan las condiciones para la descomposición del etileno, que origina mayor generación de radicales por la mayor también descomposición de iniciador. Parece ser que estos efectos no son lo suficientemente compensados por el aumento en k_{t0} cuya energía de activación es significativamente menor.

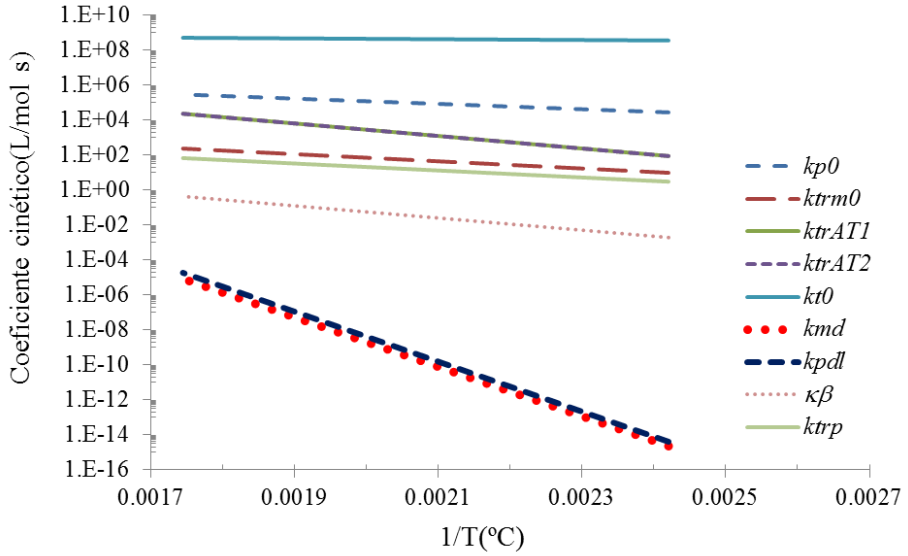

Figura 4.39 Dependencia con la temperatura de los diferentes coeficientes cinéticos.

Para apoyar esta idea, se realizó la simulación de la zona cuatro a 289ºC sin considerar la reacción de descomposición del monómero y sus resultados se pueden apreciar en la Figura 4.40

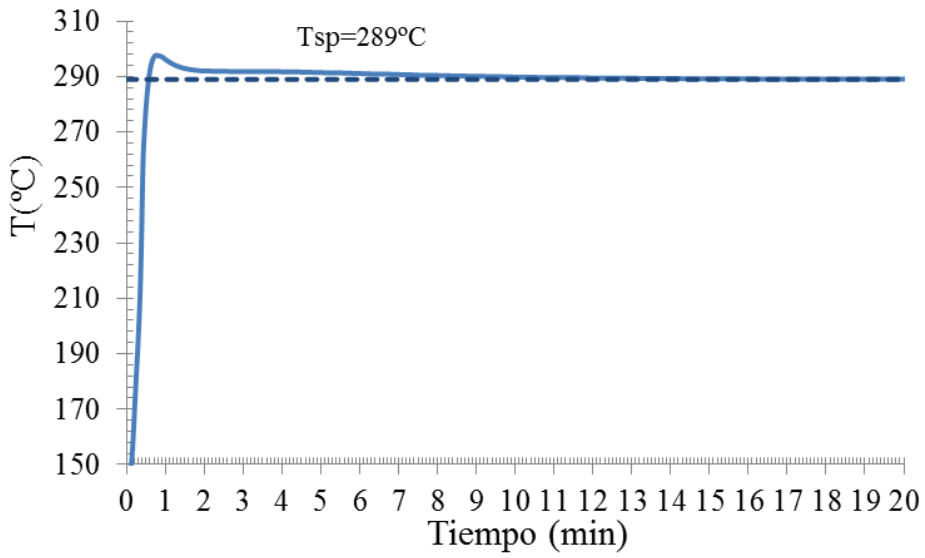

Figura 4.40 Evolución de la temperatura con $T_{sp=}$289 en la zona cuatro sin considerar la descomposición del monómero en el modelo.

En la Figura 4.40 se observa que al despreciar la descomposición del etileno, las condiciones estables de operación en la zona cuatro se pudieron mantener sin que ocurriese un incremento abrupto en la temperatura como el mostrado en la Figura 4.36, lo cual contribuye a justificar que la descomposición del monómero puede llegar a contribuir significativamente en el descontrol del proceso analizado. Sin embargo cabe destacar que se necesita de mayor información experimental y datos de operación del proceso, además de un trabajo teórico mucho más detallado y enfocado a este tema en particular, para poder comprobar o refutar la hipótesis de la pérdida de control que se ha planteado en esta tesis.

Capítulo V

Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Con base en lo expuesto en este trabajo se llega a las siguientes conclusiones:

El modelo desarrollado es capaz de predecir semi-cuantitativamente los datos reportados en la literatura de conversión contra tiempo de las hompolimerizaciones del MMA, VAc y estireno, además de las velocidades de polimerización de los dos primeros y los pesos moleculares promedio del MMA y el estireno. En el caso de la polimerización del etileno de baja densidad los resultados coinciden con las tendencias que se esperarían en plantas industriales.

De acuerdo con los resultados del modelo, la difusión y propagación de los radicales cortos no son determinantes dentro del proceso de polimerización.

Los resultados teóricos muestran que a bajas conversiones la etapa controlante es la química hasta que el coeficiente de terminación difusivo comienza a ser más pequeño que el coeficiente de terminación químico, y es cuando los efectos difusivos controlan la reacción. A su vez, esta etapa se encuentra controlada por la longitud de alcance segmental. La transición del control de la etapa química a la etapa difusiva se ve manifestada como un mínimo, a partir del cual se considera que inicia la autoaceleración.

La mayor velocidad de polimerización que se observa en los resultados experimentales del VAc con respecto a la del MMA en los primeros instantes de la polimerización es debida a que el coeficiente de propagación del primero es mayor, mientras que los resultados sugieren que la causa por la que el efecto de autoaceleración en el MMA es más pronunciado que el VAc se debe a que la longitud segmental disminuye más drásticamente en el MMA.

Las simulaciones realizadas al considerar la ecuación de Smoluchowski muestran que tiende a sobrestimar el coeficiente de terminación debido a que implícitamente considera que la probabilidad de colisión entre dos radicales es igual uno.

Se comprobó la aplicabilidad del modelo para simular la polimerización de etileno en un reactor autoclave de cuatro zonas, los resultados de esta simulación muestran que bajo las condiciones y consideraciones estudiadas, la etapa difusiva no es significativa, comportamiento que coincide con el observado en las simulaciones de las homopolimerizaciones del VAc y del MMA.

5.2 Recomendaciones

Aunque en esta tesis no se hizo gran énfasis en cuanto a los resultados experimentales, se recomienda ser cuidadosos al momento de elegir los datos experimentales contra los que se compararan los resultados del modelo, técnicas en apariencia sencillas como la calorimetría diferencial de barrido pueden presentar problemas durante su realización, que traen como consecuencia datos experimentales erróneos. La recomendación es tratar de utilizar datos que ya hayan sido simulados por otros autores o aquellos cuya confiabilidad fuera demostrada de alguna manera, estar informados sobre los errores que las técnicas podrían llegar a presentar debido a diferentes factores o en su defecto realizar sus propios experimentos asegurando que son reproducibles.

Por otra parte, se recomienda disminuir el grado de empirismo en la estimación de las unidades repetitivas involucradas en la movilidad segmental de las cadenas.

Considerar dos fases en la polimerización del etileno para poder determinar si lo efectos difusivos pueden llegar a ser significativos. Además modelar de manera más rigurosa la reacción de ruptura.

Finalmente, cabe mencionar que conforme se disponga de mediciones experimentales independientes y reproducibles de los coeficientes cinéticos, se esperaría que el modelo pueda ser ajustado en base a ellos y mejore su capacidad predictiva.

Anexo A

Ecuación de Smoluchowski

En este anexo se muestra la deducción de la ecuación de Smoluchowski (Hansen y Ugelstad, 1982). Considere la difusión de un componente A hacia una partícula esférica en un medio estacionario como se muestra en la Figura A.1

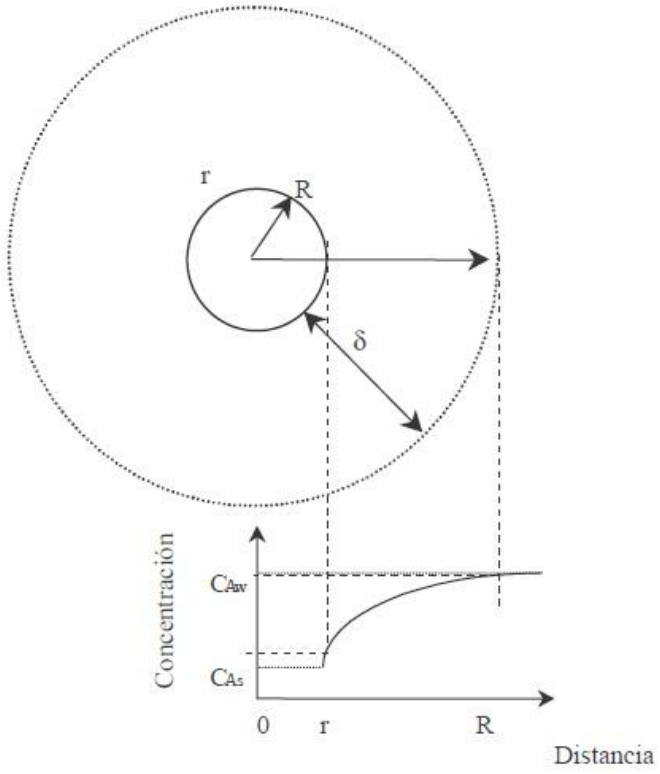

Figura A.1 Difusión de un componente A hacia una partícula esférica (Hansen y Ugelstad, 1982)

En la Figura anterior la partícula esférica está rodeada de una capa estacionaria de espesor δ. Más allá de esta capa corresponde al seno del líquido en donde la concentración de la especie A es C_{AW}. Las partículas actúan como un "sumidero" por lo que se considera la existencia de un gradiente de concentración en la capa que las envuelve de tal manera que la concentración de A en la superficie de la esfera interna es C_{AS}, donde $C_{AS} < C_{AW}$. Además, se considera que no existe ninguna barrera repulsiva para

que la especie A se difunda hacia la superficie de la partícula central. Igualmente, se asume que los desplazamientos del componente A son gobernados totalmente por el movimiento browniano.

Para deducir la ecuación de Smoluchowski y describir este proceso se emplea la primer y segunda ley de Fick las cuales se muestran en las ecuaciones A.1 y A.2 respectivamente

$$J = -4\pi r^2 D_w \left(\frac{dC_A}{dR}\right)_{R=r} \tag{A.1}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB}\nabla^2 C_A \tag{A.2}$$

Donde J es el flujo difusivo que atraviesa una superficie o el número de partículas que atraviesan en la unidad de tiempo un área unitaria perpendicular a la dirección en que tiene lugar la difusión, *D* es el coeficiente de difusión y ∇ el operador Laplaciano.

La primera ley de Fick de difusión describe el movimiento de una sustancia, tal como A, a través de una mezcla, en el cual es necesario que exista un gradiente de concentración de A y la segunda ley de describe el cambio de la concentración de A en función del tiempo.

Considerando que la dirección es radial y que el evento se desarrolla en estado estacionario la segunda ley de Fick queda expresada como

$$\frac{d}{dR} = \left(R^2 \frac{dC_A}{dR}\right) = 0 \tag{A.3}$$

Considerando que

$$R^2 \frac{dC_A}{dR} = constante = c_1 \tag{A.4}$$

Además observando la Figura A.1 y suponiendo que la partícula se encuentra estancada y envuelta en una película de espesor δ la ecuación A.4 puede integrarse en los límites de la siguiente manera

$$\int_{C_{As}}^{C_{Aw}} dC_A = c_1 \int_r^{r+\delta} \frac{dR}{R^2} \tag{A.5}$$

Resolviendo la ecuación anterior se obtiene

$$(C_{Aw} - C_{As}) = c_1\left(-\frac{1}{r+\delta} + \frac{1}{r}\right) = c_1\left(\frac{\delta}{r(r+\delta)}\right) \tag{A.6}$$

Despejando c_1

$$c_1 = (C_{Aw} - C_{As})\left(\frac{r(r+\delta)}{\delta}\right) \tag{A.7}$$

Sustituyendo A.7 en A.4 se obtiene

$$\frac{dC_A}{dR} = \frac{(C_{Aw} - C_{As})}{R^2}\left(\frac{r(r-\delta)}{\delta}\right) \tag{A.8}$$

Evaluando dC_A/dR, en $R=r$

$$\left(\frac{dC_A}{dR}\right)_{R=r} = \frac{(C_{Aw} - C_{As})}{r^2}\left(\frac{r(r-\delta)}{\delta}\right) \tag{A.9}$$

Al sustituir A.9 en A.1 se obtiene A.10

$$J = -4\pi r D_w (C_{Aw} - C_{As})\left(\frac{r(r+\delta)}{\delta}\right) \tag{A.10}$$

Debido a que δ es mucho más grande que r (Hansen y Ugelstad, 1982) la ecuación A.10 puede expresarse como

$$J = -4\pi r D_w (C_{Aw} - C_{As})\left(\frac{\delta}{\delta}\right) \tag{A.11}$$

Y se obtiene A.12

$$J = -4\pi r D_w (C_{Aw} - C_{As}) \tag{A.12}$$

Similarmente al caso anterior si consideramos que C_{Aw} es mucho más grande que C_{As} la ecuación de Smoluchowski queda finalmente expresada como

$$J = -4\pi r D_w C_{Aw} \tag{A.13}$$

Anexo B

Verificación del tamaño de paso

Una de las ventajas de emplear el método Euler explicito es su sencillez, sin embargo se necesita que el tamaño del paso de integración sea lo suficientemente pequeño para que no afecte los resultados del modelo (Saldivar-Guerra et al., 2010). En la Figura B.1 se muestran como ejemplos representativos los resultados de emplear distintos valores de este parámetro en la simulación del MMA a 90ºC y 0.03 M de iniciador (AIBN).

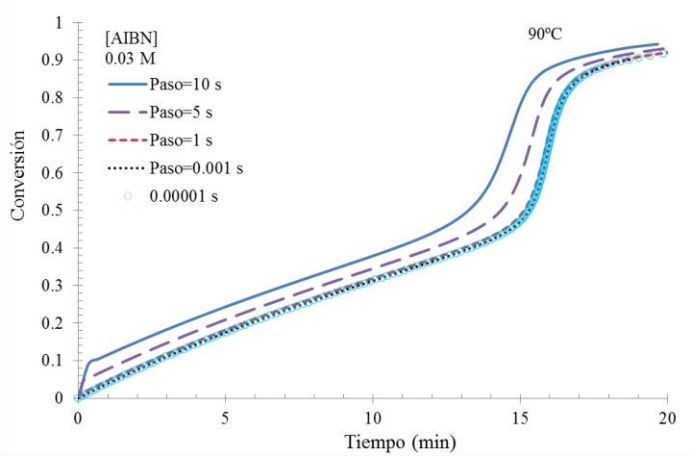

Figura B.1 Comparación de los resultados teóricos de la evolución de conversión contra tiempo de la polimerización de MMA a 90ºC y 0.03 M de AIBN con diferentes tamaños de paso de integración.

En la figura anterior se puede observar que los resultados correspondientes a la utilización de 0.001 y 0.00001 s como tamaño de paso se traslapan, lo que indica que tamaños de paso inferiores o iguales a 0.001 s no están afectando los resultados del modelo.

Esta última comparación también se muestra para los resultado de la polimerización del VAc a 90ºC y 0.03 M de iniciador (AIBN) y para la polimerización del etileno realizada con T_{sp}=280ºC (Figuras B.2 y B.3 respectivamente). En ambos casos se obtuvo un comportamiento similar al de la Figura B.1

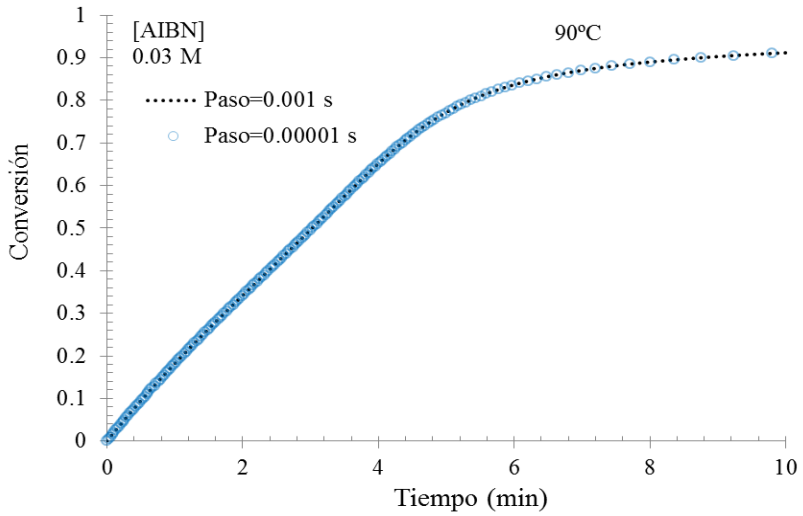

Figura B.2 Comparación de los resultados teóricos de la evolución de conversión contra tiempo de la polimerización de VAc a 90ºC y 0.03 M de AIBN utilizando tamaños de paso igual a 0.001 y 0.00001 s.

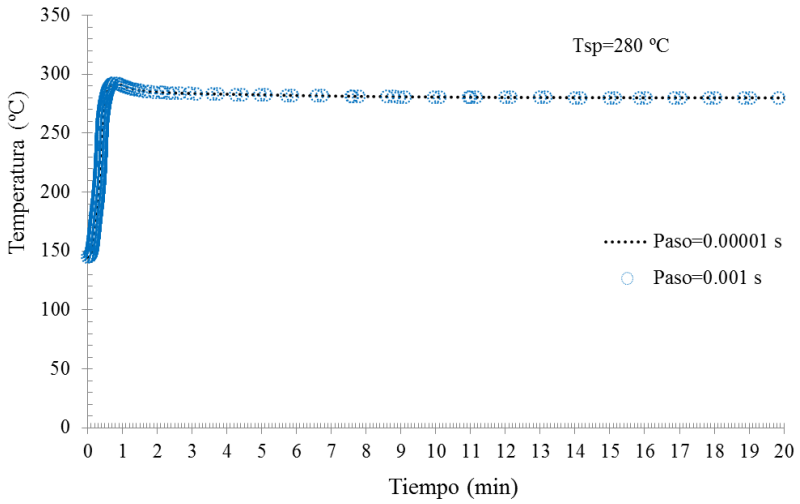

Figura B.3 Comparación de los resultados teóricos de la evolución de la temperatura contra tiempo de la polimerización de etileno con T_{sp}=280ºC utilizando tamaños de paso de 0.001 y 0.00001 s.

Los resultados mostrados en las Figuras B(1-3) indican que utilizar el valor de 0.001 s es adecuado para realizar las simulaciones presentadas en este trabajo.

Anexo C

Simulación de la polimerización de estireno

En esta sección se presentan los resultados de la simulación de la polimerización del estireno, estas fueron realizadas con el objetivo de ajustar los resultados teóricos del modelo a la eficiencia reportada por Buback et al. (1994) y cuya comparación se mostró en la Figura 3.5 y obtener el valor de k_{ti0} empleado en la ecuación 3-78.

En las Figuras C.1 y C.2 se muestran los resultados obtenidos de la evolución de la conversión y de los pesos moleculares respectivamente.

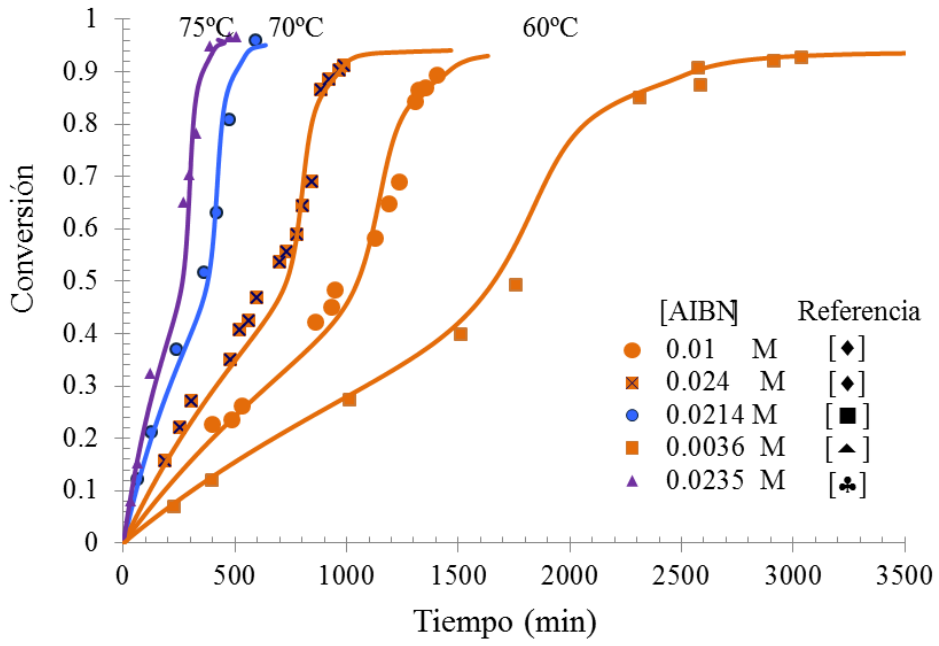

Figura C.1 Comparación de los datos experimentales contra teóricos de la evolución de la conversión de la polimerización de estireno a las condiciones de temperatura y concentración de iniciador indicadas. Datos tomados de ♦Marten y Hamielec, 1982 ;■ Tobolski et al., 1960; ▲ Nishimura, 1996;♣ Tefera et al., 1994.

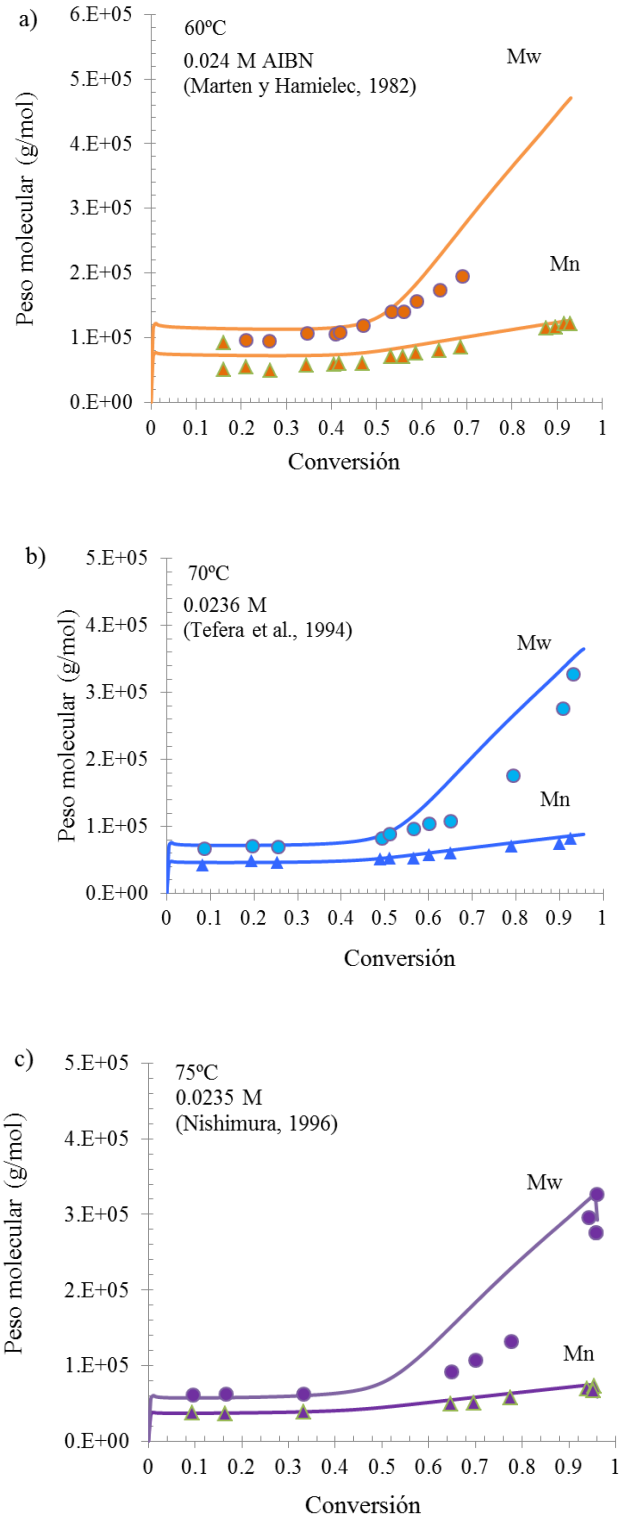

Figura C.2 Comparación de los datos experimentales contra teóricos de la evolución de los pesos moleculares promedio de la polimerización de estireno a las temperaturas y concentraciones de iniciador indicadas.

Los valores de los coeficientes cinéticos utilizados se muestran en la Tabla C.1

Tabla C.1 Coeficientes cinéticos utilizados en la simulación de la polimerización del estireno

Parámetro	Valor/expresión	Unidades	Referencia
k_d	$1.96x10^{15}exp[-30933/RT]$	s^{-1}	Brandrup et al.,1999
k_{p0}	$3.27E7exp[-7648/RT]$	$L/(mol \cdot s)$	Van Herk.,2000
k_{trm0}	$2.267E7exp[-3215/RT]$	$L/(mol \cdot s)$	Este trabajo
k_{tcomb0}	$8.28E13exp[-8780/RT]$	$L/(mol \cdot s)$	Este trabajo

Los resultados del modelo presentados en las Figuras C.1 y C.2 muestran un ajuste razonable.

Anexo D

Simbología utilizada en el modelo

Símbolo	*Significado*
I	Iniciador (AIBN)
I_1	iniciador 1 (en el reactor autoclave para la polimerización de etileno)
I_2	iniciador 2 (en el reactor autoclave para la polimerización de etileno)
I_3	iniciador 3 (en el reactor autoclave para la polimerización de etileno)
I_4	iniciador 4 (en el reactor autoclave para la polimerización de etileno)
C	Pseudocomplejo formado por los fragmentos de iniciador
C_1	Pseudocomplejo formado por los fragmentos del iniciador 1
C_2	Pseudocomplejo formado por los fragmentos del iniciador 2
C_3	Pseudocomplejo formado por los fragmentos del iniciador 3
C_4	Pseudocomplejo formado por los fragmentos del iniciador 4
R^*	Fragmento de iniciador o radical primario
M	Monómero
P_1^*	Cadena polimérica activa de longitud 1
P_n^*	Cadena polimérica activa de longitud *n*
$P_n^*=$	Cadena polimérica activa de longitud *n* con doble enlace terminal
P_m^*	Cadena polimérica activa de longitud *m*
$P_m^*=$	Cadena polimérica activa de longitud *m* con doble enlace terminal
P_n	Cadena polimérica inactiva de longitud *n*
$P_n=$	Cadena polimérica inactiva de longitud *n* con doble enlace terminal
P_m	Cadena polimérica inactiva de longitud *m*
$P_m=$	Cadena polimérica inactiva de longitud *m* con doble enlace terminal
$P_{1,o}^*$	Cadena polimérica activa de longitud 1 y cero ramificaciones
$P_{n,b}^*$	Cadena polimérica activa de longitud *n y b* número de ramificaciones
$P_{n,b}^*=$	Cadena polimérica activa de longitud *n* con doble enlace terminal y *b* número de ramificaciones
$P_{m,q}^*$	Cadena polimérica activa de longitud *m y q* número de ramificaciones
$P_{m,q}^*=$	Cadena polimérica activa de longitud *m* y *q* número de ramificaciones con doble enlace terminal
$P_{n,b}$	Cadena polimérica inactiva de longitud *n y b* número de ramificaciones
$P_{n,b}=$	Cadena polimérica inactiva de longitud *n y b* número de ramificaciones con doble enlace terminal
$P_{m,q}$	Cadena polimérica inactiva de longitud *m y q* número de ramificaciones
$P_{m,q}=$	Cadena polimérica inactiva de longitud *m* y *q* número de ramificaciones con doble enlace terminal
AT_1	Agente de transferencia 1

AT_2	Agente de transferencia 2
M_n	Peso molecular promedio número
M_w	Peso molecular promedio peso
M_M	Peso molecular del monómero
$\lambda_{k,l}$	k-esimo momento de las cadenas activas
$\mu_{k,l}$	k-esimo momento de las cadenas inactivas
$\lambda_{0,0}$	Momento 0,0 de cadenas activas sin doble enlace terminal
$\lambda_{1,0}$	Momento 1,0 de cadenas activas sin doble enlace terminal
$\lambda_{2,0}$	Momento 2,0 de cadenas inactivas sin doble enlace terminal
$\lambda_{0,0}^{=}$	Momento 0,0 de cadenas activas con doble enlace terminal
$\lambda_{1,0}^{=}$	Momento 1,0 de cadenas activas con doble enlace terminal
$\lambda_{2,0}^{=}$	Momento 2,0 de cadenas inactivas con doble enlace terminal
$\lambda_{0,0}^{T}$	Momento 0,0 total de cadenas activas
$\lambda_{1,0}^{T}$	Momento 1,0 total de cadenas activas
$\lambda_{2,0}^{T}$	Momento 2,0 total de cadenas activas
$\mu_{0,0}$	Momento 0,0 total de cadenas inactivas sin doble enlace terminal
$\mu_{1,0}$	Momento 1,0 total de cadenas inactivas sin doble enlace terminal
$\mu_{2,0}$	Momento 2,0 total de cadenas inactivas sin doble enlace terminal
$\mu_{3,0}$	Momento 3,0 total de cadenas inactivas sin doble enlace terminal
$\mu_{0,0}^{=}$	Momento 0,0 total de cadenas inactivas con doble enlace terminal
$\mu_{1,0}^{=}$	Momento 1,0 total de cadenas inactivas con doble enlace terminal
$\mu_{2,0}^{=}$	Momento 2,0 total de cadenas inactivas con doble enlace terminal
$\mu_{3,0}^{=}$	Momento 3,0 total de cadenas inactivas con doble enlace terminal
$\mu_{0,0}^{T}$	Momento 0,0 total de cadenas inactivas
$\mu_{1,0}^{T}$	Momento 1,0 total de cadenas inactivas
$\mu_{2,0}^{T}$	Momento 2,0 total de cadenas inactivas
$\mu_{3,0}^{T}$	Momento 3,0 total de cadenas inactivas
D_s	Coeficiente de difusión de los radicales cortos
D_{mon}	Coeficiente de difusión del monómero
D_{mon0}	Coeficiente de difusión del monómero a conversión cero
D_{AIBN}	Coeficiente de difusión de los fragmentos de iniciador
D^0	Factor pre-exponencial de la ecuación de volumen libre
γ	Factor de solapamiento de las moléculas
ξ_{12}	Proporción de volumen molar en que un monómero puede brincar
V^*	Volumen especifico
K_{12}	Parámetro de volumen libre
K_{22}	Parámetro de volumen libre
E	Energía de activación
T	Temperatura de reacción
T_g	Temperatura de transición vítrea
TC	Controlador de temperatura
T_{sp}	Temperatura deseada o set point
$T_{0,1}$	Temperatura de alimentación a la zona 1

T_1	Temperatura de la zona-1
T_2	Temperatura de la zona-2
T_3	Temperatura de la zona-3
T_4	Temperatura de la zona-4
a	Parámetro de ajuste en la ecuación de volumen libre
D_{rd}	Coeficiente de difusión propagación
j	Grado de polimerización de los radicales cortos
j_0	Grado de polimerización inicial de los radicales cortos
j_{max}	Grado de polimerización máximo que puede alcanzar un radical corto
u	Coeficiente exponencial de la ecuación de difusión de los radicales cortos
w	Fracción peso de polímero
π	Pi
N_A	Numero de Avogadro
f	Eficiencia del iniciador
R	Constante de los gases
δ_{LJ}	Diametro de Lennard-Jones
x	Conversión
X_M	Fracción peso de monómero
X_{AT1}	Fracción peso del agente de transferencia 1
X_{AT2}	Fracción peso del agente de transferencia 2
ρ_{mon}	Densidad del monómero
ρ_{pol}	Densidad del polímero
ρ_{AT1}	Densidad del agente de transferencia 1
ρ_{AT2}	Densidad del agente de transferencia 2
C_{p0}	Capacidad calorífica de alimentación
C_p	Capacidad calorífica de la mezcla de reacción
$-\Delta H_p$	Entalpía de polimerización
$-\Delta H_d$	Entalpía de descomposición
P	Presión
V	Volumen de reacción
dv/dt	Contracción de volumen
Q_0	Flujo volumétrico total de entrada
Q_{M0}	Flujo volumétrico de monómero de entrada
M_0	Concentración inicial de monómero
Q_{sal}	Flujo volumétrico total de salida
$Q_{M,1}$	Flujo volumétrico de monómero alimentado a la zona-1
$Q_{I0,y}$	Flujo volumétrico inicial de iniciador (y puede ser 1,2,3 ó 4 dependiendo el tipo de iniciador) en el controlador proporcional-integral
$Q_{I,y}$	Flujo volumétrico de iniciador (y puede ser 1,2,3 ó 4 dependiendo el tipo de iniciador)
$k_{control}$	Ganancia
τ	Tiempo de integración
e	Error (diferencia entre T y T_{sp})

V_1	Volumen de la zona 1
V_2	Volumen de la zona 2
V_3	Volumen de la zona 3
V_4	Volumen de la zona 4
ΔV_i	Volumen de activación
F_{I2}	Flujo molar de alimentación de iniciador
F_{R*}	Flujo molar de alimentación de los fragmentos de iniciador
F_C	Flujo mola de alimentación de los pseudocomplejos
F_M	Flujo molar de alimentación de monómero
F_{AT1}	Flujo molar de alimentación del agente de transferencia 1
F_{AT2}	Flujo molar de alimentación del agente de transferencia 2
$F_{\lambda 0,0}$	Flujo molar de alimentación del momento 0,0 de las cadenas activas sin doble enlace terminal
$F_{\lambda^{=}0,0}$	Flujo molar de alimentación del momento 0,0 de las cadenas activas con doble enlace terminal
$F_{\lambda 1,0}$	Flujo molar de alimentación del momento 1,0 de las cadenas activas sin doble enlace terminal
$F_{\lambda^{=}1,0}$	Flujo molar de alimentación del momento 1,0 de las cadenas activas con doble enlace terminal
$F_{\lambda 2,0}$	Flujo molar de alimentación del momento 2,0 de las cadenas activas sin doble enlace terminal
$F_{\lambda^{=}2,0}$	Flujo molar de alimentación del momento 2,0 de las cadenas activas con doble enlace terminal
$F_{\mu,0}$	Flujo molar de alimentación del momento 0,0 de las cadenas inactivas sin doble enlace terminal
$F_{\mu^{=}0,0}$	Flujo molar de alimentación del momento 0,0 de las cadenas inactivas con doble enlace terminal
$F_{\mu 1,0}$	Flujo molar de alimentación del momento 1,0 de las cadenas inactivas sin doble enlace terminal
$F_{\mu^{=}1,0}$	Flujo molar de alimentación del momento 1,0 de las cadenas inactivas con doble enlace terminal
$F_{\mu 2,0}$	Flujo molar de alimentación del momento 2,0 de las cadenas inactivas sin doble enlace terminal
$F_{\mu^{=}2,0}$	Flujo molar de alimentación del momento 2,0 de las cadenas inactivas con doble enlace terminal
R_P	Velocidad de polimerización
$R_{\lambda^{=}0,0}$	Velocidad de reacción del momento 0,0 de las cadenas activas con doble enlace terminal
$R_{\lambda 1,0}$	Velocidad de reacción del momento 1,0 de las cadenas activas sin doble enlace terminal
$R_{\lambda^{=}1,0}$	Velocidad de reacción del momento 1,0 de las cadenas activas con doble enlace terminal
$R_{\lambda 2,0}$	Velocidad de reacción del momento 2,0 de las cadenas activas sin doble enlace terminal

$R_{\lambda^{=}2,0}$	Velocidad de reacción del momento 2,0 de las cadenas activas con doble enlace terminal
$R_{\mu,0}$	Velocidad de reacción del momento 0,0 de las cadenas inactivas sin doble enlace terminal
$R_{\mu^{=}0,0}$	Velocidad de reacción del momento 0,0 de las cadenas inactivas con doble enlace terminal
$R_{\mu1,0}$	Velocidad de reacción del momento 1,0 de las cadenas inactivas sin doble enlace terminal
$R_{\mu^{=}1,0}$	Velocidad de reacción del momento del momento 1,0 de las cadenas inactivas con doble enlace terminal
$R_{\mu2,0}$	Velocidad de reacción del momento 2,0 de las cadenas inactivas sin doble enlace terminal
$R_{\mu^{=}2,0}$	Velocidad de reacción del momento del momento 2,0 de las cadenas inactivas con doble enlace terminal
R_{AT1}	Velocidad de reacción del agente de transferencia 1
R_{AT2}	Velocidad de reacción del agente de transferencia 2
$R_{Mdescomp}$	Velocidad de descomposición del monómero
k_d	Coeficiente cinético de descomposición del iniciador
k_i	Coeficiente cinético de iniciación
k_{ti}	Coeficiente cinético de recombinación entre los fragmentos de iniciadores
k_{ti0}	Coeficiente cinético químico de recombinación entre los fragmentos de iniciador
k_{dd}	Coeficiente cinético de la difusión de los fragmentos de iniciador
k_p	Coeficiente cinético de propagación
k_p^*	Coeficiente de propagación con el doble enlace terminal
k_{p0}	Coeficiente de propagación químico
k_{pd}	Coeficiente cinético de propagación difusivo
k_{tdes}	Coeficiente cinético de terminación por desproporción
k_{t0}	Coeficiente cinético de terminación químico
k_{td}	Coeficiente cinético de terminación difusivo
k_t	Coeficiente de terminación global
k_{tcomb}	Coeficiente cinético de terminación por combinación
k_{trm}	Coeficiente cinético de transferencia al monómero
k_{trm0}	Coeficiente cinético químico de transferencia al monómero
k_{trmd}	Coeficiente cinético difusivo de transferencia al monómero
k_{trAT}	Coeficiente cinético de transferencia al agente
k_{trAT1}	Coeficiente cinético de transferencia al agente 1
k_{trAT2}	Coeficiente cinético de transferencia al agente 2
k_{trp}	Coeficiente cinético de transferencia al polímero
k_β	Coeficiente cinético de reacción de ruptura
k_0	Coeficiente cinético
k_{md}	Coeficiente de descomposición del etileno
k_{pd1}	Coeficiente de descomposición del etileno
k_{pd2}	Coeficiente de descomposición del etileno

$\langle t_{TD} \rangle$	Tiempo promedio que tarda un radical polimérico corto en recorrer una distancia objetivo
t_p	Tiempo característico de propagación
t_{PD}	Tiempo característico que le toma a una molécula de monómero alcanzar a una cadena en crecimiento
t_{dd}	Tiempo característico en que los fragmentos de iniciador escapan de sus cajas
δ_r	Distancia característica entre radicales poliméricos
γ_{kt}	Probabilidad total de colisión exitosa entre radicales poliméricos
γ_{kt}'	Probabilidad de que un radical corto colisione con un radical largo
γ_{kp}	Probabilidad de que ocurra la propagación con una molécula en crecimiento
γ_d	Probabilidad de que un fragmento de iniciador reacciones con un monómero y ocurra la iniciación
ϕ_m	Fracción volumen de monómero
r_e	Radio de la esfera imaginaria correspondiente a la distancia entre radicales
r_{segm}	Radio de alcance por difusión segmental
U_{segm}	Unidades involucradas en la movilidad segmental de un radical largo
K_{segm}	Constante de proporcionalidad en el cálculo de U_{segm}
u'	Coeficiente exponencial de la ecuación de U_{segm}
U_{res}	Movilidad residual segmental
p	Probabilidad de que las moléculas se encuentren orientadas correctamente para que ocurra la reacción entre dos radicales poliméricos
v_r	Volumen total asociado a la reacción de terminación
$v_{r'}$	Volumen asociado a un radical polimérico
$v_{p'}$	Volumen característico de la reacción de propagación
v_d	Volumen asociado a la reacción de recombinación entre radicales
N_d	Número de posiciones en que pueden localizarse dos radicales poliméricos
l	distancia recorrida por un radical corto en cada paso de propagación

Referencias bibliográficas

Achilias, D. S. (**2007**), *Macromolecular theory and simulations*, *16*, 319.

Achilias, D., y Kiparissides, C., (**1988**), *Journal of applied polymer science*, *35*, 1303.

Achilias, D. S., y Kiparissides, C., (**1992**).. *Macromolecules*, *25*, 3739.

Achilias, D. S., y Verros, G. D., (**2010**), *Journal of applied polymer science*, *116*, 1842.

Albert, J., y Luft, G., (**1999**), *AIChE journal*, *45*, 2214.

Anseth, K. S, Wang, C. M., y Bowman, C. N., (**1994**), *Polymers*, *35*, 3243.

Arcos-Casarrubias, J. A., y Olayo, R., (**2003**), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *41*, 1605.

Arcos-Casarrubias, J. A., Olayo, R., y Bernechea, J. N., (**2005**), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *43*, 178.

Armitage, P. D., Hill, S., Johnson, A. F., Mykytiuk, J., y Turner, J. M. C., (**1988**), *Polymer*, *29*, 2221.

Baker, E. S., Brown, D. R., y Jonas, J., (**1984**), *The Journal of Physical Chemistry*, *88*, 5425.

Balke, S. T., y Hamielec, A. E., (**1973**), *Journal of Applied Polymer Science*, *17*, 905.

Ballard, M. J., Napper, D. H., Gilbert, R. G., y Sangster, D. F., (**1986**), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *24*, 1027.

Barner-Kowollik, C., y Russell, G. T., (**2009**), *Progress in Polymer Science*, *34*, 1211.

Kattner, H., y Buback, M., (**2015**), *Macromolecules*, *48*, 309.

Bamford, C. H., Dyson, R. W., y Eastmond, G. C., (**1969**), *Polymer*, *10*, 885.

Bamford, C. H., y Jenkins, A. D. (**1955**), *Nature, 176*, 78.

Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Abe, A., y Bloch, D. R., (**1989**), en "*Polymer handbook* (Vol. 7)". New York, Wiley.

Benson, S. W., y North, A. M., (**1959**), *Journal of the American Chemical Society*, *81*, 1339.

Benson, S. W., y North, A. M. (**1962**), *Journal of the American Chemical Society*, *84*, 935.

Bokis, C. P., Ramanathan, S., Franjione, J., Buchelli, A., Call, M. L., y Brown, A. L., (**2002**), *Industrial y engineering chemistry research*, *41*, 1017.

Buback, M., Huckestein, B., Kuchta, F. D., Russell, G. T., y Schmid, E., (**1994**), *Macromolecular Chemistry and Physics*, *195*, 2117.

Buback, M., Schroeder, H., y Kattner, H., (**2016**), *Macromolecules*, *49*, 3193.

Cardenas, J. N., y O'Driscoll., K. F., (**1976**), *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, *14*, 883.

Chan, W.M. ,Gloor, P. E., y Hamielec, A. E., *AIChE J*. (**1993**), *39*, 111.

Chatterjee, A., Park, W. S., y Graessley, W. W. (**1977**), *Chemical Engineering Science*, *32*, 167.

Chiu, W. Y., Carratt, G. M., y Soong, D. S., (**1983**), *Macromolecules*, *16*, 348.

De Gennes, P. G., (**1971**), *Journal of chemical physics*, *55*, 572.

De Gennes, P. G., (**1976**), *Macromolecules*, *9*, 587.

De Gennes, P. G., (**1979**), en "*Scaling concepts in polymer physics"*. Cornell university press.

Derboven, P., D'hooge, D. R., Reyniers, M. F., Marin, G. B., y Barner-Kowollik, C., (**2015**), *Macromolecules*,*48*, 492.

Dionisio, J., Mahabadi, H. K., O'Driscoll, K. F., Abuin, E., y Lissi, E. A., (**1979**), *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, *17*, 1891.

Dionisio, J. M., y O'Driscoll, K. F. (**1980**), *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, *18*, 241.

Doi, M., (**1997**), en "*Introduction to Polymer Physics"*, Clarendon Press,New York.

Duda, J. L., Vrentas, J. S., Ju, S. T., y Liu, H. T.,(**1982**), AIChE J., *28*, 279.

Ebdon, J. R., y Hunt, B. J., (**1973**), *Analytical Chemistry*, *45*, 804.

Einstein, A., (**1956**), *Investigations on the Theory of the Brownian Movemen*t. Courier Corporation.

Faldi, A., Tirrell, M., y Lodge, T. P., (**1994**), *Macromolecules*, *27*, 4176.

Fick, A., (**1855**), *Poggendorff's Ann. Phys. Chem*, *94*, 59.

Friedman, B., y O'Shaughnessy, B., (**1993**), *Macromolecules*, *26*, 5726.

Fujita, H., Kishimoto, A., y Matsumoto, K., (**1960**), *Trans. Faraday soc.* , *56*, 424.

Garg, D. K., Serra, C. A., Hoarau, Y., Parida, D., Bouquey, M., y Muller, R., (**2014**), *Macromolecules*, *47*, 7370.

Gas Encyclopedia, *http://encyclopedia.air liquide.com/Encyclopedia.asp?GasID=29* [Consultado en **2016**].

Gilbert, R. G., (**1995**) en *"Emulsión Polimerization"*, Academic Press, San Diego.

Griffiths, M. C., Strauch, J., Monteiro, M. J., y Gilbert, R. G. (**1998**), *Macromolecules*, *31*, 7835.

Ham, J.Y., y Rhee, H.K.,(**1996**), *Journal of Process Control***,** *6*, 241.

Hiemenz, P.C., y Rajagopalan, R., (**1997**) en *"Principles of Colloid and Surface Chemistry", CRC press.* New York

Hoffman, W. J., Bonner, D. C., y Gardner, G. M., (**1974**), en *AIChE Meeting.*

Hoppe, S., y Renken, A., (**1998**), *Polymer Reaction Engineering*, *6*, 1.

Hutchinson, R. A., Aronson, M. T., y Richards, J. R., (**1993**), *Macromolecules, 26*, 6410.

Hutchinson, R. A., Paquet Jr., D. A., y McMinn, J. H., (**1995**), *Macromolecules, 28*, 5655.

Iedema, P, D., Wulkow, M., y Hoefsloot, H.C., (**2000**)*, Macromolecules*, 33, 7173.

Kargin, V. A., y Kabanov, V. A. (**1964**), *Zh Vses Khim Ob*, *9*, 602.

Karlsson, O, J., Stubbs, J. M., Karlsson, L. E., y Sundberg, D. C., (**2001**), *Polymer*, 42, 4915.

Kehinde A. J., Usman M. A., Edoga M. O., y Owolabi R. U., (**2012**), *American Journal of Polymer Science*, 2, 91.

Kiparissides, C., Verros, G., y Macgregor, J. F., (**1993**). *Journal of Macromolecular Science*, Part C: Polymer Reviews, 33, 437.

Krallis, A., y Kiparissides, C., (**2007**), *Chemical Engineering Science, 62*, 5304.

Lee, H. J., Yeo, Y. K., y Changn, J. Y., *Korean Journal of Chemical Engineering*, (**2000**), 17,229.

Litvinenko, G. I., y Kaminsky, V. A., (**1994**), *Progress in reaction kinetics*, *19*, 139.

Malavašić, T., Osredkar, U., Anžur, I., y Vizovišek, I.,(**1986**), *J. Macromol. Sci. Chem. A, 23* ,853.

Mark, J. E., (**2009**), en "*Polymer data handbook"*. Oxford university press.

Marten, F.L., y Hamielec, A.E., (**1979**), *ACS Symp. Ser*., *104*, 43.

Marten, F. L., y Hamielec, A. E., (**1982**), *Journal of Applied Polymer Science,27*, 489.

Matheson, M. S., Auer, E. E., Bevilacqua, E. B.; Hart, E. J., (**1951**) *J. Am. Chem. Soc. 73*, 5395.

Matyjaszewski, K., y Davis, T. P., (**2002**), en "*Handbook of radical polymerization"*. New York: Wiley-Interscience.

Michels, A., Geldermans, M., y De Groot, S. R.,(**1946**), *Physica*, *12*,105.

Moad, G., y Solomon, D. H. (**2006**), en "*The chemistry of radical polymerization, second fully revised edition"*. Elsevier Science Amsterdam ; Boston.

Nishimura, N.J.,(**1996**), *J. Macromol. Chem*, *2*, 259.

Nising, A.P.;(2006); *Tesis de doctorado*. La Faculté Sciences De Base Groupe Des Procédés Macromoléculaires.

Norrish, R. G. W., y Smith, R. R., (**1942**). *Nature*, *150*, 336.

North, A.M., (**1964**), *The collision theory of chemical reactions in liquids*, J. Wiley y Sons, New York.

North, A. M., y Reed, G. A., (**1961**), Trans. Faraday Soc., *57*, 859.

North, A. M., y Reed, G. A.,(**1963**), *J.* Polym. Sci., Part A, *1*, 1311.

Odian, G., (**2004**), en "*Principles of polymerization"*, 4th edición, John Wiley y Sons, Hoboken

O'Neil, G. A., Wisnudel, M. B., y Torkelson, J. M., (**1996**), *Macromolecules*, *29*, 7477.

O'Shaughnessy, B., y Yu, J., (**1998**),*Macromolecules*, *31*, 5240.

PEMEX petroquímica http://ww.ptq.pemex.com.mx/productosyservicios /productos /Polimeros /Paginas/PEBD. aspx [Consultado en **2016**].

Pladis, P., y Kiparissides, C., (**1998**), *Chemical Engineering Science*, *53*, 3315.

Pladis, P., y Kiparissides, C., (**1999**), *Journal of applied polymer science*, *73*, 2327.

Radičevič, R.Ž.; Stoiljkovič, D. M.; Budinski-Simendič, J., (**2000**); *J. of Thermal Analysis and Calorimetry, 62*, 237.

Ratkiewicz, A., y Truong, T. N., (**2012**), *The Journal of Physical Chemistry A*,*116*, 6643.

Rehage, G.; Ernst, O., y Fuhrmann, J.,(**1970**), Discuss. Faraday Soc., *49*, 208.

Reid, R. C., y Sherwood, T. K.,(**1958**), en "*Properties of Gases and Liquids: Their Estimation and Correlation";* McGraw-Hill: New York.

Russell, G. T., Napper, D. H., y Gilbert, R. G., (**1988**), *21*, 2141.

Rivero, P., (**2005**), *Journal of Polymer Research*, *11*, 309.

Sack-Kouloumbris, R., y Meyerhoff, G., (**1989**), *Die Makromolekulare Chemie*, *190*, 1133.

Saldívar-Guerra, E., Infante-Martínez, R., Vivaldo-Lima, E., y Flores-Tlacuahuac, A. (**2010**), *Macromolecular Theory and Simulations, 19*, 151.

Saldívar-Guerra, E., Ordaz-Quintero, A., Infante-Martínez, R., Herrera-Ordóñez, J., Villarreal-Cárdenas, L., Ramírez-Wong, D., y Miramontes-Vidal, L., (**2015**), *Macromolecular Reaction Engineering, 10*, 123.

Saldivar-Guerra, E., y Vivaldo-Lima, E., (**2013**), en "*Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing"*. John Wiley & Sons.

Schulz, G. V., y Harborth, G., (**1947**), *Makromol. Chem*., *1*, 106.

Schulz, G. V. Z., (**1956**), Phys. Chem. B , *8*, 290.

Smoluchowski, A von., (**1906**) , *Ann. Phys*, *326*, 756.

Soh, S. K., y Sundberg, D. C. (1982), *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*,*20*, 1299.

Tefera, N., Weickert, G., Bloodworth, R.,(**1994**), J. Schweer, *Macromolecular Chemistry and Physics* ,*195*,3067.

Tefera, N., Weickert, G., y Westerterp, K. R., (**1997**), *Journal of Applied Polymer Science*,*63*, 1663.

Tirrell, M., (**1984**), *Rubber chemistry and technology*, *57*, 523.

Tobolski, A. V., Rogers, C. E., Brickman, R.D.,(**1960**) *Journal of the American Chemical Society*, *82*, 1277.

Tulig, T. J., y Tirrell, M., (**1981**), *Macromolecules*, *14*, 1501.

Tulig, T. J., y Tirrell, M., (**1982**), *Macromolecules*, *15*, 459.

Trommsdorff, V. E. KHohle, H., y Lagally, P.,(**1948**), *Makromol. Chem*., *1*, 169.

Vaughan, M. F.,(**1952**), Trans. Faraday Soc., *48*, 576.

Van Herk, A. M., (**2000**), *Macromolecular theory and simulations*, *9*, 433.

Verros, G. D., y Achilias, D. S., (**2009**), *Journal of Applied Polymer Science*, *111*, 2171.

Verros, G. D., y Achilias, D. S., (**2016**), *The Canadian Journal of Chemical Engineering, doi:* 10.1002/cjce, 22539.

Verros, G. D., Latsos, T., y Achilias, D. S., (**2005**), *Polymer*, *46*, 539.

Vivaldo-Lima, E., Hamielec, A. E., y Wood, P. E., (**1994**), *Polymer reaction engineering*, *2*, 17.

Vrentas, J. S., Duda, J. L., y Ling, H. C., (**1984**), *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, *22*, 459.

Watanabe, H., Kurihara, K., y M. Takehisa., (**1972**), *Proc. Pacific Chemical Engineering Congress (PACHEC),* AIChE, New York.

Wells, G. J., y Ray, W. H., (**2005**), *AIChE journal*, *51*, 3205.

Wisniak, J., y Polishuk, A., (**1999**).*Fluid Phase Equilibria*, *164*, 61.

Yin-Ning, Z., y Zheng-Hong, L., (**2016**), *Macromolecular Reaction Engineering*, *DOI: 10.1002 /mren. 201500080.*

Yoon, J.S., Kim, K.L., y Lee, K.H. Maing S.-J., (**1992**) *Eur. Polym. J*, *7*, 713.

Zhang, S. X., Read, N. K., y Ray, W. H., (**1996**), *AIChE journal*, *42*, 2911.

Zhu, S., y Hamielec, A. E., (**1989**), *Macromolecules*, *22*, 3093.