

Saltillo, Coahuila a 6 de diciembre de 2024

Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado

PRESENTE

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por ANDRÉS UBALDO ALARCÓN titulado "Modelado cinético de la CCTP del β -mirceno y estudio reocinético mediante acoplamiento al modelo cinético" el cual fue presentado el día 2 de diciembre de 2024, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente.

SINODALES



Dr. Enrique Saldivar Guerra
Presidente



Dr. Héctor Ricardo López González
Secretario



Dr. Saúl Sánchez Valdes
Primer Vocal

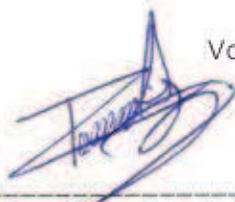


Dra. Lorena Farias Cerda
Segundo Vocal

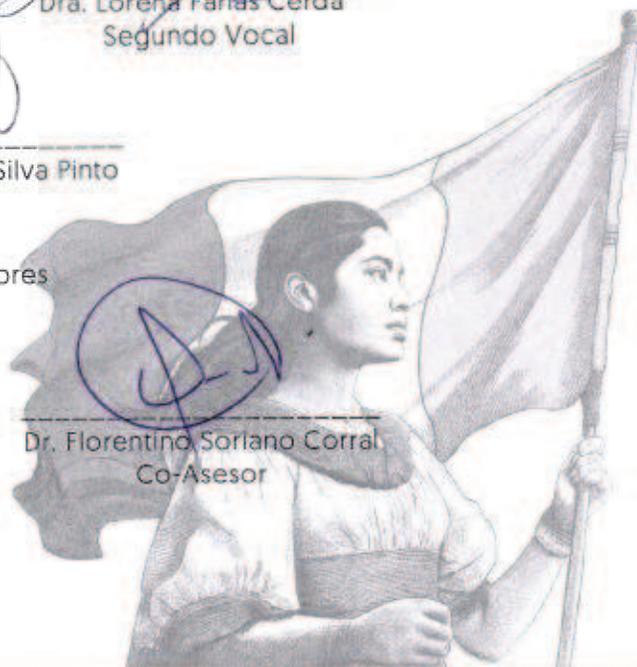


Dr. Jose Carlos Costa da Silva Pinto
Tercer Vocal

Vo. Bo. de los Asesores



Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez
Asesor



Dr. Florentino Soriano Corral
Co-Asesor

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ANDRÉS UBALDO ÁLARCON FIRMA _____

TITULO: Modelado cinético de la CCTP del β -mirceno y estudio reocinético mediante acoplamiento al modelo cinético.

ASESORES: Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez FIRMA 

Dr. Florentino Soriano Corral

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 02 de diciembre de 2024

Sello de la Institución





Dra. Julieta Torres González
Directora General del CIQA



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

TESIS

**Modelado cinético de la CCTP del β -mirceno y estudio reocinético mediante
acoplamiento al modelo cinético**

Presentada por:

ANDRÉS UBALDO ALARCÓN

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

**Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez
Dr. Florentino Soriano Corral**

Diciembre, 2024

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

TESIS

Modelado cinético de la CCTP del β -mirreno y estudio reocinético mediante acoplamiento al modelo cinético

Presentada por:

ANDRÉS UBALDO ALARCÓN

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez
Dr. Florentino Soriano Corral

SINODALES



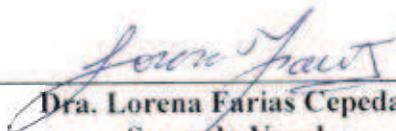
Dr. Enrique Saldivar Guerra
Presidente



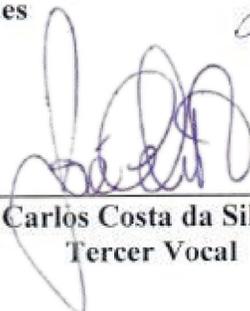
Dr. Héctor Ricardo López González
Secretario



Dr. Saúl Sánchez Valdes
Primer Vocal



Dra. Lorena Farias Cepeda
Segundo Vocal



Jose Carlos Costa da Silva Pinto
Tercer Vocal

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 2 de diciembre de 2024

Andrés U. A.

ANDRÉS UBALDO ALARCÓN

Nombre y Firma

A mis padres

Andrés y Silvia

Quienes siempre me han apoyado. Mi eterno agradecimiento.

Con todo mi amor

A mis hermanas

Silvia y Flora

Por su amistad

Agradecimientos

Agradezco al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) y al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT, anteriormente CONACYT cuando ingresé al posgrado) por el apoyo económico y facilidades brindadas durante mi posgrado, fundamentales para la realización de este trabajo.

La realización de una tesis no resulta del esfuerzo de una persona; requiere la ayuda y apoyo incondicional de muchas personas. Por ello, quiero agradecer a las personas que me apoyaron durante estos años:

Agradezco a mis asesores, el Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez y el Dr. Florentino Soriano Corral por su respaldo y asesoramiento a lo largo del doctorado y la preparación de la tesis. Gracias por su paciencia, apoyo y confianza durante el desarrollo de este trabajo.

Gracias a mis sinodales, al Dr. Enrique Saldívar Guerra, al Dr. Héctor Ricardo López González y al Dr. Saúl Sánchez Valdés, por sus valiosas observaciones, consejos y sugerencias durante los avances, el seminario y el examen final. También agradezco a la Dra. Lorena Farías Cepeda y al Dr. José Carlos Costa da Silva Pinto por sus consejos, aportaciones y sugerencias en el seminario y el examen final. Gracias a todos por enriquecer este proyecto con sus valiosas contribuciones.

Expreso mi agradecimiento al Dr. Iván Zapata González por su apoyo y asesoramiento en el apartado del modelamiento de la cinética de polimerización.

Agradezco al Ing. Ricardo Mendoza Carrizales y el Dr. José Alejandro Díaz Elizondo, así como a todos los técnicos de laboratorio de planta piloto 2, por el apoyo en el laboratorio, planta piloto y en el manejo de los equipos y reactivos.

A los Dres. Claude St. Thomas y Dr. Enrique Javier Jiménez por prestarme el reómetro para realizar las mediciones de viscosidad, y al Dr. Cesar Muñoz López por explicarme su manejo.

Asimismo, agradezco a:

A todos los compañeros de laboratorio de planta piloto 2 con quienes tuve la oportunidad de convivir: Richi, Pepe, Arnulfo, Choche, Ilse, Tere, Cesar y a Manu, quien nos visitaba muy seguido. Un agradecimiento a Isaura Felix (doña Isa), Roberto Yañez (Bobe) y Jorge Robles por su apoyo y amistad.

A la Lic. Nancy Guadalupe Espinosa Pinales por todo su apoyo en los trámites administrativos durante todo el doctorado, y a la M.C. Aída Esmeralda García Valdez y a la M.C. Gladys de los Santos Villarreal por el seguimiento del proceso de finalización del examen de grado.

A mis padres por su apoyo y paciencia durante estos años, a pesar de las circunstancias adversas que han atravesado. A mis hermanas por su amistad y reírse de mis malos chistes.

A la maestra de química en el C.B.Ta. No 36, la Q.F.B Gricelda Vega Platas y al profesor de cinética química en el ITVER, el M.C. Emilio Márquez Paz. Los buenos maestros no solo enseñan, sino que despiertan en sus estudiantes la curiosidad por aprender, y jamás se olvidan.

A mi tío Martin, que en paz descanse.

Muchas gracias a todas las personas que estuvieron apoyándome ya sea directa o indirectamente durante estos años. Sin su apoyo no hubiera sido posible finalizar esta etapa.

“Una vez que dejamos de aprender, comenzamos a morir”

- **Albert Einstein**

“Las ciencias no tratan de explicar, ni tan siquiera tratan de interpretar, sino que su propósito principal es el de hacer modelos. Por modelo se entiende una construcción matemática que, con la adición de ciertas interpretaciones verbales, describe fenómenos observados. La única justificación de tal construcción matemática es precisamente que se espera que funcione, es decir, que funcione correctamente para describir fenómenos. Además, debe ser lo más simple posible en relación con lo que describe.”

- **John Von Neumann**

Índice General

Resumen	1
Capítulo 1. Introducción	3
Capítulo 2. Antecedentes	8
2.1 Catalizadores Ziegler-Natta	8
2.1.1 Descubrimiento	9
2.1.2 Generaciones de Catalizadores Ziegler-Natta	11
2.1.3 Catalizadores de Neodimio y Polimerización de dienos conjugados	15
2.1.4 Catalizadores de Neodimio	16
2.1.5 Múltiples especies activas en catalizadores Ziegler Natta	19
2.1.5.1 Múltiples especies activas en catalizadores de Nd (Neodimio)	19
2.2 Polimerización vía coordinación	23
2.2.1 Mecanismo de Polimerización con catalizadores de neodimio	23
2.2.1.1 Iniciación	24
2.2.1.2 Propagación	25
2.2.1.3 Transferencia de cadena al cocatalizador (irreversible)	26
2.2.1.4 Desactivación (Terminación)	28
2.2.2 Polimerización vía transferencia de cadena coordinativa (CCTP)	29
2.2.2.1 Reacción de transferencia de cadena reversible (CCTP)	29
2.3. Dienos conjugados de origen natural: Terpenos	33
2.3.1 El β-mirceno y polimirceno	34
2.4 Reología	36
2.4.1 Importancia del aumento de viscosidad durante los procesos de polimerización	36
2.4.2 Fluidos y viscosidad: Ley de Newton para la viscosidad	38
2.4.2.1 Ley de Newton y perfil de velocidad entre dos placas	39
2.4.2.2 Generalización de la ley de Newton de la viscosidad a tres dimensiones	40

a) Ley de Newton generalizada en notación vectorial-tensorial	43
b) Ley de Newton generalizada en notación indicial	44
2.4.2.3 Ley de Newton generalizada para un fluido incompresible.....	45
2.4.2.4 Ley de Newton para flujo de Couette en corte simple.....	47
2.4.3 Fluidos no Newtonianos.....	51
2.4.3.1 Viscosidad a corte cero, η_0.....	53
2.4.4 Relación de η_0 con M_w.....	54
2.5 Reocinética.....	58
2.6 Método de Momentos.....	63
2.6.1 Modelamiento de procesos de polimerización.....	63
2.6.2 El método de momentos.....	64
2.6.2.1 Definición matemática de momento.....	64
2.6.2.2 Momentos de la distribución de los pesos moleculares.....	66
2.6.2.3 Determinación de M_n y M_w mediante el método de momentos.....	71
Capítulo 3. Hipótesis.....	74
Capítulo 4. Objetivos.....	75
4.1 Objetivo general.....	75
4.2 Objetivos específicos.....	75
Capítulo 5. Materiales y metodología.....	76
5.1 Reactivos y materiales.....	76
5.2 Sistema catalítico.....	76
5.3 Sistema de polimerización.....	77
5.4 Polimerizaciones.....	77
5.5 Determinación de conversión, peso molecular y viscosidad	78
Capítulo 6. Modelamiento matemático.....	80
6.1 Mecanismo de reacción.....	80
6.1.1 Consideraciones para proponer el mecanismo.....	81
6.1.2 Mecanismo de reacción propuesto	84

6.2. Ecuaciones de balance de población (EBP)	86
6.3 Método de momentos.....	89
6.4. Estrategia de Optimización para la Estimación de Parámetros	93
6.4.1 Estimación de parámetros cinéticos del polímero del Tipo II	94
6.4.2 Estimación de parámetros cinéticos del polímero del Tipo I	95
6.5. Determinación de los parámetros del modelo reocinético	96
6.5.1 Metodología alternativa para la determinación del exponente a	97
6.5.2 Determinación de la constante K_1 y los exponentes a y b	99
6.5.2.1 Determinación de las constantes asumiendo un valor de a	99
6.5.2.2 Determinación de las constantes mediante una regresión lineal múltiple.	100
6.5.2.3 Reparametrización óptima del modelo de función potencia multivariable.....	102
6.5.3 Modelamiento reocinético	103
6.5.4 Consideraciones de la temperatura para las mediciones experimentales de η_0	103
6.6. Aspectos numéricos y equipamiento.....	105
Capítulo 7. Resultados y Discusión	106
7.1 Polimerizaciones.....	106
7.1.1 Selección de la temperatura mínima y máxima de polimerización	107
7.1.2 Reproducibilidad	108
7.1.3 Efecto de la temperatura y concentración de catalizador [Nd] en las polimerizaciones	111
7.2 Cinética de polimerización	112
7.2.1 Efecto de la temperatura	112
7.2.2 Efecto de la reacción de terminación	114
7.2.3 Cinética de la reacción Exp. 5	117
7.3. Pesos moleculares y sus distribuciones	119
7.3.1. Pesos moleculares frente a conversión	119
7.3.2 Distribución de Pesos Moleculares	122

7.3.2.1 Etapa inicial de la polimerización a partir de la DPM	125
a) Explicación del fenómeno en la etapa inicial de polimerización	126
b) Comportamiento después de la etapa inicial..	127
7.4 Modelado y simulaciones	128
7.4.1 Estimación de $[AIRx]_0$	128
7.4.2 Estimación de constantes de velocidad cinética	130
7.4.2.1 Constantes de velocidad cinética estimadas para el CCTP de β - mirceno	130
7.4.2.2 Parámetros de Arrhenius para las especies poliméricas del Tipo II	136
7.4.2.3 Parámetros de Arrhenius para las especies poliméricas del Tipo I	140
7.4.2.4 Ecuación de Arrhenius en el modelo	141
7.4.3 Análisis cinético	143
7.4.3.1 Especies de cadenas poliméricas	143
7.4.3.2 Pesos moleculares y dispersidad	145
7.4.3.3 Análisis de la Iniciación de la polimerización mediante el modelo matemático	145
7.4.3.4 Análisis estequiométrico de la polimerización	146
7.4.4 Efecto de los pasos de reacción	148
7.4.4.1. Efecto de la velocidad de Iniciación	148
7.4.4.2. Efecto de la velocidad de Propagación	149
7.4.4.3. Efecto de la Desactivación de centros activos	152
7.4.4.4. Efecto de la Transferencia Irreversible	153
7.4.4.5. Transferencia Reversible	155
7.4.4.6. Desactivación del polímero	157
7.5 Reocinética de Mirceno	158
7.5.1 Determinación de las constantes K_1 , a , y b mediante una regresión lineal múltiple.....	158

7.5.2 Determinación de las constantes K_1 y b asumiendo un valor de a	160
7.5.3 Discusión del valor obtenido de a . Consideración del rango de transición alrededor de M_c para la determinación precisa de a	164
7.5.3.1 Efecto de la transición gradual entre regímenes (antes y después del M_c).....	165
7.5.3.2 Consideraciones para experimentos futuros para la determinación de a	169
7.5.4 Predicción de η_0 mediante modelo reocinético	170
Capítulo 8. Conclusiones	172
Capítulo 9. Sugerencias de trabajos futuros	174
9.1 Mejoras en la determinación del valor de a	174
9.2 Técnicas de optimización para la determinación de parámetros: reparametrización óptima del modelo de función potencia multivariable.....	174
9.3 Estudios de la etapa inicial de polimerización para verificar causas de la bimodalidad.	175
Capítulo 10. Bibliografía	176
Capítulo 11. Anexos	196
11.1 Reparametrización Óptima del Modelo de Función Potencia Multivariable.....	196
Índice de figuras	204
Índice de tablas	212

Resumen

El interés en la polimerización de monómeros de hidrocarburos naturales del tipo terpeno para la producción de hules de alto rendimiento, ha ido en aumento año tras año. En este trabajo, se presenta la polimerización del monómero β -mirceno en régimen de transferencia de cadena coordinativa (CCTP), utilizando como sistema catalítico versatato de neodimio (NdV_3), como cocatalizador diisobutilaluminio (DIBAH) y como fuente de cloro dimetildiclorosilano (Me_2SiCl_2).

La obtención de una distribución de pesos moleculares (DPM) bimodal a bajas conversiones durante la polimerización, evidenció la presencia de dos poblaciones, sugiriendo que durante el proceso de polimerización se encuentran presentes dos especies catalíticas activas. Posteriormente, en medias y altas conversiones se desarrolla una distribución unimodal. Esto sugiere que un sitio activo se desactiva poco tiempo después de que inicia la polimerización. En base a la información experimental, se propuso un mecanismo de reacción para una polimerización en régimen CCTP que toma en cuenta dos especies catalíticas. Además, se desarrolló un modelo matemático de la cinética de polimerización basado en el método de los momentos para estudiar un conjunto de experimentos seleccionados, cuyas relaciones moleares fueron las siguientes: $[\beta\text{-mirceno}]_0 / [\text{NdV}_3]_0 / [\text{DIBAH}]_0 / [\text{Me}_2\text{SiCl}_2]_0 = 660/1/2/1$, $885/1/2/1$ y $533/1/2/1$. Asimismo, se utilizó el software Matlab® para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias asociadas a los momentos. Para estimar la constante de velocidad cinética de los sistemas, se llevó a cabo una minimización de la suma de errores cuadrados (SSE) entre los valores predichos del modelo y las mediciones experimentales, resultando en un ajuste muy satisfactorio. Se estimaron un conjunto de parámetros de Arrhenius para la relación $[\beta\text{-mirceno}]_0 / [\text{NdV}_3]_0 / [\text{DIBAH}]_0 / [\text{Me}_2\text{SiCl}_2]_0 = 660/1/2/1$ en un rango de temperatura entre 50 a 70 °C. Adicionalmente, se evaluó la viscosidad a corte cero, η_0 , a diferentes tiempos de polimerización, y se relacionó con la conversión y el peso molecular promedio en peso (M_w), mediante un modelo reocinético. Finalmente, el modelo de la cinética de polimerización se acopló con el modelo reocinético.

En este trabajo se integraron un modelo reocinético y un modelo cinético para describir la viscosidad η_0 en función del peso molecular promedio M_w y la conversión (X), modelando M_w y X a partir de la cinética de polimerización, constantes de reacción, concentraciones iniciales y tiempo de reacción. Se evaluó si el modelo cinético al combinarse con el reocinético puede predecir adecuadamente η_0 a partir de los parámetros cinéticos y el tiempo de polimerización. En este sentido, la combinación de ambos modelos permitió describir y predecir η_0 adecuadamente. Si bien ambos modelos cumplieron su objetivo, se identificaron áreas de mejora en la optimización y ajuste de parámetros, así como la extensión y algunas mejoras en la parte experimental.

A pesar de las áreas de mejora identificadas, el modelo de cinética de polimerización permitió describir efectivamente el comportamiento de la cinética de polimerización y los pesos moleculares promedio. Además, al integrarlo con el modelo reocinético, ambos modelos combinados lograron el objetivo de describir y predecir η_0 adecuadamente a partir de los parámetros cinéticos y el tiempo de polimerización. Por tanto, se consideró suficiente para esta investigación desarrollar modelos y parámetros que describieran con precisión los datos experimentales.

Capítulo 1. Introducción

La cinética de las reacciones de polimerización en cadena es inherentemente compleja, debido a la interacción entre los diversos pasos o eventos elementales de reacción (iniciación, propagación, transferencia de cadena, etc.) que ocurren durante el proceso de polimerización. No obstante, comprender la cinética de la polimerización y establecer un modelo cinético apropiado resulta fundamental para el diseño, la operación y el control de reactores de polimerización [1]. A pesar de la complejidad de tales procesos de polimerización, a menudo suelen ser considerados procesos deterministas, al menos en el sentido macroscópico. En este sentido, un proceso determinista es aquel cuyo resultado está completamente establecido por las condiciones iniciales del sistema y por las leyes o reglas que rigen su evolución [2]. Estas reglas siguen patrones predecibles y no están influenciadas por eventos aleatorios significativos. Por ende, conocer y comprender los pasos elementales de reacción involucrados en estos procesos permite el desarrollo de modelos matemáticos (deterministas) para la cinética de polimerización. Esto implica que, conociendo las condiciones iniciales, como la composición de los monómeros, la concentración de iniciadores y otros parámetros relevantes, y utilizando el modelo de la cinética adecuado, se puede predecir el desarrollo del proceso de polimerización y las características del polímero obtenido. Los modelos matemáticos para la cinética de polimerización juegan un papel fundamental para entender los mecanismos implicados en el proceso de polimerización, al ser una manera de sistematizar el conocimiento existente sobre el mecanismo de reacción y de dilucidar lo que aún no se conoce de él [1]. Estos modelos no solo aportan una comprensión más clara del proceso de reacción, sino que también permiten prever el desarrollo de los procesos de polimerización, así como predecir y controlar la velocidad de reacción y el peso molecular del polímero.

Es importante señalar que el modelado de las reacciones de polimerización difiere en algunos aspectos del modelado de las reacciones de moléculas pequeñas, ya que estos procesos químicos presentan características distintas. En las reacciones de polimerización, por ejemplo, el producto resultante (las moléculas de polímero) no posee un peso molecular único; en su lugar, exhibe una distribución de pesos moleculares (DPM), es decir, hay moléculas de polímero con diferentes pesos moleculares (y longitudes de cadena). La diferencia en el peso y longitud de la cadena se origina porque en algunas cadenas poliméricas se incorporan más unidades monoméricas que en otras cadenas. Durante el proceso de polimerización, además de generarse cadenas de diferentes longitudes, también se producen cadenas con distintos niveles de reactividad. Estas incluyen cadenas poliméricas crecientes, activas o vivas (cadenas reactivas donde el monómero continúa incorporándose), así como cadenas inactivas o muertas (cadenas que han perdido la capacidad de crecer durante el proceso de polimerización). En algunos casos, también pueden

formarse cadenas latentes o durmientes, las cuales pueden considerarse cadenas temporalmente inactivas.

Para el desarrollo matemático del modelo de la cinética de polimerización, es necesario aplicar la ley de acción de masas para obtener la velocidad con que se generan o consumen los reactivos (monómeros, iniciadores o sitios activos, agentes de transferencia de cadena) o productos (cadenas poliméricas). Posteriormente, se deben realizar los balances de masa para todos los tipos de cadenas poliméricas (cadenas vivas, cadenas muertas, y cadenas durmientes), considerando todas las posibles longitudes de cadena. Estas ecuaciones de balance, pueden resolverse simultáneamente para obtener la distribución completa del peso molecular. No obstante, teóricamente esto requiere resolver al mismo tiempo un número infinito de ecuaciones, lo cual implica un gran costo computacional [3, 4]. Un método que ofrece simplicidad computacional, es el método de momentos [4, 5, 6, 7, 8]. Este método es una herramienta útil y poderosa, que simplifica un número teóricamente infinito de ecuaciones en un conjunto de ecuaciones mucho más pequeño y manejable. Aplicando el método de los momentos y a partir del cálculo de la longitud promedio de cadena, se pueden obtener los pesos moleculares promedios y la dispersidad, para lo cual se requieren únicamente los primeros tres momentos de las ecuaciones de balance de población de las cadenas poliméricas. Si bien es cierto que el método de momentos no permite describir la distribución completa, es muy útil para modelar la cinética de polimerización en casos donde solo se requiere la información de los pesos moleculares promedios.

Un modelo matemático no solo permite predecir el comportamiento del proceso de polimerización y las propiedades finales del polímero, una vez que se establecen las condiciones iniciales, en su lugar también permite determinar las condiciones iniciales a partir de los valores deseados en las propiedades finales del polímero, como pueden ser los pesos moleculares promedio. Los valores de las condiciones iniciales se pueden obtener realizando simulaciones a prueba y error, variando secuencialmente los valores de las condiciones iniciales hasta encontrar la combinación de valores iniciales que logren una concordancia satisfactoria entre las propiedades finales predichas por el modelo y las propiedades reales del polímero. Sin embargo, es importante destacar que el procedimiento en este enfoque puede resultar poco práctico. Un enfoque más práctico es realizar el modelamiento de un problema inverso, donde se parte de los resultados del sistema para obtener las condiciones iniciales [9, 10, 11]. Este enfoque implica el uso de técnicas sofisticadas de optimización y usualmente también el uso de técnicas de computación suave como redes neuronales [9-12] para encontrar las condiciones iniciales que maximizan la similitud entre los resultados del modelo y los datos experimentales. Ya sea que se tengan establecidas las condiciones iniciales de la polimerización o se disponga de las propiedades finales del polímero, se requiere del modelo matemático de la cinética de polimerización. El modelo de la cinética también se puede combinar con técnicas de dinámica de fluidos computacional para detallar la hidrodinámica del reactor durante la polimerización [13-18]. Otro aspecto en el cual es útil desarrollar el modelo cinético es la optimización del uso de la energía y el control de la temperatura

durante la operación de un determinado reactor, por ejemplo, el de un tanque agitado continuo (CSTR por sus siglas en inglés de continuous stirred tank reactor). El modelamiento de la cinética de polimerización permite determinar detalladamente la velocidad de reacción la cual debe de ser consistente para realizar la solución simultánea de las ecuaciones de diseño de reactores (balance de materia) y el balance de energía del reactor [19, 20]. Al resolver simultáneamente el balance de materia y el balance de energía, se identifican los múltiples estados estacionarios (Figura 1), lo que permite explorar las diferentes condiciones de operación que pueden conducir a un rendimiento óptimo del proceso [19, 20, 21]. Todos estos ejemplos ilustran la utilidad e importancia del desarrollo de modelos de la cinética de polimerización.

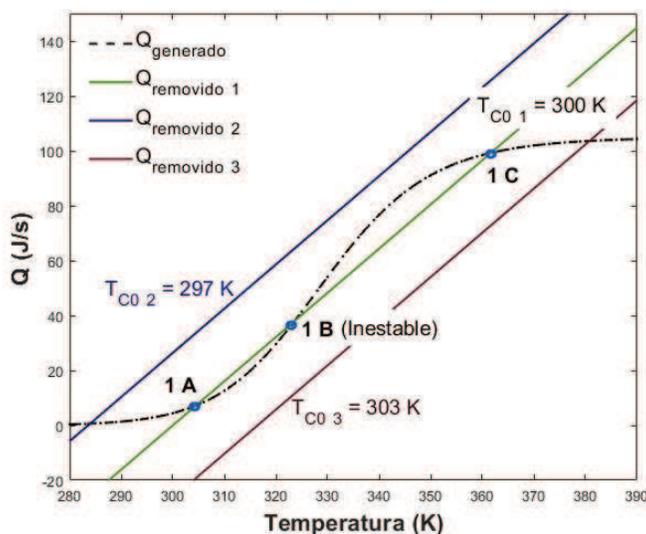


Figura 1. Tres posibles estados estacionarios en un CSTR.

Para desarrollar un modelo matemático antes se deben conocer los pasos elementales de reacción que ocurren durante el proceso de polimerización y desarrollar un esquema o mecanismo cinético. Para la mayoría de procesos de polimerización existen mecanismos cinéticos descritos en la literatura. Por ejemplo, en el caso de polimerizaciones por radicales libres (convencionales) el esquema cinético generalmente considera los siguientes pasos elementales: Iniciación, propagación, transferencia de cadena al monómero, transferencia de cadena al polímero, transferencia de cadena al solvente (si la reacción se realiza en solución), transferencia al agente modificador de peso molecular (si se utiliza agente modificador) y terminación [22, 23]. En el caso de la polimerización por coordinación, el esquema de reacción depende del monómero que se polimeriza y del sistema catalítico que se utiliza para llevar a cabo la polimerización [24, 25]. En base a la literatura, se puede considerar que el esquema cinético de la homopolimerización vía coordinación del 1,3-butadieno, mediante sistemas catalíticos de Ziegler-Natta basados en sales de neodimio (previamente activados), comprende los siguientes pasos elementales de reacción:

iniciación, propagación, transferencia de cadena al monómero, transferencia de cadena al compuesto de alquilaluminio, y desactivación o terminación de cadena [26,27,28]. En algunos trabajos de investigación se mencionan otros pasos elementales de reacción, pero de manera general la mayoría coinciden en los pasos antes mencionados [29, 30, 31, 32, 33]. En caso de tener interés en modelar este tipo de reacciones, el esquema cinético se debe corroborar con datos experimentales para verificar si, bajo las condiciones de reacción que son de nuestro interés, los pasos elementales de reacción de este esquema cinético describen adecuadamente el proceso de polimerización, ya que quizás en ciertas condiciones de reacción no se deban considerar algunos pasos elementales de reacción, o por el contrario, se deban considerar otros pasos elementales no incluidos en el esquema. Para validar el esquema cinético se debe desarrollar el modelo matemático de la polimerización y realizar simulaciones, y comparar los datos experimentales con los datos obtenidos mediante el modelo.

Respecto a los sistemas catalíticos de Ziegler-Natta basados en metales de tierras raras para la polimerización de dienos conjugados 1,3, tales como el 1,3-butadieno, el isopreno y ciertos terpenos, se ha observado un creciente interés en ellos, sobretodo por la búsqueda de hules de alto rendimiento [34, 35, 36]. Específicamente, los sistemas catalíticos de Ziegler-Natta basados en sales de neodimio se prefieren para polimerizar dienos conjugados, debido a su alta actividad catalítica y su capacidad para lograr una elevada estereorregulación [26-36]. Los polímeros obtenidos mediante estos tipos de sistemas catalíticos se caracterizan por presentar amplias distribuciones de pesos moleculares, como resultado de la formación de varias especies catalíticas con diferentes actividades, y también debido a la irreversibilidad de las reacciones de transferencia de cadena durante la polimerización. Sin embargo, al alterar algunas condiciones de reacción de polimerización, especialmente las relaciones [catalizador]/[cocatalizador] y [donante de haluro]/[catalizador], ha sido posible cambiar la irreversibilidad de la transferencia de cadena, dando lugar a la polimerización de transferencia de cadena coordinativa (CCTP) [37-48]. Este mecanismo confiere características de una polimerización muy similar a una viviente, donde el cocatalizador también puede actuar como agente de transferencia de cadena (ATC), exhibiendo tres características principales que definen la CCTP y pueden asociarse con características de polimerizaciones vivientes: i) el peso molecular promedio (M_n) del polímero debe tener una relación lineal con la conversión del polímero, ii) la distribución de peso molecular (DPM) del polímero producido debe ser estrecha, generalmente con dispersidades (\bar{D}) inferiores a 2, y iii) el número de cadenas de polímero producidas por átomo de metal primario único (N_p) debe encontrarse entre 4 y 10. La CCTP de 1,3-butadieno e isopreno se ha llevado a cabo con resultados muy prometedores [37-46]; y también se ha extendido a polimerizaciones de terpenos, tales como el β -mirceno y *trans*- β -farneseno [47, 48]. Cabe hacer mención que los monómeros basados en terpenos para producir hules sintéticos, representan una alternativa sostenible a los monómeros provenientes de fuentes fósiles.

Por su parte, se han realizado extensos análisis cinéticos de la CCTP para olefinas utilizando la modelización matemática como herramienta. A este respecto, se desarrolló un modelo de Cinética Monte Carlo (KMC, por sus siglas en inglés) para la copolimerización de etileno y 1-octano bajo condiciones de CCTP en operación semibatch [49, 50, 51]. La simulación incluye detalles de la microestructura, distribuciones de pesos moleculares y distribuciones de composición del copolímero resultante. Recientemente, se reportó una programación híbrida, que combina la KMC y el modelamiento vía redes neuronales artificiales, con el objeto de aprovechar ambas técnicas de simulación [52], explorándose la relación entre las proporciones de los reactivos, la topología y las características microestructurales relacionadas con las propiedades finales. También se han desarrollado modelos deterministas para estudiar los procesos de CCTP, basándose en el método de momentos [46, 53, 54]. En este sentido, se destaca que el método de los momentos representa una herramienta versátil para desarrollar una comprensión fundamental tanto de esquemas mecanicistas complejos como de nuevas polimerizaciones. Cavalcante de Sá *et al.*, realizaron el modelamiento y la simulación de la polimerización de isopreno en condiciones de CCTP con el sistema catalítico ternario tipo Ziegler-Natta compuesto por versatato de neodimio (NdV_3), hidruro de diisobutilaluminio (DIBAH) y dimetildiclorosilano (Me_2SiCl_2), se estimaron los parámetros de velocidad cinética y se ajustaron a los datos experimentales de la conversión y de los pesos moleculares promedio [46]. Asimismo, Cavalcante de Sá *et al.* reportaron un estudio del modelamiento y simulación de la CCTP para el β -mirceno, considerando un solo sitio activo [46].

En este trabajo de tesis, se presenta la polimerización del β -mirceno en condiciones de CCTP, utilizando NdV_3 , DIBAH, y Me_2SiCl_2 como sistema catalítico. Se exploró una amplia gama de condiciones de reacción y relaciones de reactivos y se analizó su influencia sobre la conversión del monómero, pesos moleculares promedio y otros parámetros obtenidos de la polimerización. Se propone un mecanismo de reacción que toma en cuenta dos especies catalíticas, en base a los hallazgos experimentales, y se desarrolló un modelo cinético basado en el método de momentos. El conjunto de constantes de velocidad cinética se estimó mediante un programa de optimización para minimizar la suma de los cuadrados del error (SSE por sus siglas en inglés) entre los valores predichos por el modelo y las mediciones experimentales. El modelo describe la conversión del monómero, los pesos moleculares promedio para cada tipo de cadena activa, el peso molecular promedio del polímero producido, las dispersidades y el número de cadenas de polímero por átomo de neodimio (N_p). Asimismo, se correlacionó el efecto de la relación molar $[\text{monómero}]_0 / [\text{neodimio}]_0$ y la temperatura de reacción con las propiedades moleculares promedio, y los valores de N_p . Finalmente, se relacionó la viscosidad a corte cero, (η_0), exhibida por el sistema de polimerización con el M_w y la conversión a través de un modelo reocinético. Con esto fue posible vincular el modelo matemático de la cinética de polimerización con el modelo reocinético, y describir así la η_0 a partir de la cinética de polimerización.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Catalizadores Ziegler-Natta

Antes de la invención de los catalizadores Ziegler-Natta, la polimerización de etileno y α -olefinas se realizaba a través de iniciadores generadores de radicales libres, como los peróxidos. Esta técnica de polimerización tiene el inconveniente de requerir altas temperaturas y altas presiones para poder llevarse a cabo [55]. Durante el proceso de polimerización por radicales libres, se forman radicales alílicos no deseados, debido a reacciones de transferencia de cadena intramoleculares e intermoleculares, lo que conduce a la formación de polímeros ramificados (Figura 2) con distribuciones de pesos moleculares muy amplias, [56]; aunado a lo anterior, tampoco provee control sobre la estereoquímica.

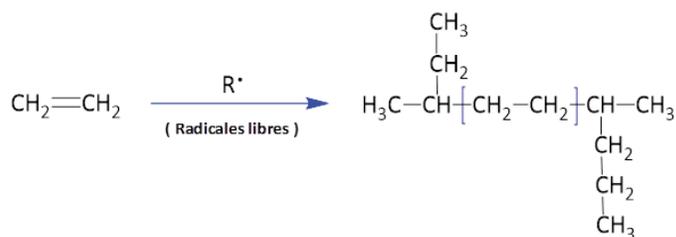


Figura 2. Polietileno ramificado obtenido por polimerización vía radicales libres

La producción de polietileno mediante procesos a bajas presiones y bajas temperaturas fue posible gracias al surgimiento de los catalizadores Ziegler-Natta, que permitieron la obtención de polímeros con cadenas lineales (Ver Figura 3) y estructuras estereorregulares, lo que supuso una revolución en la industria química. Cuando se habla de catalizadores Ziegler-Natta, se hace referencia a una amplia variedad de sistemas catalíticos utilizados para la polimerización vía coordinación. Estos sistemas generalmente consisten en una sal de un metal de transición de los grupos IV al VIII de la tabla periódica, asociada con un compuesto organometálico (alquilos metálicos) o un hidruro de un metal de los grupos I, II o III [57, 58]. El componente más importante del sistema catalítico es la sal del metal de transición, denominada catalizador. Por otro lado, el compuesto de metal de los grupos I-III, conocido como cocatalizador o activador, tiene la función de activar el compuesto de metal de transición mediante la alquilación, generando así las especies activas que pueden iniciar la polimerización. [58]. Sin embargo, no todas las combinaciones de catalizador-cocatalizador son efectivas, y muchas de estas combinaciones son solo activas para ciertos monómeros bajo ciertas condiciones específicas. Aun así, la variedad de catalizadores Ziegler-Natta es enorme y existe una gran cantidad de artículos, libros y patentes sobre ellos, lo que hace de esta clase de catalizador la más versátiles y los más utilizados en la industria.

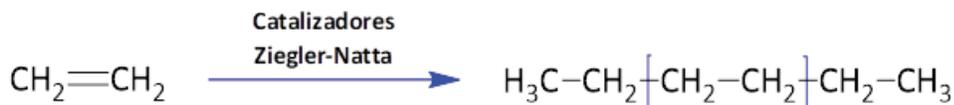


Figura 3. Polietileno lineal obtenido vía catalizadores Ziegler-Natta

2.1.1 Descubrimiento

Los catalizadores Ziegler-Natta fueron descubiertos en el laboratorio de Karl Ziegler, en el instituto Max Planck, en Alemania [56, 59, 60]. En 1953, mientras Ziegler realizaba investigación sobre compuestos de alquiloaluminio como el trietil aluminio (AlEt₃), descubrió que al añadir sales de metales como el titanio o el zirconio (como el TiCl₄) a estos compuestos, se formaban catalizadores de gran actividad, capaces de polimerizar etileno a presiones atmosféricas y a bajas temperaturas (Figura 4), muy inferiores a las requeridas por el proceso de polimerización por radicales libres.

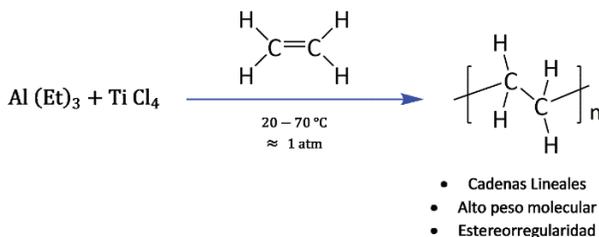


Figura 4. Catalizador de Ziegler

Además de permitir la polimerización del etileno a bajas presiones y temperaturas, el polietileno obtenido con estos catalizadores no se compone de unidades de etileno unidas al azar en un patrón ramificado, como ocurre con el polietileno producido por procesos de radicales libres. En cambio, se caracteriza por cadenas rectas, ordenadas y de gran longitud [55, 56]. Esta disposición ordenada de las cadenas, junto con la ausencia de ramificaciones (ver Figura 5), confiere al polietileno lineal de alto peso molecular una alta densidad y una notable cristalinidad. Por estas razones, el catalizador de Ziegler, basado en tetracloruro de titanio (TiCl₄) y trietilaluminio (AlEt₃), fue el primero en utilizarse a gran escala en la producción industrial de polietileno de alta densidad (HDPE).



Figura 5. Representación de las cadenas de polietileno ordenadas

El catalizador de Ziegler, sin embargo, al polimerizar propileno, producía principalmente polipropileno atáctico. En 1954 Giulio Natta descubrió que, utilizando una sal de un metal de transición con estados de valencia más bajos, como el $TiCl_3$, se puede producir mayor porcentaje de polipropileno isotáctico que la formulación de Ziegler. La contribución más importante de Natta consistió en identificar que la polimerización de alfa-olefinas con catalizadores del tipo Ziegler da lugar a la formación de estructuras estereorregulares (sindiotácticos o isotácticos) dependiendo de la sal (de metal de transición) utilizada para formar el catalizador [55, 56].

Natta separó y caracterizó los tres estereoisómeros de polipropileno: isotáctico, sindiotáctico y atáctico (Figura 6), lo que abrió las puertas a una revolución en las aplicaciones de poliolefinas que todavía se ve en la actualidad. Debido a los importantes descubrimientos hechos por Karl Ziegler y Giulio Natta, en 1963 recibieron el premio Nobel de Química.

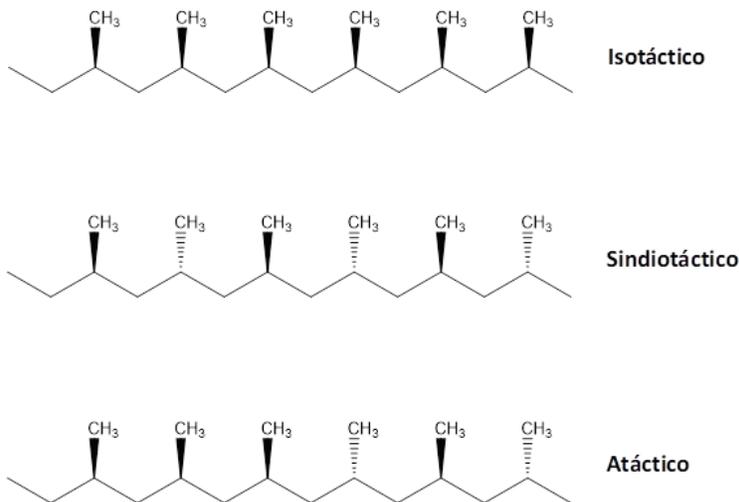


Figura 6. Estereorregularidad de polímeros sintetizados vía catalizadores Ziegler Natta.

2.1.2 Generaciones de Catalizadores Ziegler-Natta

Desde su descubrimiento por Ziegler y Natta, los catalizadores Ziegler-Natta han experimentado modificaciones y mejoras importantes [56, 61]. El catalizador de Ziegler, compuesto por tetracloruro de titanio (TiCl_4) y trietilaluminio (AlEt_3), destacó por su capacidad para polimerizar etileno de manera estereoespecífica. Posteriormente, Natta desarrolló un catalizador sólido basado en tricloruro de titanio (TiCl_3), que se diferencia del de Ziegler al utilizar formas de titanio con un estado de valencia más bajo, lo que permitió la polimerización estereoespecífica del propileno. Estos avances marcaron el inicio de la era de los catalizadores Ziegler-Natta. Los llamados catalizadores de primera generación, desarrollados por Natta, consisten en tricloruro de titanio co-cristalizado con tricloruro de aluminio ($\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$) activado con AlEt_2Cl , los cuales se obtienen mediante la reducción de TiCl_4 con AlEt_2Cl [61, 62, 63, 64].

Sin embargo, su baja actividad y estereoselectividad (isoespecificidad) ocasionaban problemas importantes: el polímero obtenido contenía fracciones con baja isotacticidad y residuos violetas del catalizador, lo que requería procesos adicionales de purificación. Esta limitada actividad catalítica impulsó investigaciones dirigidas a mejorar tanto la actividad como la eficiencia del titanio en el sistema catalítico [62]. La segunda generación de catalizadores Ziegler-Natta fue introducida por Solvay, al modificar la morfología de la especie de TiCl_3 siguiendo un procedimiento de química del estado sólido, lo que resultó en un gran aumento de la actividad catalítica y la estereoselectividad, simplificando el trabajo posterior a la polimerización al evitar residuos excesivos de catalizador y al aumentar la isotacticidad del polímero [61, 62, 63]. El éxito del catalizador de segunda generación se debió a la nueva morfología de las partículas catalíticas, que eran más pequeñas que las de los catalizadores de primera generación. Además, gracias a un pretratamiento para extraer el tricloruro de aluminio (AlCl_3), presentaban una matriz porosa y débilmente unida, lo que aumentó el área superficial y, en consecuencia, también el número de sitios disponibles. Los catalizadores Ziegler-Natta de segunda generación, además de incluir catalizadores de TiCl_3 , incluyeron catalizadores basados en cromo [62, 63, 64, 65].

La mejora en la segunda generación de catalizadores respecto a la primera fue notable, pero el avance alcanzado aún resultó insuficiente para eliminar los procesos de purificación del polímero obtenido. Montedison y Mitsui lograron mejorar la actividad de los catalizadores al descubrir que el cloruro de magnesio (MgCl_2) era un buen soporte catalítico, sin embargo, presentaban baja estereoselectividad [61, 62]. Posteriormente, (Montedison y Mitsui) descubrieron el uso de donantes de Lewis (donadores de electrones) para mejorar la estereoespecificidad de los catalizadores soportados en MgCl_2 , lo que dio paso a los catalizadores de tercera generación. Los primeros donantes utilizados fueron benzoatos, como el etilbenzoato (un éster). Los donantes se clasifican en internos (incluidos en el componente sólido $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$) y externos (añadidos junto con el alquilaluminio (TEA, AlEt_3) para prevenir la degradación de la isoespecificidad durante la polimerización). Los catalizadores de tercera generación se diferencian de los anteriores, además

del uso de cloruro de magnesio (MgCl_2) como soporte catalítico, por la introducción de un donador de electrones interno y uno externo.

En 1977, se desarrolló la cuarta generación de catalizadores Ziegler-Natta con la introducción de una nueva combinación de donantes. Después de la tercera generación de catalizadores, la diferenciación entre las generaciones se basó en el uso de diferentes donantes de electrones. En esta cuarta generación, se utilizó un diéster ftálico como donante interno y alcoxisilano como donantes externos [61, 62]. Estos catalizadores proporcionaron una alta isoespecificidad y actividad catalítica, además de producir polímeros con una morfología más controlada, eliminando así el proceso de extracción de las fracciones no isotácticas del polímero. La combinación de $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{diéster}$ y $\text{AlEt}_3/\text{silano}$ permitió la producción de polipropileno de alta calidad sin las complicaciones presentes en generaciones anteriores. Este avance fue esencial para la producción industrial a gran escala de polipropileno isotáctico.

La quinta generación de catalizadores fue introducida a finales de los 80 y principios de los 90, y utiliza compuestos de dieter 1,3 (dietiléteres) como nuevos donantes internos, en lugar de diesteres, sin la necesidad de agregar un donante externo de electrones. Este tipo de catalizador destaca por su alta actividad catalítica y isoespecificidad. Además, produce polímeros con una distribución de pesos moleculares más estrecha en comparación con los catalizadores de las demás generaciones (M_w/M_n alrededor de 4) [62, 65]. Los catalizadores de sexta generación, por otro lado, utilizan succinato como donante interno.

Como se ha expuesto en párrafos anteriores, los catalizadores Ziegler-Natta han experimentado una evolución a lo largo de varias generaciones. Cada generación presenta mejoras considerables tanto en productividad como en control de estereoregularidad. El uso de donantes de Lewis para mejorar la estereoselectividad de los catalizadores de TiCl_4 soportados en MgCl_2 impulsó el desarrollo de catalizadores Ziegler-Natta con alta actividad catalítica, capaces de producir polímeros con elevada isotacticidad. Esto eventualmente eliminó la necesidad de retirar la fracción de polímero atáctico y los residuos del catalizador. Uno de los principales factores que han impulsado el desarrollo de los catalizadores Ziegler en las últimas décadas ha sido el descubrimiento de donantes, los cuales han permitido la creación de sistemas mejorados con mayor actividad y selectividad. La Tabla 1 ilustra las generaciones de los catalizadores Ziegler-Natta para la producción de polipropileno [61, 62, 65].

Tabla 1. Generaciones de catalizadores Ziegler-Natta [61, 62, 65]

Generación	Composición y estructura	Rendimiento (kg PP/g Cat)	Isotacticidad ^{a)} (% en peso)	Procesos requeridos
1. ^a (1957 - 1970)	3TiCl ₃ AlCl ₃ / AlEt ₂ Cl	0.8 - 1.2	88 - 91	Remoción de catalizador y de polímero atáctico
2. ^a (1970 - 1978)	TiCl ₃ / AlEt ₂ Cl	3 - 5	95	Remoción de catalizador y de polímero atáctico
3. ^a (1978 - 1980)	TiCl ₄ /Ester/ MgCl ₂ + AlEt ₃ /Ester	5 - 15	98	Remoción del polímero atáctico
4. ^a (1980)	TiCl ₄ /Diester/MgCl ₂ + AlEt ₃ / Gránulos de catalizador tridimensional de silano	20 - 60	99	No necesita remoción de catalizador y de atáctico. No requiere extrusión/peletización
	TiCl ₄ /Dieter/MgCl ₂ + AlEt ₃ / Gránulos de catalizador tridimensional	50 - 120	99	No necesita remoción de catalizador y de atáctico. No requiere extrusión/peletización
5. ^a Metalocenos	Circonoceno + MAO	(5 - 9) × 10 ³ (en Zr)	90-99	

^{a)} Porcentajes en peso de polímero insoluble en heptano, lo cual se relaciona con el grado de estereoregularidad

El desarrollo de los sistemas catalíticos Ziegler-Natta impulsó un gran número de investigaciones tanto industriales como académicas enfocadas en explorar otros tipos de complejos metálicos para la polimerización de diferentes monómeros. Un ejemplo notable es la polimerización de dienos conjugados, donde el uso de sistemas Ziegler-Natta basados en metales de transición cuidadosamente seleccionados ha permitido obtener polibutadienos en diversas configuraciones, como *cis*-1,4, *trans*-1,4 y 1,2-*vinilo*, con purezas superiores al 98% [62, 63]. Para el poliisopreno, se puede producir la configuración es la 3,4. La diversidad de estos sistemas catalíticos es respaldada por miles de patentes que abarcan casi todas las combinaciones posibles de catalizadores de metales de transición, ya sean utilizados en su forma pura o mezclados con cocatalizadores de alquilo de metales de los grupos I-III, cada una reivindicando ventajas específicas en el proceso de polimerización. Generalmente, se utilizan catalizadores que contienen titanio, vanadio y cromo como metal de transición, aunque en casos especiales se han utilizado molibdeno, cobalto, rodio y

níquel. Por otro lado, también se puede hablar sobre catalizadores basados en otros metales de transición diferente al titanio.

Los catalizadores basados en vanadio, como el VCl_4 , son útiles para la polimerización de olefinas y dienos. Estos catalizadores son conocidos por producir polímeros con distribuciones más estrechas de peso molecular en comparación con los catalizadores basados en titanio. Además, los sistemas de vanadio también son efectivos en la copolimerización de olefinas y otros monómeros, aunque su actividad es algo menor que la de los sistemas de titanio [62].

Los catalizadores basados en cromo, en particular en los sistemas basados en óxidos de cromo sobre sílice (catalizadores Phillips), es muy importante para la polimerización de etileno, produciendo polietileno de alta densidad (HDPE). Estos catalizadores soportados son ampliamente utilizados en procesos industriales de polimerización en fase gas, donde no requieren co-catalizadores de organoaluminio, lo que los hace más simples de manejar.

Los catalizadores basados en níquel se utilizan principalmente en sistemas de polimerización de dienos y en la oligomerización de olefinas. Los complejos de níquel catalizan la formación de polímeros y oligómeros, como el polibutadieno y las α -olefinas. Además, en combinación con ligandos fosfínicos, los catalizadores de níquel se utilizan para producir polímeros con alto peso molecular y bajo grado de ramificación [62, 63].

En los sistemas metalocénicos, los catalizadores basados en zirconio son una alternativa a los catalizadores basados en titanio para la polimerización de olefinas. Los catalizadores de zirconio, generalmente soportados sobre cloruro de magnesio, son altamente efectivos en la polimerización de etileno y propileno, generando polímeros con alta estereoregularidad, a menudo utilizado para obtener polímeros con propiedades especiales [62, 63]. Estos catalizadores tienen una química similar a los de titanio, pero se utilizan principalmente en aplicaciones donde se requiere una mayor estabilidad térmica y resistencia a la degradación.

Los catalizadores Ziegler-Natta basados en cobalto se utilizan principalmente en la polimerización de dienos conjugados, como el butadieno. Estos catalizadores tienen la capacidad de producir polímeros con alta selectividad a la microestructura *cis*-1,4, lo que es deseable en aplicaciones como la fabricación de hule sintético. Aunque menos comunes que los sistemas basados en titanio, los catalizadores de cobalto presentan ventajas en la producción de polibutadieno de alto peso molecular y con propiedades elásticas.

Respecto a la polimerización de monómeros de dieno conjugado, los sistemas catalíticos a base de metales de tierras raras son altamente estudiados, por su alta actividad catalítica y un alto grado de estereoregulación. Se descubrió que los catalizadores basados en neodimio (Nd) presentan una actividad catalítica significativamente mayor, además de costos más bajos y una mayor producción de polímero *cis*-1,4, en comparación con los catalizadores basados en titanio y cobalto. Esta superioridad en actividad catalítica y estereoselectividad —capaz de producir un alto contenido de *cis*-1,4— ha llevado a que los sistemas catalíticos basados en sales de neodimio se conviertan en los preferidos para la polimerización de monómeros de dienos conjugados.

2.1.3 Catalizadores de Neodimio y Polimerización de dienos conjugados

Aunque inicialmente los catalizadores Ziegler-Natta fueron utilizados para la polimerización de etileno y propileno, pronto se expandió el uso de los catalizadores a la polimerización de monómeros como el estireno y dienos conjugados [66, 67, 68]. La polimerización de los monómeros de dienos conjugados, como el 1,3-butadieno, (Figura 7) vía catalizadores Ziegler-Natta permitió sintetizar una gran variedad de productos de hule para distintas aplicaciones.

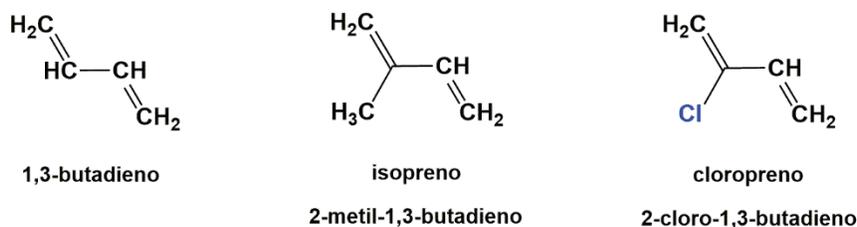


Figura 7. Monómeros de dienos conjugados.

El 1,3-butadieno, por ejemplo, puede polimerizar en 3 formas isoméricas, *cis*-1,4, *trans*-1,4 y 1,2-vinilo (Figura 8). Mediante los catalizadores Ziegler-Natta se obtuvieron polibutadienos con un alto contenido *cis*, los cuales tienen mayor elasticidad que los que tienen un alto contenido *trans*. [25]. La microestructura tiene influencia sobre las propiedades mecánicas, y mediante el uso y selección de catalizadores es posible controlar la microestructura que tendrá el polímero final. Como se mencionó anteriormente, para la polimerización de dienos se prefiere utilizar catalizadores de neodimio.

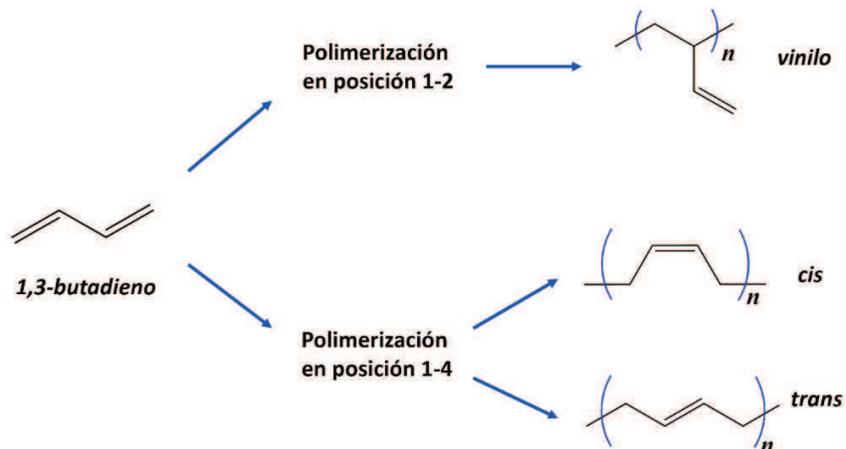


Figura 8. Polimerización de butadieno y microestructuras producidas [25].

2.1.4 Catalizadores de Neodimio

A principios de la década de 1960 para polimerizar dienos, se utilizaron catalizadores Ziegler Natta basados en cobalto y titanio. Estos catalizadores se preparaban a partir de carboxilatos de titanio o de cobalto (catalizadores) y un ácido de Lewis como cocatalizadores. Estos catalizadores producían polidienos con un contenido de *cis* relativamente bajo y un control deficiente del peso molecular debido a la variación de los sitios de iniciación.

En la década de 1960 se descubrieron catalizadores de Ziegler Natta basados en lantánidos y pronto se convirtieron en el foco principal de la investigación sobre la polimerización de dienos. Los estudios sobre catalizadores Ziegler Natta basados en lantánidos para la polimerización de dienos, mostraron una mayor reactividad y selectividad que los catalizadores convencionales basados en titanio y cobalto. Se estudiaron varios complejos de lantánidos, basados en neodimio (Nd), samario (Sm) o iterbio (Yb).

En especial los catalizadores basados en Nd fueron exitosos para la síntesis de polibutadieno con alto contenido de *cis*, por este motivo desde principios de la década de 1980 se han desarrollado los catalizadores de carboxilatos de neodimio. En 1980 Bayer patentó el uso del versatato de neodimio altamente soluble. En concentraciones bajas, los carboxilatos de Nd más utilizados son solubles en disolventes de hidrocarburos [25]. El versatato de neodimio, NdV_3 , (Figura 9) es uno de los catalizadores de carboxilatos de neodimio más usados en estudios sobre la polimerización de dienos conjugados y que más publicaciones tienen. Cabe hacer mención que este es el catalizador utilizado para el estudio de esta tesis.

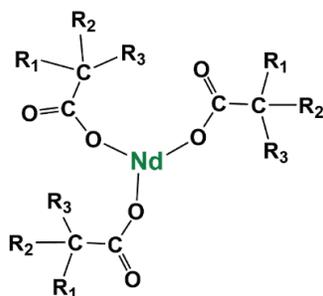


Figura 9. Catalizadores de carboxilatos de neodimio: versatato de neodimio

La naturaleza del cocatalizador también es importante en los polímeros sintetizados a partir de dienos. El poder reductor y alquilante disminuye con la disminución de los grupos alquilo presentes en los compuestos de aluminio. Los cocatalizadores más utilizados han sido compuestos de alquilo-aluminio y alquilo magnesio. Por otra parte, los catalizadores que no contienen halogenuros como ligantes han mostrado mejores resultados para el control de la estereorregularidad del polidieno [25]. En este caso, los catalizadores de neodimio con ligandos halogenados son usados en los sistemas catalíticos binarios y los catalizadores que no contienen ligandos halogenados son usados en los sistemas ternarios. Los sistemas binarios consisten en un precursor de catalizador basado en Nd halogenado, y un cocatalizador de alquilo de aluminio o alquilo de magnesio para formar la especie activa por alquilación. En los sistemas catalíticos ternarios, un precursor de catalizador basado en Nd libre de halógenos, como los carboxilatos de Nd, se combina con un alquilo de aluminio o un alquilo de magnesio, además de añadir un compuesto halogenado (donante de halógeno). Estos sistemas catalíticos, que combinan un catalizador a base de Nd con un alquilo de aluminio y un donante de halógeno, permiten la síntesis de polímeros lineales y estereoregulares a partir de monómeros de dieno conjugado [68, 69].

Es importante destacar que, al elegir entre un alquilo de aluminio o un alquilo de magnesio como cocatalizador para la activación de precursores de catalizadores basados en neodimio, generalmente se prefieren los compuestos de alquilo de aluminio [70]. Alquilos de aluminio como el triisobutilaluminio (TIBA) o el hidruro de diisobutilaluminio (DIBAH) son más eficaces para activar los precursores de neodimio debido a su alta reactividad, lo que les permite transferir fácilmente grupos alquilo al neodimio. Además, utilizando alquilo de aluminio se pueden producir polímeros con un alto contenido de *cis*-1,4, como el caso del polibutadieno y el polimirceno [68, 69]. Aunque los compuestos de alquilo de magnesio también pueden usarse como cocatalizadores, su reactividad es generalmente menor en comparación con los de aluminio. Sin embargo, pueden ser preferidos en aplicaciones específicas donde se busca una mayor proporción de *trans*-1,4 en el polímero final [71]. Por último, la adición de donantes halogenados a sistemas catalíticos basados en precursores de neodimio libres de halógenos incrementa tanto la actividad del catalizador como el contenido de *cis*-1,4 en los polímeros obtenidos.

En la *Figura 10* se representan las reacciones activación del sistema catalítico ternario constituido por versatato de neodimio (NdV_3) como catalizador, hidruro de diisobutilaluminio (DIBAH) como cocatalizador y dimetil diclorosilano (Me_2SiCl_2) como donante de halogenuro (cloro). La activación del sistema catalítico consta de dos etapas; la primera etapa consiste en una reacción de alquilación del catalizador donde un ligante carboxilato del catalizador (NdV_3) se intercambia con un ligante alquilo procedente del cocatalizador (DIBAH), formándose un compuesto de alquilo-Nd. Después de la reacción de alquilación procede una reacción de halogenación donde el compuesto de alquilo-Nd intercambia un ligante con un halógeno (cloro) del compuesto halogenado (Me_2SiCl_2), generando las especies activas, o sitios activos, que pueden dar inicio a la polimerización [25, 31].

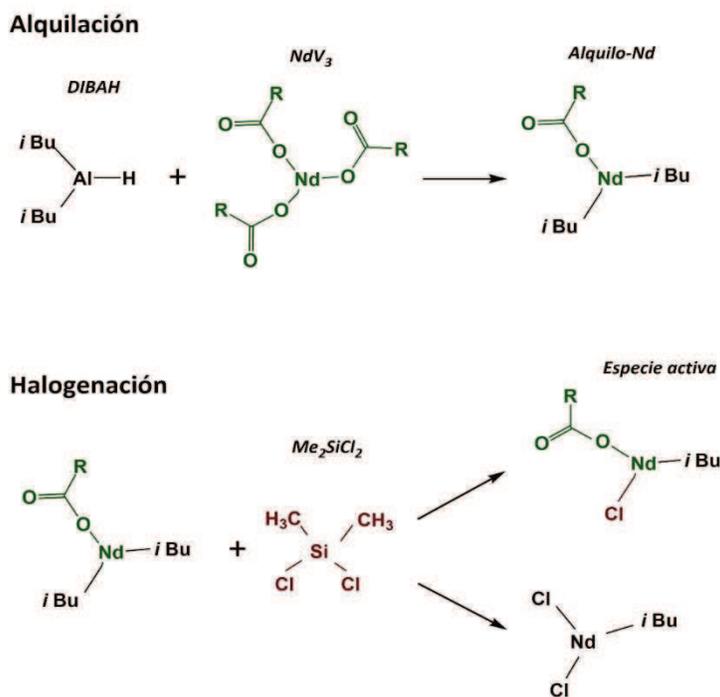


Figura 10. Activación del sistema catalítico [25,31]

La activación de los catalizadores Ziegler-Natta basados en Nd genera múltiples y distintas especies activas; dependiendo del grado de alquilación y halogenación de una molécula de catalizador se formará una determinada especie activa. Las distintas especies activas no tienen la misma actividad o reactividad en la polimerización y, según Singaeva, tampoco producen la misma estereoregularidad [72]; un tipo de ellas promueven el alto contenido de *cis*, otro tipo de especies activas promueven el contenido *trans*, y unas especies activas son inactivas a la polimerización.

2.1.5 Múltiples especies activas en catalizadores Ziegler Natta

Debido a las múltiples especies activas generadas por las reacciones de activación, los catalizadores Ziegler-Natta tradicionales, por ejemplo los catalizadores de neodimio, producen polímeros que exhiben una distribución de peso molecular amplia en comparación de los catalizadores del tipo Metaloceno (los cuales son una clase especial de catalizadores Ziegler-Natta) [55, 73, 74]; estos últimos catalizadores producen polímeros con una distribución estrecha porque durante su activación generan un solo sitio activo o una especie activa única [55, 73]. En la Figura 11 a) se puede observar una representación entre distribuciones de pesos moleculares generadas por catalizadores Ziegler-Natta y las generadas por metalocenos. Los catalizadores Ziegler-Natta producen una distribución de pesos moleculares amplia [74] porque cada especie activa produce una población de polímeros con una distribución de peso molecular distinta (Figura 11 b) [73, 74, 75].

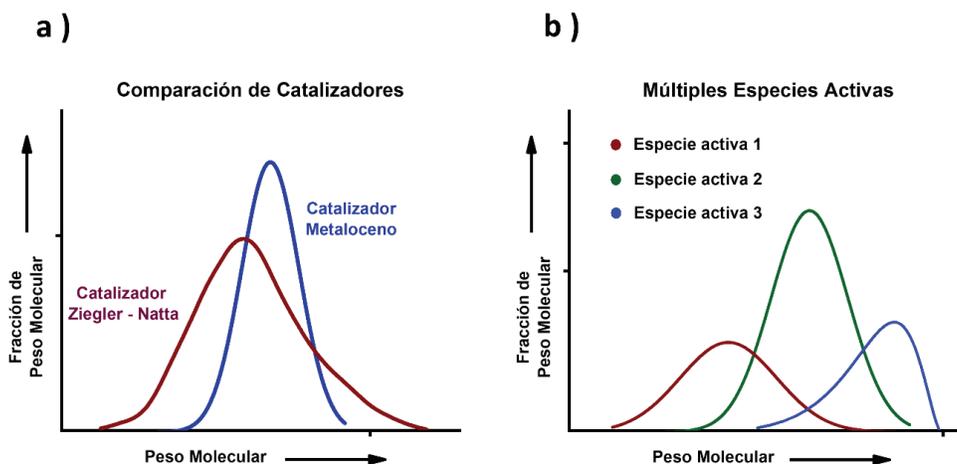


Figura 11. Múltiples especies activas en catalizadores Ziegler Natta: a) Comparación entre un catalizador de múltiples especies activas (múltiples sitios activos) y un catalizador de sitio único, y b) Diferentes especies activas presentes en un catalizador.

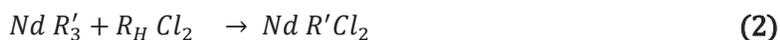
2.1.5.1 Múltiples especies activas en catalizadores de Nd

En lo que respecta a los sistemas catalíticos Ziegler-Natta basados en catalizadores de neodimio (Nd), estudios que analizan la evolución de las distribuciones de peso molecular con la conversión del monómero han encontrado que las curvas GPC muestran una distribución bimodal. Han concluido que, esta bimodalidad en la distribución de la masa molar depende de la presencia simultánea de diferentes centros catalíticos activos. Uno de estos centros activos es altamente reactivo, pero de corta duración, mientras que el otro centro presenta una baja reactividad y permanece activo durante toda la polimerización. La proporción de cada tipo de centro activo dependerá de las condiciones particulares de la preparación del sistema catalítico, como los son la

temperatura, la naturaleza de cocatalizador alquilo de aluminio y del compuesto de cloro utilizado para activar el catalizador, las relaciones molares entre ellos, así como el tiempo de envejecimiento del sistema catalítico (tiempo que se permita los componentes del sistema catalítico reaccionen para formar los centros activos) [70].

Durante la reacción de alquilación con el cocatalizador de alquilo-aluminio, como el DIBAH, el ligante carboxilato del catalizador NdV_3 puede ser reemplazado por un ligante alquilo en diferentes posiciones o proporciones. Dependiendo de cómo ocurra este intercambio, se pueden formar diversas especies de alquilo-Nd. Por ejemplo, pueden formarse especies de alquilo-Nd con un ligante carboxilato y dos ligantes alquilo, o especies de alquilo-Nd con dos ligantes carboxilatos y un ligante alquilo.

La reacción de halogenación, en la cual el compuesto alquilo-Nd reacciona con Me_2SiCl_2 , puede llevar a la formación de diversas especies catalíticas, dependiendo del grado de halogenación. Esto se puede representar en las Ecuaciones 1, 2 y 3:



Donde:

$Nd R'_3$ es el alquilo-Nd

$R_H Cl_2$ es el Me_2SiCl_2

En cuanto a la cantidad del compuesto de cloro (fuente de halógeno), existe un consenso entre diversos autores de que la actividad del catalizador depende fuertemente de la relación molar Cl/Nd. A medida que se aumenta esta relación, se alcanza un punto óptimo en el que se logra la máxima activación del catalizador Nd. A partir de este punto, un aumento adicional en la relación Cl/Nd provoca una disminución en la activación del catalizador. La máxima actividad resulta de la superposición de dos tendencias opuestas [71]:

- Incremento de la fracción de Nd activo a mayor cantidad de donante de Cl.
- Desactivación del catalizador por la formación de $NdCl_3$ insoluble a mayor cantidad de donante de Cl.

Basándose en estudios que concluyen la existencia de dos centros activos y el efecto de la relación Cl/Nd, algunos autores proponen que los centros activos altamente reactivos, pero de corta duración, son aquellos con el mayor grado de halogenación [71]. Esto se podría deber a la naturaleza electronegativa del cloro, que polariza el enlace entre el Nd y el alquilo, facilitando así la reactividad. Sin embargo, esta mayor reactividad también puede reducir la estabilidad del centro activo,

haciéndolo más susceptible a la descomposición o desactivación. Además, la mayor polaridad inducida por el cloro podría resultar en una mayor insolubilidad en solventes no polares que se usan para las polimerizaciones iniciadas con este tipo de catalizadores.

Además de la explicación simplificada sobre la formación de los diferentes centros activos mencionada anteriormente, existen algunos fenómenos que pueden ocurrir durante la activación del sistema catalítico. Por ejemplo, debido a la alta reactividad del aluminio con los grupos alquilo, los compuestos de alquilo de aluminio pueden formar asociaciones moleculares o complejos, tales como dímeros y oligómeros (trímeros e incluso asociaciones más grandes) [70, 76, 77]. Estas asociaciones podrían influir en la estructura y actividad del sistema catalítico de Nd, así como en la cantidad de centros activos que se forman. Al respecto, Monakov y Sabirov [77] concluyeron que solo la forma monomérica de AlR_3 puede formar centros activos, lo cual disminuye la eficiencia del AlR_3 en la activación del catalizador.

En cuanto a los catalizadores basados en Nd, Algunos autores, como Kwag [78], determinaron que los compuestos de NdV_3 pueden producir estructuras oligoméricas, debido a la abundancia de ligandos circundantes, como agua, cloruro, que saturan la esfera de coordinación del neodimio [78]. Estos ligandos pueden formar puentes entre los iones de neodimio, resultando en la aglomeración del neodimio. Los ligandos polares coordinados también consumen el compuesto de alquilo de aluminio y disminuyen el número de centros activos. Para obtener la información estructural del compuesto de neodimio, Kwag [78] utilizó la espectrometría de masa MALDI-TOF y espectroscopia XAS (absorción de rayos X). Mediante MALDI-TOF identificaron estructuras del NdV_3 en forma de dímero y de tetrámero. Concluyeron que, por esta razón, se obtenía una baja actividad catalítica del sistema $NdV_3/Al(iBu)_3/AlEt_2Cl$ para la polimerización de 1,3-butadieno, lo que resultaba en un polímero de muy alto peso molecular con una alta polidispersidad.

Respecto a la cantidad de centros activos que se pueden formar durante la activación de los catalizadores Ziegler-Natta basados en neodimio, algunos autores concluyen que es posible la formación de hasta seis tipos diferentes de centros activos [70, 79]. Sin embargo, esto no implica que todos estén presentes simultáneamente en un momento dado. Cada sistema catalítico específico puede contener varios de estos tipos de sitios activos, y la proporción de cada uno dependerá de las condiciones de preparación del sistema catalítico [70].

Por otro lado, en cuanto a la generación de dos poblaciones diferentes cuando se utilizan sistemas catalíticos basados en Nd, también se podría teorizar sobre la ocurrencia de una transición gradual del polímero activo de Tipo I al polímero activo de Tipo II, como en el mecanismo propuesto por Estrada y Hamielec para la polimerización de etileno mediante un sistema catalítico de dicloruro de zirconoceno y metilaluminoxano [80, 81]. Esta transición genera dos poblaciones poliméricas, similar a lo que ocurre cuando existen centros activos de Tipo I y Tipo II desde el inicio. Estrada y Hamielec postularon por primera vez esta transición, en la que el monómero se adicionaba y

propagaba en el centro activo de Tipo I, formando el polímero activo de Tipo I, y durante el proceso de propagación, el polímero activo de Tipo I transicionaba al polímero activo de Tipo II.

Esta transición de Tipo I a Tipo II también podría teorizarse en la polimerización de monómeros de dieno conjugado mediante sistemas catalíticos basados en Nd. En la etapa de iniciación, cuando el monómero se adiciona a los centros activos de Tipo I, comienza a formarse el polímero activo de Tipo I. Durante la propagación de este polímero, debido a la acumulación de unidades monoméricas en la cadena polimérica, podrían ocurrir cambios en la geometría y, posiblemente, en la configuración electrónica del centro activo. Esto podría provocar una reorganización estructural que conduzca a una configuración más estable, resultando en la formación de un centro activo de Tipo II, el cual podría tener una menor actividad catalítica pero mayor estabilidad. Por lo tanto, el polímero que se haya desactivado o “muerto” antes de que ocurra esta transición será polímero muerto de Tipo I, mientras que el polímero que continúe propagándose y se desactive después de que ocurra la transición será polímero activo o muerto de Tipo II. A partir de esta conjetura, se podría plantear un modelo cinético que contemple la transición del polímero de Tipo I a Tipo II.

Respecto al mecanismo de polimerización mediante sistemas catalíticos a base de Nd, diversos estudios han determinado que generalmente se generan dos poblaciones de polímeros distintas al utilizar estos sistemas catalíticos, por lo que debe tomarse en cuenta la existencia de al menos dos diferentes centros activos en el mecanismo. Esto puede ser debido a la generación de dos centros activos durante la activación del sistema catalítico, o a la transición de un centro activo a otro más estable durante la polimerización. Como punto de partida, se puede proponer un modelo cinético que contemple la existencia de estos dos centros activos y verificar, mediante simulaciones, si dicho modelo describe adecuadamente los datos experimentales.

2.2 Polimerización vía coordinación.

Los primeros avances en el conocimiento y comprensión de la polimerización vía coordinación se establecieron con estudio de los catalizadores Ziegler-Natta. Estos catalizadores, polimerizan los monómeros mediante un mecanismo de adición con un proceso de coordinación-inserción, en el cual el monómero se coordina e inserta sobre el centro metálico del catalizador. La polimerización inicia con la coordinación del monómero sobre el centro metálico del catalizador. Después, la coordinación es seguida por la inserción del monómero en el centro metálico. Posteriormente, la cadena se propaga por la sucesiva coordinación e inserción de unidades monoméricas entre el centro metálico del catalizador y el extremo de la cadena polimérica que se propaga [31, 40, 82]. Desde los inicios de la catálisis tipo Ziegler-Natta, se reconoció que los centros metálicos tenían que poseer dos sitios de coordinación para ser capaces de realizar la inserción de monómeros de olefinas [56]. En un sitio de coordinación del centro metálico del catalizador se coordina el extremo de la cadena polimérica que se propaga y en el otro sitio se coordina el monómero entrante, orientado de forma estereoespecífica [26, 31, 39, 40, 56, 83]. Al coordinarse una nueva unidad monomérica entrante sobre el centro metálico que está coordinado con una cadena propagante, el enlace de coordinación entre el centro metálico y la cadena propagante se rompe y se forman nuevos enlaces entre el extremo de la cadena y la nueva unidad monomérica, y entre el centro metálico y la nueva unidad monomérica; para que posteriormente la nueva unidad monomérica se inserte entre el centro metálico de catalizador y el extremo de la cadena propagante. En las polimerizaciones donde se usan los catalizadores Ziegler-Natta, la polimerización inicia con la coordinación e inserción del monómero sobre el centro metálico del catalizador, y la cadena se propaga por la sucesiva coordinación e inserción de unidades monoméricas entre el centro del metal del catalizador y el extremo de la cadena polimérica que se propaga [56, 83].

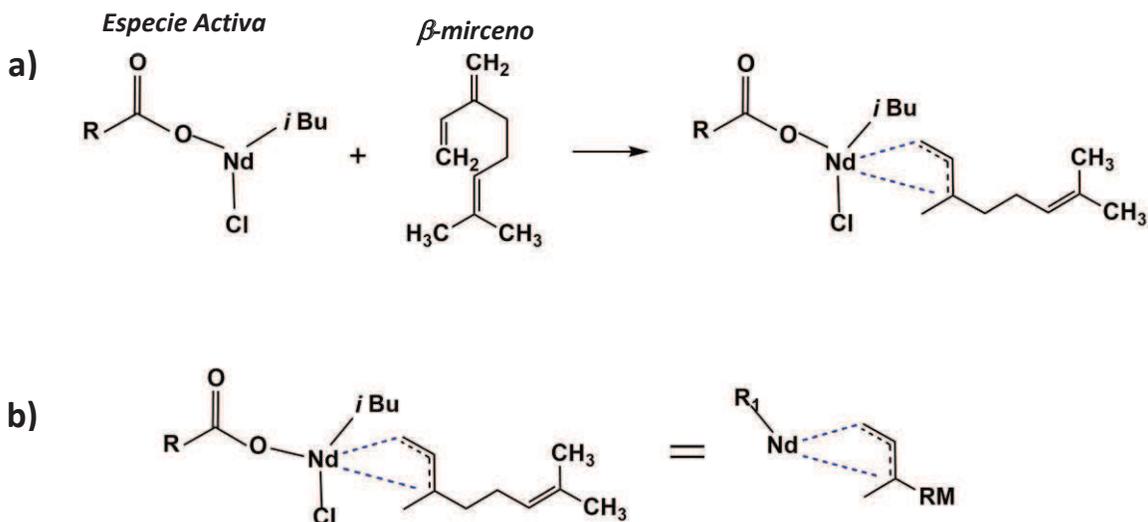
2.2.1 Mecanismo de Polimerización con catalizadores de neodimio

Las polimerizaciones vía coordinación tienen un mecanismo por crecimiento de cadena, en donde los monómeros pasan a formar parte de la cadena de polímero en crecimiento de uno en uno, mediante varios pasos de reacción. En las polimerizaciones de monómeros de dienos conjugados vía coordinación (convencional), donde se utilizan catalizadores Ziegler-Natta basados en neodimio, se involucran las reacciones de Iniciación, propagación, transferencia de cadena al cocatalizador, y la desactivación; estas reacciones se describen a continuación.

2.2.1.1 Iniciación

Las reacciones de polimerización se pueden llevar a cabo adicionándose el sistema catalítico previamente activado al reactor que contiene el monómero (en este apartado se incluye al β -mirceno como monómero del tipo dieno conjugado), o se puede adicionar el sistema catalítico sin ser activado y producirse las especies activas *in situ* durante la reacción. En este estudio de tesis, se utilizó un sistema catalítico previamente activado. Durante la activación del sistema catalítico (Ver *Figura 10*, de la sección 2.1.4, pág. 18), también llamado envejecimiento del sistema catalítico, se forman las especies activas que iniciaran la polimerización.

La iniciación consiste en la reacción entre las especies activas del sistema catalítico y el monómero, formando especies activas (cadenas crecientes) donde puede continuar la reacción de polimerización en cadena. En la *Figura 12* se muestra la reacción de iniciación de una polimerización de β -mirceno mediante una especie activa obtenida a partir del sistema catalítico basado en neodimio $NdV_3/Al(iBu)_2H/Me_2SiCl_2$; primero la especie activa se coordina con la primera unidad monomérica (*Figura 12 a, b*), dando lugar a la inserción del monómero (*Figura 12 c*) [31, 40, 42]. La *Ecuación 4* describe la reacción de iniciación, donde k_{in} es la constante de velocidad cinética para la iniciación, C^* es el centro activo (especie catalítica activa), M el monómero y P_1 el polímero propagante de tamaño 1 (una unidad monomérica).



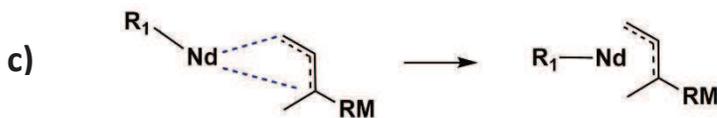


Figura 12. Esquema de iniciación de la polimerización del β -mirceno con un catalizador con un precursor de Nd: a) Coordinación de la especie activa con el monómero, b) Simplificación de las estructuras, c) inserción del monómero a la especie activa.

2.2.1.2 Propagación

Después de ocurrir la iniciación, una segunda molécula de monómero se coordina e inserta en la cadena creciente (Figura 13), posteriormente se adiciona una tercera, y así, de una en una, las moléculas de monómero se siguen coordinando e insertando en la cadena propagante; este paso formado por las múltiples reacciones donde se adiciona el monómero a la cadena creciente, es la propagación de la cadena.

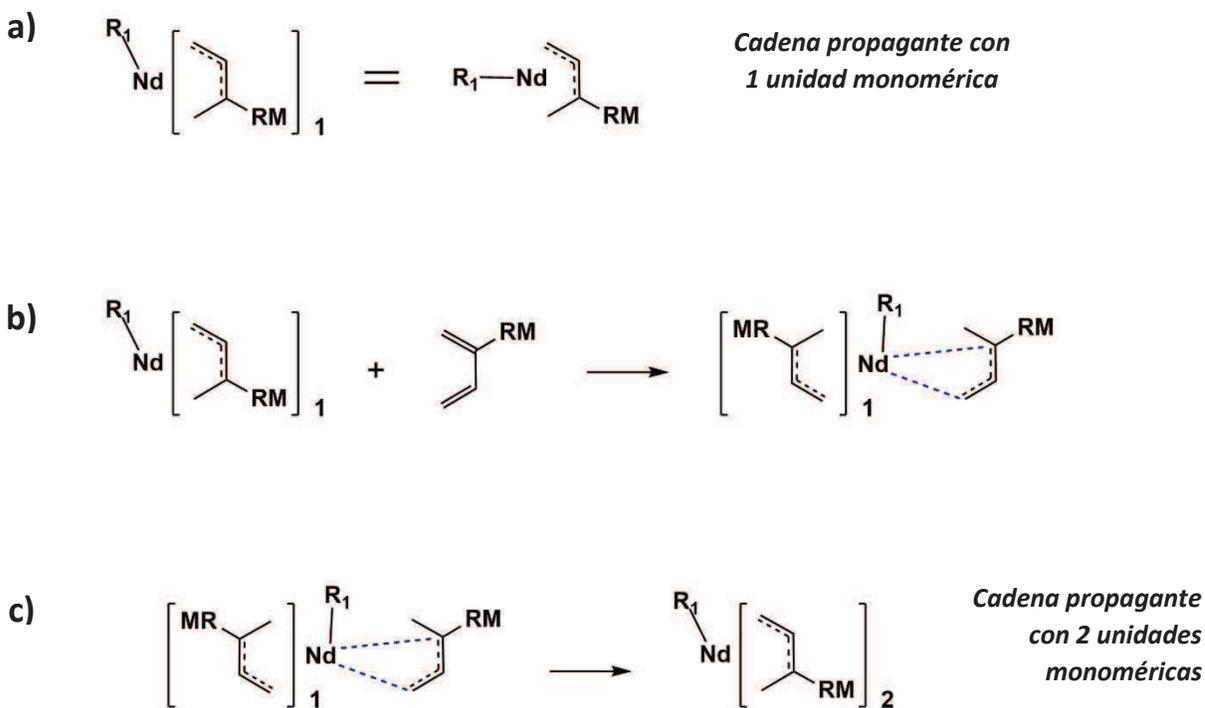


Figura 13. Esquema de propagación de cadena: a) Cadena propagante con una unidad monomérica, b) Coordinación de la segunda unidad monomérica en la cadena, c) Inserción de la segunda unidad monomérica de adición de la segunda unidad monomérica con estructuras simplificadas.

En la *Figura 14* se muestra esquema general de propagación en una polimerización de β -mirceno con un sistema catalítico basado en neodimio. Cabe mencionar que la adición del monómero puede ocurrir de manera *cis* o *trans* [56]. La propagación es el paso de reacción más importante de todos en la polimerización en cadena, porque describe el crecimiento de las cadenas de polímero [71, 84].

La reacción de propagación se puede describir mediante la *Ecuación 5*:



Donde k_p es la constante de velocidad cinética para la propagación, P_n es el polímero propagante de tamaño n y P_{n+1} es el polímero propagante de tamaño $n + 1$.

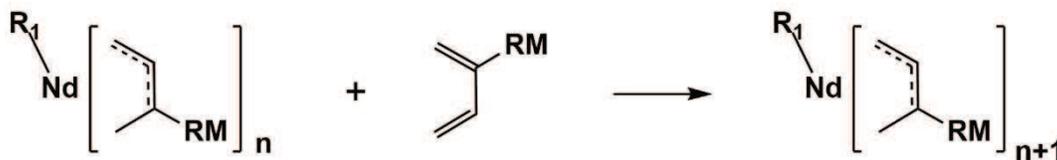


Figura 14. Esquema general de la propagación de cadena.

La *Ecuación 5* representa simultáneamente distintos pasos de reacción, donde n indica la longitud de cadena, con valores que van desde 2 hasta infinito (cadena de mayor tamaño). Una suposición importante es que la constante de velocidad cinética para la propagación, k_p , no depende del tamaño de las cadenas propagantes [71].

2.2.1.3 Transferencia de cadena al cocatalizador (irreversible)

La transferencia de cadena, describe la transferencia de actividad de la cadena de polímero propagante al agente de transferencia de cadena (cocatalizador remanente que no reaccionó durante la activación del sistema catalítico), lo que lleva a la formación de una cadena de polímero inactiva (polímero muerto) y a una nueva especie activa que reinicia la polimerización [39, 40, 83, 84]. En una polimerización de β -mirceno con un sistema catalítico basado en neodimio y DIBAH como agente de transferencia de cadena, la reacción de transferencia de cadena se puede representar como se muestra en la *Figura 15*:

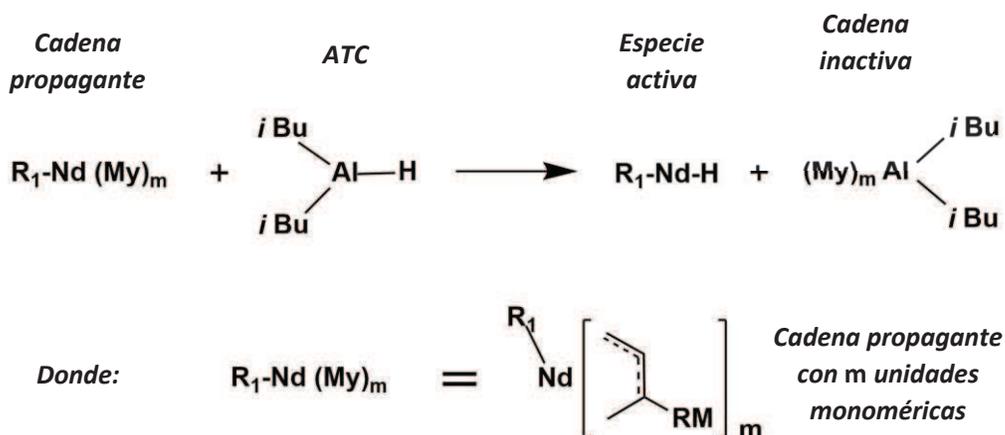
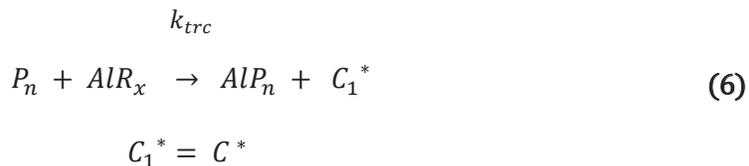


Figura 15. Transferencia de cadena irreversible de la cadena propagante al ATC (agente de transferencia de cadena).

Aunque este paso de reacción ejerce poco efecto sobre las velocidades generales de polimerización (ya que el número de especies activas no cambia) [71], afecta significativamente el peso molecular y su distribución.

La reacción de transferencia de cadena se puede representar por:



Donde k_{trc} es la constante de transferencia irreversible del polímero al cocatalizador, P_n es el polímero propagante de tamaño n , AlP_n es el polímero inactivo de tamaño n , AlR_x es el cocatalizador (agente de transferencia de cadena) y C_1^* es el nuevo centro activo.

2.2.1.4 Desactivación (Terminación)

La reacción de desactivación, o terminación, describe la pérdida de actividad de las cadenas de polímero propagante y conduce a la formación de cadenas de polímero muerto. Por su parte, las especies activas primarias las cuales fueron originadas por la activación del sistema catalítico también pueden perder la actividad y no dar inicio la reacción de polimerización en cadena.

Las reacciones de desactivación de las especies activas primarias y de las cadenas propagantes pueden ser provocadas respectivamente, por reordenamientos espontáneos tanto de la especie activa, como del centro activo en la cadena propagante [71]. También pueden ser provocadas por moléculas más pequeñas (generalmente un contaminante), especialmente en el caso de las especies activas primarias.

Las reacciones de desactivación para las especies activas y las cadenas propagantes se pueden describir por las Ecuaciones 7 y 8:



Donde k_{da1} es la constante de velocidad cinética para la desactivación de las especies activas, C^* es el centro activo, C_{Inac} es el centro inactivo, k_{da2} es la constante de velocidad cinética para la desactivación de las cadenas propagantes, P_n es el polímero propagante de tamaño n y D_n es el polímero muerto.

2.2.2 Polimerización vía transferencia de cadena coordinativa (CCTP)

Generalmente al utilizar sistemas catalíticos Ziegler-Natta basados en sales de neodimio para polimerizar dienos conjugados, se presentan, como pasos del mecanismo de polimerización, las reacciones antes descritas: iniciación, propagación, transferencia de cadena al cocatalizador, y desactivación. Este mecanismo describe adecuadamente el comportamiento de la polimerización, por lo que se puede llamar polimerización por coordinación vía convencional.

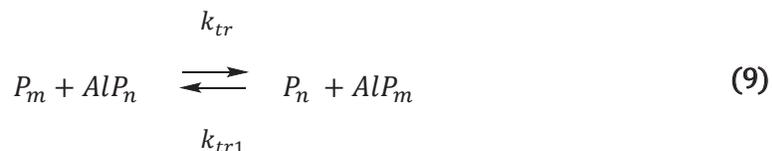
Durante estas polimerizaciones convencionales, como se describió anteriormente, la cadena polimérica propagante (polímero vivo o especie activa) que crece a partir de la inserción de monómero, reacciona con el cocatalizador y se obtiene una nueva especie activa y una cadena polimérica inactiva o polímero muerto, ya que no es reactivada durante el proceso. Este proceso de terminación y generación de nuevas especies activas por la reacción de transferencia del polímero propagante al cocatalizador, origina que, a medida que aumenta la conversión la distribución de pesos moleculares (DPM) se ensanche gradualmente [43]. Además de las múltiples especies activas presentes en los sistemas catalíticos convencionales basados en neodimio, la reacción de transferencia al cocatalizador da como resultado polímeros con una DPM sumamente amplia con altos índices de dispersidad.

Para contrarrestar la problemática inherente al bajo control en la DPM en la polimerización por coordinación (convencional), manteniendo la alta actividad catalítica de los sistemas catalíticos basados en sales de neodimio y la excelente estereoselectividad (alto *cis*-1,4), se ha desarrollado la polimerización por coordinación vía transferencia de cadena coordinativa (CCTP) [25, 37, 39-43, 49]. La reacción CCTP difiere a la coordinación convencional en que la cadena de polímero inactiva obtenida por la transferencia de cadena al cocatalizador puede experimentar una reacción de intercambio (reversible) con la cadena de polímero propagante (polímero activo), recuperando su actividad [25, 37, 40-43].

2.2.2.1 Reacción de transferencia de cadena reversible (CCTP)

La transferencia de cadena reversible entre el polímero activo y el polímero inactivo debe ser altamente eficiente y rápida [40, 83], con ello se permite que en un momento dado el polímero activo se propague dejando que el otro permanezca inactivo, y en otro momento dado el polímero que estaba inactivo sea activado, con lo cual pueda propagar, quedando ahora el otro polímero inactivo (*Figura 16*). Este proceso de activación y desactivación se repite durante toda la reacción, dando oportunidad a que todas las cadenas de polímero se propaguen e igualen su longitud, proporcionando un carácter quasi-viviente. Generalmente a bajas conversiones de la reacción se genera una DPM amplia por la reacción de transferencia irreversible al cocatalizador, pero esta reacción también permite que se generen más de una cadena polimérica por cada centro activo, mejorando la economía del sistema catalítico. Por su parte, la reacción de transferencia reversible

(no presente en la coordinación convencional), propicia que los tamaños de las cadenas poliméricas se igualen conforme avanza la reacción y es la responsable de proporcionar un carácter quasi-viviente [40, 83] la cual se puede describir por la siguiente ecuación:



Donde k_{tr} , k_{tr1} son las constantes de transferencia reversible entre polímero activo y polímero inactivo respectivamente, P_m , P_n son el polímero propagante de tamaño m y n respectivamente, y AlP_n , AlP_m son el polímero inactivo de tamaño m y n respectivamente.

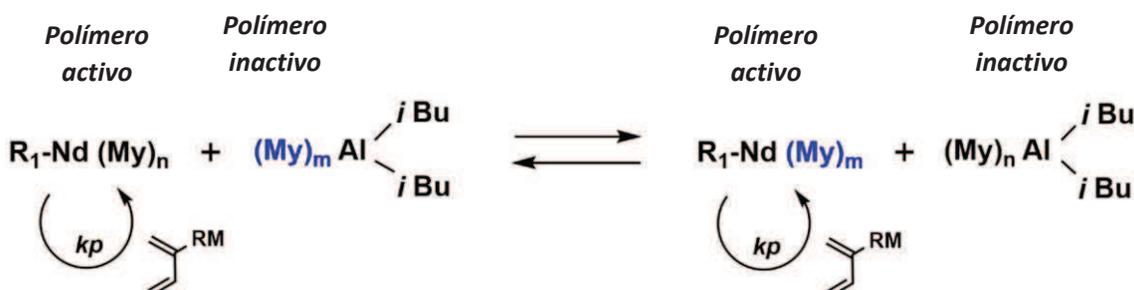


Figura 16. Transferencia de cadena reversible de la especie activa a la especie inactiva.

En recientes años, la reacción de transferencia de cadena reversible en la polimerización vía coordinación ha ganado el interés de los investigadores en polímeros. Friebe [42] y Fan [43] realizaron polimerizaciones vía coordinación con transferencia de cadena reversible de butadieno e isopreno, obteniendo polímeros con una DPM estrecha y alta estereoselectividad *cis*-1,4. A partir de sus trabajos se descubrió que para polimerizar dienos conjugados 1,3 en régimen CCTP se pueden utilizar sistemas catalíticos Ziegler-Natta a base de neodimio. Por su parte, Wang y Zheng [40] examinaron el sistema catalítico $Nd(OiPr)_3/Al(iBu)_2H/Me_2SiCl_2$ y el sistema $Nd(OiPr)_3/Al(iBu)_2H/Al_2Et_3Cl_3$ para la polimerización de 1,3-butadieno. Wang y Zhang concluyeron que para el sistema catalítico con Me_2SiCl_2 se llevó a cabo la polimerización con una transferencia de cadena completamente reversible (Figura 17) mientras que con el sistema catalítico con $Al_2Et_3Cl_3$ la reacción de transferencia no fue completamente reversible (Figura 18).

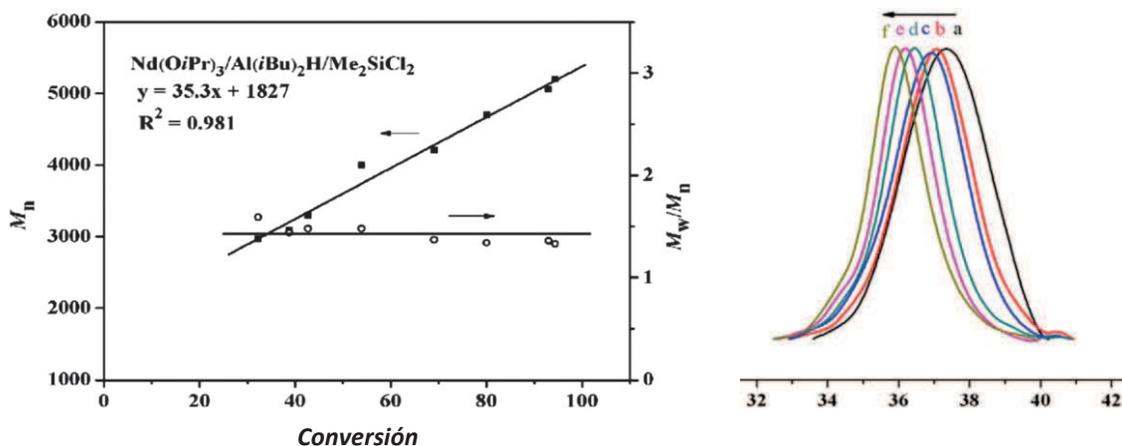


Figura 17. Polimerización de 1,3 butadieno con el sistema catalítico $Nd(OiPr)_3/Al(iBu)_2H/Me_2SiCl_2$ [40]

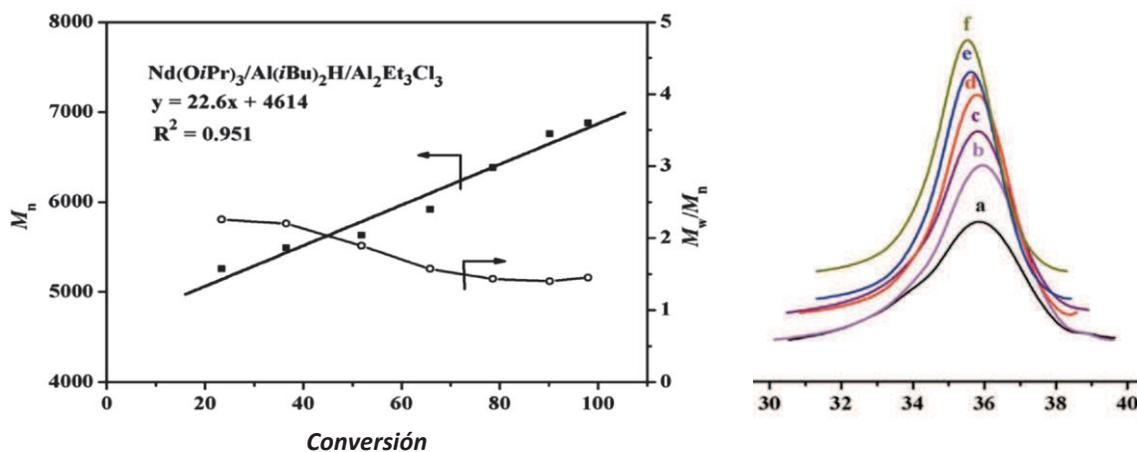


Figura 18. Polimerización de 1,3 butadieno con el sistema catalítico $Nd(OiPr)_3/Al(iBu)_2H/Al_2Et_3Cl_3$ [40]

En cuanto a trabajos de investigación sobre la polimerización en régimen CCTP de terpenos, se encuentra el trabajo de investigación de Teresa Córdoba *et al.* [85] En esta investigación se polimerizaron mirceno (My) y farneseno (Fa), utilizando el sistema catalítico ternario Ziegler-Natta que comprende $[NdV_3]/[Al(i-Bu)_2H]/[Me_2SiCl_2]$, obteniendo polímeros con distribuciones de pesos moleculares estrechas, manteniendo una alta generación de microestructura *cis*-1,4. El mecanismo de reacción reportado en este trabajo se muestra en la Figura 19.

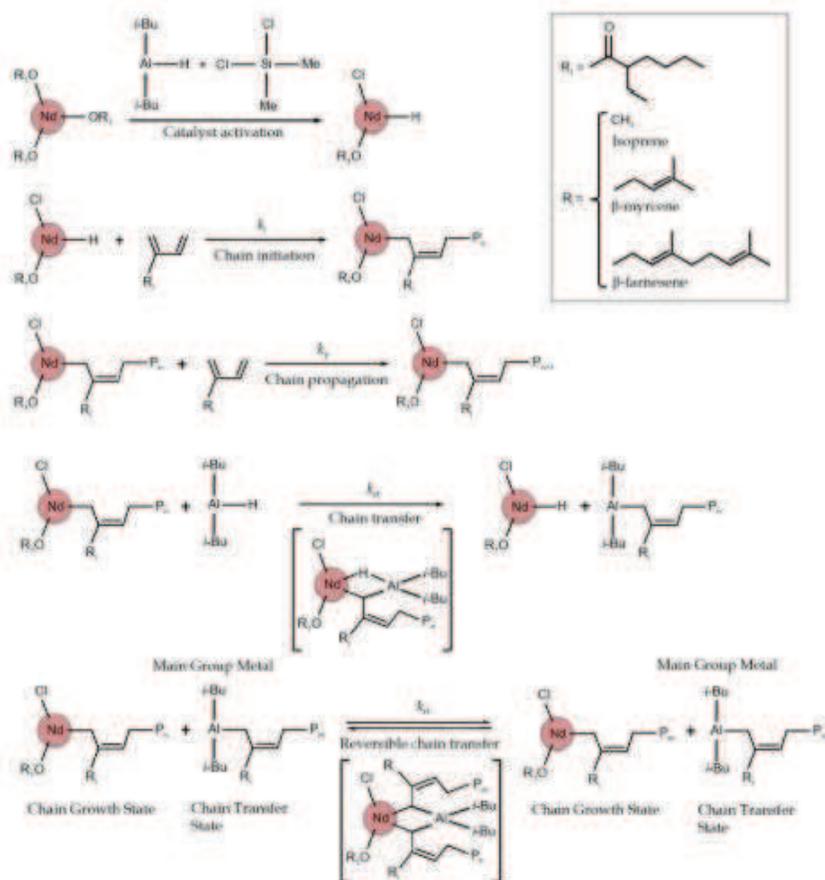


Figura 19. Mecanismo CCTP para la polimerización de 1,3-butadieno iniciado mediante el sistema $[\text{NdV}_3] / [\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{H}] / [\text{Me}_2\text{SiCl}_2]$ [85].

2.3. Dienes conjugados de origen natural: Terpenos

Los terpenos y terpenoides son líquidos relativamente no tóxicos que pueden obtenerse de fuentes naturales renovables no derivadas del petróleo. Estos materiales están muy extendidos en la naturaleza, ya que son producidos por una amplia variedad de plantas; proporcionan fragancia a plantas y flores, encontrándose presentes como constituyentes en aceites esenciales [86]. La estructura de los terpenos se deriva esencialmente de unidades repetidas de isopreno. [86, 87, 88]. Algunos terpenos son hidrocarburos puros, pero también hay terpenos con grupo funcionales de hidroxilo y grupos carbonilos [86]. Los terpenos están fácilmente disponibles en grandes cantidades y con una enorme diversidad estructural, por lo tanto, pueden usarse fácilmente para la síntesis incluso sin modificaciones [88]. La unidad estructural de los terpenos consta de dos unidades de isopreno, por lo tanto, los terpenos tienen las fórmulas moleculares generales $(C_5H_8)_{2n}$. Según el número de unidades de isopreno, los terpenos se clasifican en monoterpenos (2 unidades de isopreno), sesquiterpenos (3 unidades de isopreno), diterpenos (4 unidades de isopreno), triterpenos (6 unidades de isopreno) y tetraterpenos (8 unidades de isopreno) [86, 88].

Los terpenos que son polimerizables directamente son principalmente monoterpenos, como el β -mirceno, aunque también otros tipos de terpenos son polimerizables, como el *trans*- β -farneseno que es un sesquiterpeno [85]. En la Figura 20 se representa la estructura del isopreno, y la estructura del β -mirceno y el *trans*- β -farneseno.

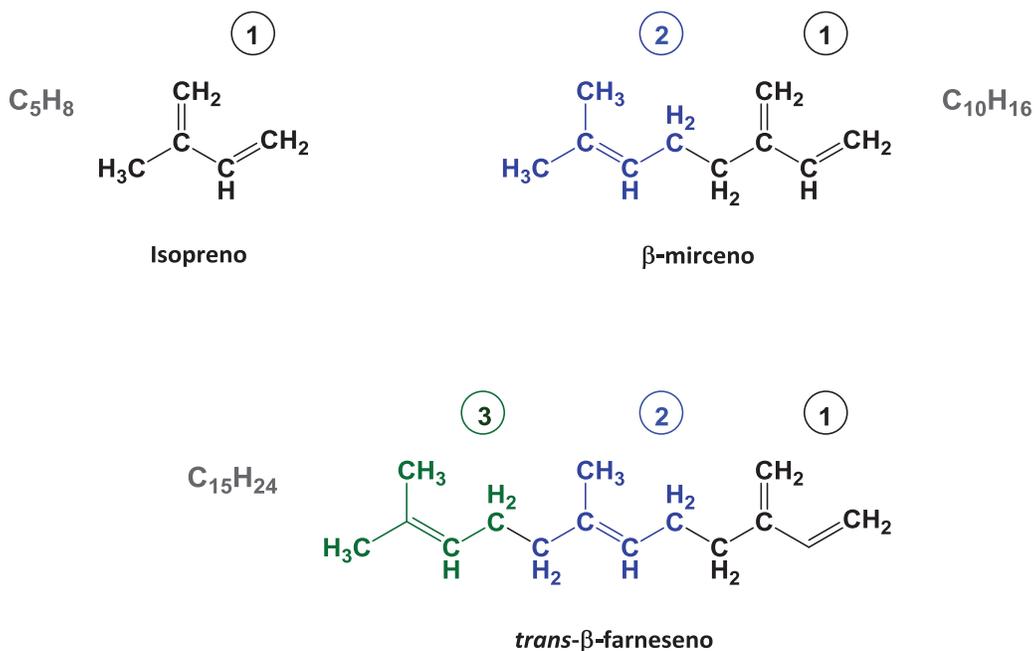


Figura 20. Estructura química del Isopreno, β -mirceno y el *trans*- β -farneseno [86, 88].

Debido a que los terpenos pueden polimerizar y a la creciente demanda de polímeros sostenibles, los monómeros de terpenos han atraído gran interés por el potencial para sustituir monómeros de dienos conjugados derivados del petróleo como el 1,3-butadieno y el isopreno. El β -mirceno y el *trans*- β -farneseno son dos de los terpenos con mayor potencial para sintetizar polímeros sostenibles para muchas aplicaciones [47, 85]. Este trabajo de investigación se enfocó en la cinética de polimerización del β -mirceno.

2.3.1 El β -mirceno y polimirceno

El mirceno existe en dos formas isoméricas, el β -mirceno (7-metil-3-metileno-1,6-octadieno) y el α -mirceno (2-metil-6-metilen-1,7-octadieno). El más común es el isómero β -mirceno y a menudo cuando se habla del "mirceno" se refieren a este isómero [89, 90]. El α -mirceno (Figura 21, a la izquierda) no se produce de forma natural, pero se puede preparar fácilmente. En el β -mirceno hay tres dobles enlaces carbono-carbono (dos de ellos conjugados) y un terminal gem-dimetilo (Figura 21, a la derecha).

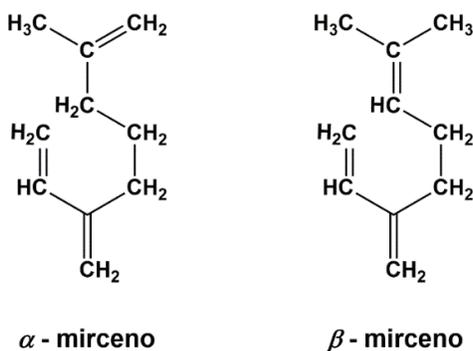


Figura 21. Estructuras isoméricas del mirceno

Aunque el β -mirceno se encuentra naturalmente en muchas plantas, rara vez se obtiene directamente de las plantas, ya que su extracción a gran escala no es viable [91], por lo que a menudo se produce a gran escala mediante la pirólisis del β -pineno, que es uno de los compuestos clave de la trementina [89].

El β -mirceno ha sido polimerizado vía radicales libres, tanto en masa [93, 94] como en emulsión [95, 96], vía aniónica [97-101], y vía coordinación, mediante catalizadores del tipo Ziegler Natta de tierras raras [102, 103], especialmente catalizadores de neodimio [47, 104, 105, 106]. El polimirceno obtenido por estos métodos de polimerización puede tener cuatro tipos diferentes de microestructura, *cis*-1,4, *trans*-1,4, 1,2 *vinilo* y 3,4 (Figura 22); el contenido en el polímero de cada

microestructura depende del método de polimerización utilizado para la síntesis [93, 95]. Con los catalizadores de neodimio, se han obtenido polímeros con un alto contenido *cis* en su microestructura.

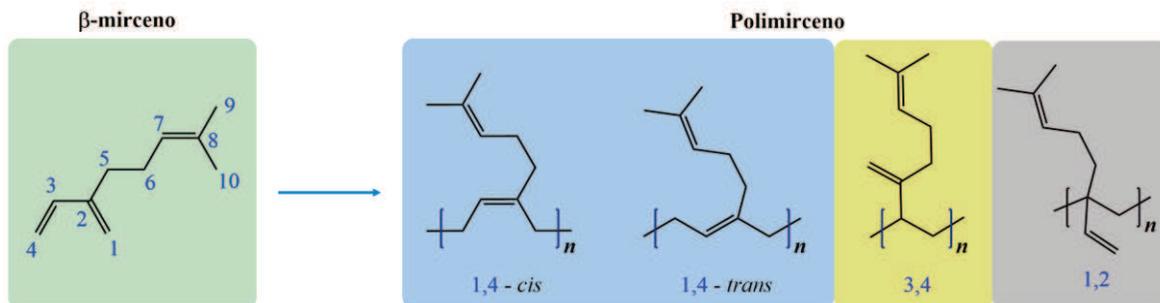


Figura 22. Representación esquemática de las microestructuras del polimirceno [93, 95].

Por su funcionalidad, el β -mirceno es el material de partida para una gama de productos de importancia industrial, por ejemplo, geraniol, nerol, linalool e isofitol [91]. También es posible la funcionalización selectiva posterior a la polimerización, debido a los grupos alquénicos presentes en el polimirceno, por lo que este polímero se puede modificar por hidrogenación, epoxidación, reticulación controlada, etc. [107].

Por todo lo anteriormente descrito, el polimirceno tiene potencial ser un polímero sostenible para su uso en diversas aplicaciones, por lo cual es importante estudiar sus propiedades, y, principalmente su cinética de polimerización.

2.4 Reología

2.4.1 Importancia del aumento de viscosidad durante los procesos de polimerización

Una de las características más importantes de las reacciones de polimerización es el aumento de la viscosidad en varios órdenes de magnitud ante el aumento de la conversión de monómero(s). El aumento de la viscosidad depende de las condiciones de reacción, la concentración y las propiedades del polímero formado [108, 109, 110].

En los sistemas de polimerización en solución y en masa (sistemas homogéneos) la viscosidad aumenta según una ley de potencia respecto a la conversión. Los procesos de polimerización en masa son difíciles de mezclar y presentan mayores problemas para poder disipar el calor debido a la alta viscosidad de la masa de reacción [109]. En la polimerización en solución se reduce la viscosidad gracias a la presencia del solvente, con lo cual se mejora el mezclado y se obtiene una mejor transferencia de calor durante la polimerización; aun así, se sigue presentando un gran aumento de viscosidad durante la polimerización. En el caso de la polimerización en emulsión, estabilizada por surfactantes de baja masa molar, la viscosidad también aumenta según una ley de potencia respecto a la conversión (dependiendo las propiedades de la fase continua, del contenido de sólidos, tamaño de partícula, etc.), pero es moderado en comparación con la polimerización en masa; y durante la polimerización en suspensión, la viscosidad de la dispersión permanece prácticamente sin cambios. Los cambios relativos de viscosidad en función con la conversión polimerización en masa, solución, emulsión y polimerización en suspensión se ilustran cualitativamente en la *Figura 23* [96].

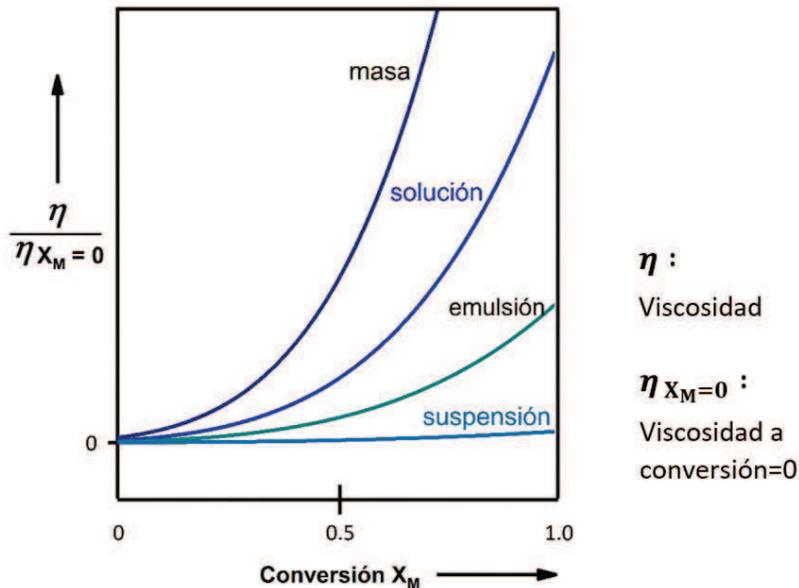


Figura 23. Representación de cambios en viscosidad en función de la conversión (X) en polimerizaciones en masa, solución, emulsión y suspensión [109].

La viscosidad es un parámetro importante del proceso de polimerización ya que puede afectar significativamente la cinética de polimerización, así como los balances de calor, masa y momento del reactor de polimerización. El aumento de viscosidad durante la polimerización ocasiona problemas de mezclado y de eliminación de calor que influyen en las propiedades finales del polímero, como la distribución del tamaño de las partículas, el peso molecular promedio en número (M_n) y el peso molecular promedio en peso (M_w). Se han implementado técnicas de fluidodinámica computacional (CFD) para analizar los procesos de flujo y mezclado durante la polimerización en las diferentes regiones del reactor [13-18]. También, se han aplicado conceptos de reología para utilizar la viscosidad como un parámetro para obtener información de la cinética de polimerización a partir de mediciones de la viscosidad, o predecir la viscosidad a una dada conversión, a partir de los parámetros cinéticos [111], mediante modelos que conjugan el comportamiento reológico y la cinética de polimerización. Respecto a la aplicación de la reología en los procesos de polimerización, la ciencia que se encarga de estudiar el cambio de viscosidad durante las reacciones de polimerización, se conoce como reocinética.

La finalidad de este trabajo fue estudiar experimentalmente las polimerizaciones de β -mirceno vía CCTP (en solución) y desarrollar un modelo matemático basado en el método de momentos. Con la obtención de parámetros cinéticos y a través de un modelo reocinético que relaciona la viscosidad a corte cero con el peso molecular promedio en peso y la conversión, es factible vincular la viscosidad a corte cero con la cinética de polimerización. La viscosidad de corte cero es una propiedad crítica para entender el comportamiento viscoso de las soluciones poliméricas en condiciones de flujo lento o en reposo. En este estudio, nos enfocamos en medir la viscosidad a corte cero utilizando un reómetro con configuración de cilindros concéntricos. Este método permite un control preciso del flujo y una medición exacta de la viscosidad bajo bajas tasas de deformación, minimizando los efectos de borde o de pared (distorsiones en el comportamiento del fluido cerca de las superficies del equipo de medición). Así que, antes de abordar los conceptos y modelos utilizados en la reocinética, es conveniente explicar el comportamiento reológico de los polímeros, especialmente en solución, dado que el estudio reocinético es para un sistema de polimerización en solución.

En las secciones 2.4.2, 2.4.3 y 2.4.4 se explican los conceptos reológicos necesarios para comprender el comportamiento de la viscosidad de soluciones poliméricas y posteriormente se aborda el tema de reocinética en la sección 2.5.

2.4.2 Fluidos y viscosidad: Ley de Newton para la viscosidad

Físicamente, un fluido se define como una sustancia que se deforma continuamente (o fluye) bajo la aplicación de una tensión tangencial o esfuerzo de corte; el flujo es, por lo tanto, una respuesta directa al esfuerzo de corte. A diferencia de los sólidos, que tienden a recuperar su forma original después de ser deformados, regularmente los fluidos no recuperan su forma una vez que han sido deformados o han fluido [112].

Los fluidos presentan una resistencia interna a fluir, la medida de esta resistencia se conoce como viscosidad (η). Por ejemplo, la miel tiene una mayor resistencia al flujo en comparación con el agua. La viscosidad de la miel puede rondar los 10000 centipoises aproximadamente (dependiendo del contenido de humedad), mientras que la del agua es de aproximadamente 1 centipoise (a temperatura ambiente) [113, 114]. La viscosidad η de un fluido está afectada por muchas variables, siendo la temperatura una de ellas. En los líquidos, conforme aumenta la temperatura, las fuerzas viscosas son superadas por la energía cinética, dando lugar a una disminución de η . En los gases η aumenta al incrementar la temperatura, ya que aumenta el movimiento de las moléculas ocasionando más colisiones entre ellas [115]. Otra variable que puede afectar la viscosidad es la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) a la que es sometida el fluido. Sin embargo, la velocidad de corte no afecta la η en todos los fluidos. Estos fluidos se conocen como Newtonianos, que son aquellos que su comportamiento sigue la ley de Newton; en estos fluidos η permanece constante al someterse a diferentes velocidades de corte $\dot{\gamma}$ (manteniendo una misma temperatura). La ley de Newton de la viscosidad (Ecuación 10) establece que el esfuerzo de corte τ_{xy} aplicado a un fluido es directamente proporcional a la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ con la que fluye [115-120], donde la constante de proporcionalidad lineal es η .

$$\tau_{xy} = \pm \eta \cdot \dot{\gamma}_{xy} \quad (10)$$

Donde:

$$\dot{\gamma}_{xy} = \frac{dv_x}{dy} \quad (10.1)$$

La Ecuación (10) representa la ley de Newton de la viscosidad, y ambos signos " + " o " – " son válidos. Si se usa el signo positivo, el término τ_{xy} de la Ecuación 10 representa el esfuerzo cortante (o esfuerzo de corte) en la dirección x sobre una unidad de área perpendicular a la dirección de y . Si se usa el signo negativo, el término τ_{xy} representa el flujo de cantidad de movimiento que se transfiere desde una región con un valor más alto hasta una región con un valor más bajo, donde el primer índice x muestra la dirección en la que fluye la cantidad de movimiento, y el segundo índice y indica la dirección normal al flujo de cantidad de movimiento. Por su parte, η es la viscosidad del material, y $\dot{\gamma}_{xy}$ es la velocidad de corte. En cuanto a la Ecuación 10.1, v_x es la

velocidad del flujo en la dirección de x , dv_x es el diferencial de velocidades de dos capas de flujo adyacentes y dy es el diferencial de la distancia que las separa. $\dot{\gamma}$ se puede definir como como el gradiente de velocidad (dv_x/dy). [119-122].

Nota: En adelante, para la ecuación de la Ley de Newton para la viscosidad, por comodidad, se adoptará el uso del símbolo negativo, ya que este indica que el esfuerzo cortante actúa en dirección opuesta al gradiente de velocidad. Además, en lugar de usar el término “flujo de cantidad de movimiento”, se empleará “esfuerzo cortante” para referirse a τ_{xy} , ya que este término representa de manera más directa y clara la fuerza por unidad de área que actúa en una dirección específica. No obstante, si es necesario para describir mejor el fenómeno físico, también se utilizará el término “flujo de cantidad de movimiento”.

2.4.2.1 Ley de Newton y perfil de velocidad entre dos placas

La ecuación de la ley de la viscosidad de Newton fue originalmente una ecuación empírica derivada de los principios básicos que Newton describió en 1687. Una ecuación empírica se deduce de observaciones experimentales en lugar de derivarse de principios fundamentales. Newton llevó a cabo experimentos de flujo de corte en fluidos incompresibles, confinando estos entre dos placas, moviendo y midiendo la fuerza necesaria para mover la placa superior a diversas velocidades. El observó que el esfuerzo cortante τ_{xy} (fuerza aplicada/área de la placa), era directamente proporcional a la velocidad de corte $\dot{\gamma}_{xy}$ (velocidad de la placa/distancia entre placas). Esta relación constituyó la base de la ley de la viscosidad de Newton [120, 121].

En la *Figura 24*, que muestra el plano xy , se representa un fluido entre dos placas paralelas y el flujo inducido por el movimiento de la placa superior, resultado de la aplicación de un esfuerzo cortante. El fluido se mueve horizontalmente entre las placas en la dirección x . El esfuerzo cortante actúa en el plano xy en la dirección x , donde x es la dirección del movimiento de la placa superior y la separación entre las placas define la dirección y .

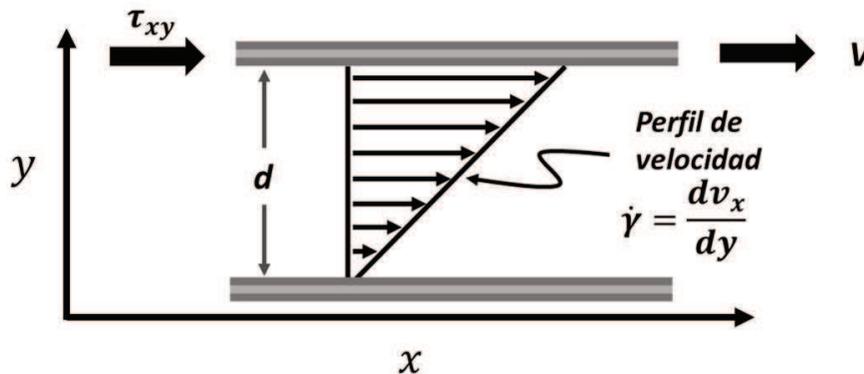


Figura 24. Perfil de velocidad de un fluido entre dos láminas planas paralelas en un flujo de corte simple estacionario. Relación entre el esfuerzo cortante (τ_{xy}) y la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$).

La ecuación de la ley de la viscosidad de Newton proporciona la relación entre el esfuerzo de corte simple y la velocidad en un tipo particular de flujo, conocido como flujo de corte simple. Observado el perfil de flujo entre dos placas paralelas en la Figura 24, se puede ver que al aplicar un esfuerzo de corte simple τ_{xy} (esfuerzo que actúa en el plano xy en la dirección x), las capas de fluido se desplazan paralelamente en la dirección de x , pero con diferentes velocidades en las distintas capas del material. Esto crea un gradiente de velocidad a lo largo de la dirección de y (dv_x/dy), resultando en un perfil de velocidad lineal entre las placas [120, 121, 123]. Este tipo de flujo se conoce como flujo de corte simple.

2.4.2.2 Generalización de la ley de Newton de la viscosidad a tres dimensiones.

La ley de Newton de la viscosidad, descrita por La Ecuación 10 ($\tau_{xy} = -\eta \cdot \dot{\gamma}_{xy}$), define la viscosidad en términos de un flujo de corte simple en estado estacionario, donde el fluido se mueve en una sola dirección. La velocidad del flujo se representa por un vector v con componentes en las direcciones x , y y z del sistema de coordenadas cartesianas; v_x , v_y y v_z [115, 120, 121, 123]. En el flujo de corte simple, la velocidad del flujo está definida por v_x , mientras los componentes v_y y v_z son cero, y v_x es únicamente una función de la dirección y ($v_x(y)$).

En la Figura 25 se representa de manera tridimensional (en el sistema de coordenadas x, y, z) el perfil de velocidad de un fluido entre dos láminas planas paralelas en un flujo de corte simple estacionario.

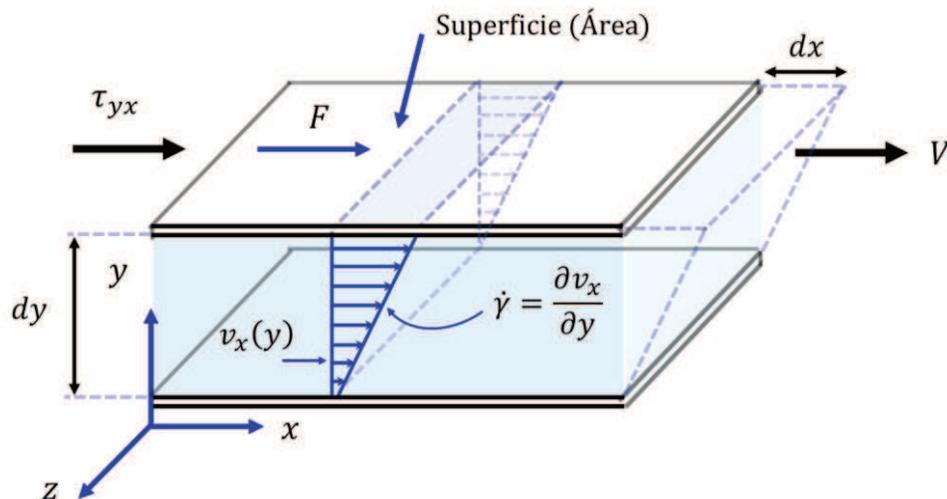


Figura 25. Perfil de velocidad de un fluido entre dos láminas planas paralelas en un flujo de corte simple estacionario, en una representación tridimensional.

Sin embargo, usualmente se tiene interés en cómo se comporta un fluido en flujos más complicados que el flujo de corte simple, en los cuales los tres componentes de la velocidad pueden depender de las tres coordenadas. Por lo tanto, se debe utilizar una expresión más general que la ley de Newton de la viscosidad (*Ecuación 10*), la cual se extienda a las tres dimensiones espaciales pero que se simplifique en un flujo de corte en estado estacionario. Esta generalización no es simple; de hecho, a los matemáticos les llevó aproximadamente un siglo y medio lograrla [121]. Esta ecuación más general se conoce como la ley de Newton de la viscosidad generalizada en tres dimensiones, o la ecuación constitutiva para los fluidos newtonianos.

La ley de Newton de la viscosidad se expresa inicialmente en términos del esfuerzo cortante τ_{xy} , ya que, en un flujo unidimensional, el esfuerzo viscoso se describe adecuadamente con esta medida. Sin embargo, cuando el flujo se extiende a las tres dimensiones espaciales, los esfuerzos viscosos presentan componentes adicionales [115, 120, 121]. En este contexto, el flujo de cantidad de movimiento implica el gradiente del vector de velocidad del flujo. Por lo tanto, la ley de Newton generalizada en tres dimensiones se expresa en términos del tensor de esfuerzos viscosos $\boldsymbol{\tau}$, y del gradiente del vector velocidad, $\nabla \mathbf{v}$. Como sabemos, las cantidades escalares tienen magnitudes, y los vectores se definen en términos de dirección y magnitud y tienen tres componentes. Por su parte, el gradiente de un vector (por ejemplo, el gradiente de velocidad $\nabla \mathbf{v}$), implica dos direcciones: la dirección de la cantidad vectorial (la dirección de \mathbf{v}) y la dirección en la que varía (la dirección del gradiente). Tales cantidades se llaman tensores de segundo orden o diadas, y tienen nueve componentes. Un escalar es un tensor de orden cero, y un vector es un tensor de primer orden. Generalmente, cuando no se especifica el orden, el término “tensor” se refiere a un tensor de segundo orden. Sin embargo, es importante recordar que los tensores pueden ser de cualquier orden. En el caso de los esfuerzos viscosos en tres dimensiones, se trata de un tensor de segundo orden con 9 componentes τ_{ij} , donde i y j representan, respectivamente, la cara normal y la dirección en las que actúa el esfuerzo [115, 120, 121]. Por ejemplo, τ_{zx} representa el esfuerzo cortante actuando en la dirección x sobre una cara normal al eje z (Ver *Figura 26*). En forma matricial, el tensor de esfuerzos viscosos $\boldsymbol{\tau}$ se expresa como la *Ecuación 11*:

$$\boldsymbol{\tau} = \underline{\underline{\boldsymbol{\tau}}} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad (11)$$

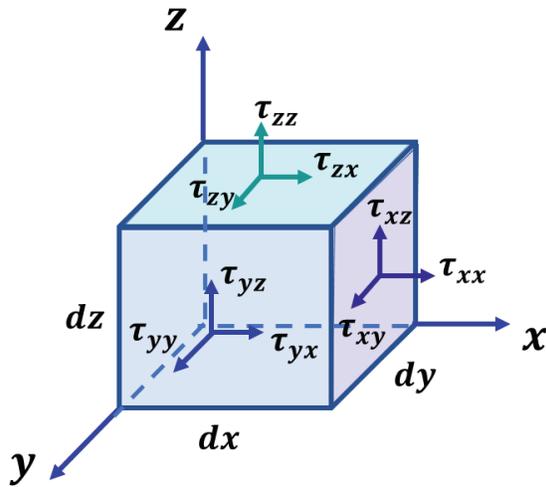


Figura 26. Representación del tensor de esfuerzos viscosos mediante sus componentes en un elemento de volumen cúbico. Aquí, cada superficie puede experimentar un componente de esfuerzo normal (fuerza aplicada perpendicular a la superficie), y dos componentes de esfuerzo de corte (fuerza aplicada tangencialmente a la superficie). Se muestran las direcciones de los esfuerzos normales (τ_{xx} , τ_{yy} , τ_{zz}) y cortantes (τ_{xy} , τ_{yx} , τ_{xz} , τ_{zx} , τ_{yz} , τ_{zy}) cuando estos son positivos.

En cuanto al gradiente del vector velocidad, es necesario definir primero el vector velocidad en sí. En un patrón de flujo muy general, la velocidad del fluido puede estar en varias direcciones en distintos lugares y puede depender del tiempo t . Para el sistema de coordenadas cartesianas, los componentes del vector velocidad son dados por $v_x = v_x(x, y, z, t)$, $v_y = v_y(x, y, z, t)$ y $v_z = v_z(x, y, z, t)$. Además, si se cumple que $v_1 = v_x$, $v_2 = v_y$, $v_3 = v_z$, el vector velocidad queda definido como:

$$\mathbf{v} = \underline{v} = (v_x, v_y, v_z) = (v_1, v_2, v_3) \tag{12}$$

Entonces, el gradiente de velocidad $\nabla \mathbf{v}$ tiene 9 componentes, correspondientes a las derivadas parciales respecto a x, y, z , de cada uno de los tres componentes del vector. Esto forma un tensor de segundo orden, cuyo componente ij es $(\partial v_j / \partial x_i)$, y se expresa en forma matricial como:

$$\nabla \mathbf{v} = \underline{\nabla v} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_x}{\partial z} \\ \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial z} \\ \frac{\partial v_z}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix} \tag{13}$$

Nótese que los términos resaltados en negrillas, denotan vectores o tensores (como en $\boldsymbol{\tau}$ y \boldsymbol{v}). También, en lugar de resaltar con negrillas, se puede colocar una línea debajo del símbolo para indicar que es un vector (como en \underline{v}), o se pueden colocar dos líneas abajo del símbolo para indicar que es un tensor (como en $\underline{\underline{\tau}}$).

a) Ley de Newton generalizada en notación vectorial-tensorial

La ley de Newton de la viscosidad generalizada en tres dimensiones expresado en términos del tensor de esfuerzos viscosos $\boldsymbol{\tau}$ y el gradiente de velocidad $\nabla \boldsymbol{v}$, en notación vectorial-tensorial es [115, 120, 121]:

$$\boldsymbol{\tau} = -\eta [\nabla \boldsymbol{v} + (\nabla \boldsymbol{v})^T] + \left(\frac{2}{3}\eta - k\right) (\nabla \cdot \boldsymbol{v}) \boldsymbol{I} \tag{14}$$

Donde:

η es la viscosidad

k es la viscosidad dilatacional o viscosidad volumétrica

\boldsymbol{I} es la matriz identidad

$\nabla \boldsymbol{v}$ es el tensor de gradiente de velocidad

$(\nabla \boldsymbol{v})^T$ es la transpuesta del tensor de gradiente de velocidad

$(\nabla \cdot \boldsymbol{v})$ es la divergencia del vector velocidad

$$\boldsymbol{I} = \underline{\underline{I}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{14.1}$$

$$(\nabla \boldsymbol{v})^T = (\nabla \underline{v})^T = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_x}{\partial x} & \frac{\partial v_y}{\partial x} & \frac{\partial v_z}{\partial x} \\ \frac{\partial v_x}{\partial y} & \frac{\partial v_y}{\partial y} & \frac{\partial v_z}{\partial y} \\ \frac{\partial v_x}{\partial z} & \frac{\partial v_y}{\partial z} & \frac{\partial v_z}{\partial z} \end{pmatrix} \tag{14.2}$$

$$(\nabla \cdot \boldsymbol{v}) = (\nabla \cdot \underline{v}) = \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} \quad \frac{\partial v_y}{\partial y} \quad \frac{\partial v_z}{\partial z}\right) \tag{14.3}$$

b) Ley de Newton generalizada en notación indicial

La ley de Newton de la viscosidad en tres dimensiones expresado en notación indicial es [120]:

$$\tau_{ij} = -\eta \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) + \left(\frac{2}{3}\eta - k \right) \left(\sum \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right) \delta_{ij} \quad (15)$$

Donde:

η es la viscosidad

k es la viscosidad dilatacional o viscosidad volumétrica

δ_{ij} es el delta de Kronecker

$\delta_{ij} = 1$ si $i = j$

$\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$

τ_{ij} es elemento ij del tensor de esfuerzos viscosos

Además, se cumple que $v_1 = v_x$, $v_2 = v_y$, $v_3 = v_z$; $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$

Por lo tanto:

$$\sum \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (15.1)$$

Respecto a los elementos τ_{ij} , cuando $i = j$, los componentes τ_{ii} ($\tau_{xx}, \tau_{yy}, \tau_{zz}$ en notación tridimensional) se denominan esfuerzos normales. Estos esfuerzos representan la tensión o compresión a lo largo de las direcciones principales del sistema de coordenadas.

Para $i = j$ entonces τ_{ij} es:

$$\tau_{ij} = \tau_{ii} = -2\eta \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right) + \left(\frac{2}{3}\eta - k \right) \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \quad (16)$$

Cuando $i \neq j$, los componentes τ_{ij} ($\tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{xz}, \tau_{yx}, \tau_{zy}$) son los esfuerzos cortantes. Estos esfuerzos representan la deformación debida a fuerzas aplicadas tangencialmente (paralelamente) a la superficie sobre la que actúan.

Para $i \neq j$, entonces τ_{ij} es:

$$\tau_{ij} = \tau_{ji} = -\eta \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) \quad (17)$$

2.4.2.3 Ley de Newton generalizada para un fluido incompresible

Para un fluido de densidad constante (un fluido incompresible, donde ρ no es una función del espacio ni del tiempo), es posible simplificar la ecuación de la ley de Newton de la viscosidad generalizada. Entonces para un fluido newtoniano incompresible, la *Ecuación 14* se simplifica a:

$$\boldsymbol{\tau} = -\eta [\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T] \quad (18)$$

De manera similar, la *Ecuación 15* se simplifica a:

$$\tau_{ij} = -\eta \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) \quad (19)$$

El tensor entre corchetes de la *Ecuación 18* se puede agrupar como el tensor de velocidad de deformación, $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$:

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T \quad (20)$$

Usando esta notación, el comportamiento de un fluido Newtoniano incompresible se describe con la ecuación:

$$\boldsymbol{\tau} = -\eta \dot{\boldsymbol{\gamma}} \quad (21)$$

Nótese que la *Ecuación 10* representa una ecuación escalar, mientras que la *Ecuación 21* representa una ecuación tensorial. En la *Ecuación 21*, $\boldsymbol{\tau}$ y $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ se destacan en negrillas por ser tensores, a diferencia de τ_{xy} y $\dot{\gamma}_{xy}$ que representan escalares en la *Ecuación 10*.

El flujo de corte simple estacionario es el más analizado y discutido en reología, y la mayoría de los reómetros están específicamente diseñados para realizar experimentos bajo este tipo de flujo. Esto se debe a que proporciona un entorno experimental bien controlado y sencillo, donde el gradiente de velocidad es constante y las condiciones de esfuerzo son uniformes. Esta simplicidad facilita la interpretación de los datos experimentales y la comparación entre diferentes materiales y estudios.

El perfil de velocidad de flujo para corte simple es definido por el vector $\boldsymbol{v} = (v_x, v_y, v_z) = (v_x, 0, 0)$. Entonces, para el flujo de corte simple, el tensor de velocidad de corte $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ quedan definido como:

$$\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \nabla \boldsymbol{v} + (\nabla \boldsymbol{v})^T = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_x}{\partial y} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_x}{\partial y} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (22)$$

Entonces, el tensor de esfuerzos viscosos $\boldsymbol{\tau}$, que define la ley de Newton de la viscosidad generalizada en tres dimensiones para flujo de corte simple, se define como:

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix} = -\eta \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_x}{\partial y} & 0 \\ \frac{\partial v_x}{\partial y} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\eta \frac{\partial v_x}{\partial y} & 0 \\ -\eta \frac{\partial v_x}{\partial y} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (23)$$

Para un fluido newtoniano incompresible en flujo de corte, solo dos de los nueve componentes cartesianos del tensor de esfuerzos son diferentes de cero, y estos dos componentes son iguales ($\tau_{yx} = \tau_{xy}$). Por lo tanto, la ecuación de la ley de Newton de la viscosidad para un fluido newtoniano incompresible se reduce al componente τ_{xy} o τ_{yx} :

$$\tau_{yx} = \tau_{xy} = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial y} = -\eta \dot{\gamma}_{xy} \quad (24)$$

Es decir, la ecuación de la ley de Newton de la viscosidad se reduce a una simple ecuación escalar, a la *Ecuación 7*.

2.4.2.4 Ley de Newton para flujo de Couette en corte simple.

Analizar un fluido bajo condiciones de flujo de corte simple simplifica el estudio de su deformación y proporciona datos claros y reproducibles sobre su comportamiento bajo condiciones controladas de velocidad y esfuerzo de corte. Para muchos reómetros prácticos, el flujo de corte simple solo se logra aproximadamente en el límite de espacios estrechos, ángulos pequeños y flujos relativamente lentos. En el caso de flujos que presentan simetría alrededor de un eje, como el caso de flujo en tuberías, entre cilindros concéntricos, o en torno a ejes rotativos, se utilizan coordenadas cilíndricas para especificar la ecuación de la ley de Newton de la viscosidad generalizada. Por lo tanto, cuando se analiza el flujo de corte en un reómetro, es conveniente usar coordenadas cilíndricas debido a que muchas geometrías de medición tienen una simetría axial. En la geometría de cilindros concéntricos o la geometría de Couette, el fluido a ser probado está confinado en el espacio estrecho entre dos cilindros (espacio anular). La velocidad de flujo \mathbf{v} de un fluido en una geometría de cilindros concéntricos queda definido en coordenadas cilíndricas como: $\mathbf{v} = (v_r, v_\theta, v_z)$. Por su parte, el tensor del gradiente de velocidad $\nabla\mathbf{v}$ en coordenadas cilíndricas (r, θ y z) se define con la *Ecuación 25*. Los parámetros r, θ y z representan lo siguiente: r es el radio o distancia radial, θ es el ángulo o coordenada angular, y z es la altura o coordenada axial.

$$\nabla\mathbf{v} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial v_r}{\partial r}\right) & \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta}{r}\right) & \left(\frac{\partial v_r}{\partial z}\right) \\ \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r}\right) & \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} - \frac{v_r}{r}\right) & \left(\frac{\partial v_\theta}{\partial z}\right) \\ \left(\frac{\partial v_z}{\partial r}\right) & \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta}\right) & \left(\frac{\partial v_z}{\partial z}\right) \end{pmatrix} \quad (25)$$

En la geometría de cilindros concéntricos el flujo es simétrico alrededor del eje del cilindro. El esquema de un reómetro en configuración de cilindros concéntricos para producir o aproximar el flujo de corte simple se muestra en la *Figura 27*. Cuando el cilindro interior (el bob) se rota a una velocidad angular constante, dado que el flujo es simétrico alrededor del eje del cilindro, la velocidad del fluido en la dirección tangencial v_θ no depende del ángulo θ , solo de la distancia radial r . Esto significa que el único componente de \mathbf{v} no nulo es v_θ , mientras v_r y v_z son cero. Por lo tanto, el gradiente de v_θ respecto a θ es cero ($\partial v_\theta / \partial \theta = 0$). Asumiendo que los cilindros son largos, también se pueden negar las variaciones en z ($\partial v_\theta / \partial z = 0$). Entonces, la velocidad del

fluído es solo una función de r ($v_\theta = v_\theta(r)$). Por lo tanto, en una geometría de cilindros concéntricos con un flujo de corte simple, $\nabla \mathbf{v}$ queda definido como:

$$\nabla \mathbf{v} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{v_\theta}{r} & 0 \\ \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (26)$$

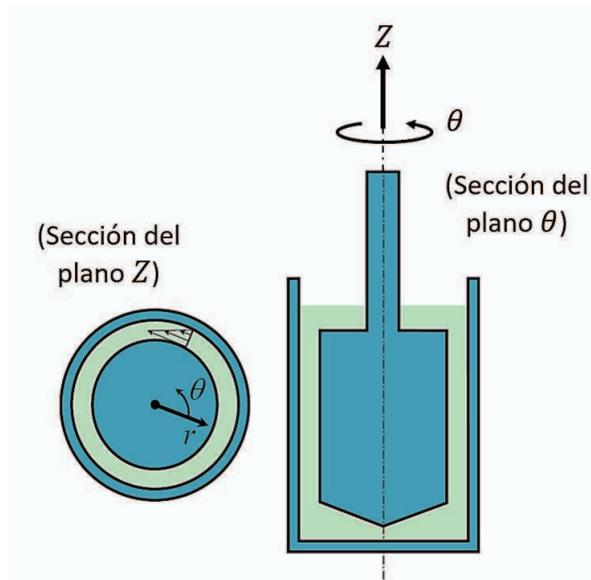


Figura 27. Perfil de velocidad de un fluido confinado en dos cilindros concéntricos [121].

En consecuencia, el tensor de velocidad en flujo de corte simple se define como:

$$\dot{\gamma} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} & 0 \\ \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (27)$$

Cuando se hace la suposición de que el espesor del espacio anular es muy pequeño, se puede despreciar los efectos de la curvatura, ya que se vuelven menos relevantes cuando la variación del radio es muy pequeña dentro del espacio anular. En esencia, la geometría se aproxima más a un sistema plano, donde los efectos curvados son mínimos. Entonces, cuando el espesor del

espacio anular es muy pequeño, el término $[v_\theta/r]$ que representan los efectos de la curvatura se puede despreciar en la expresión $[(\partial v_\theta/\partial r) - (v_\theta/r)]$. En una geometría de cilindros concéntricos con un espacio anular muy estrecho, el tensor de velocidad en flujo de corte simple queda definido como:

$$\dot{\gamma} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & 0 \\ \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (28)$$

Entonces, el tensor de esfuerzos viscosos τ , que define la ley de Newton de la viscosidad generalizada en tres dimensiones para flujo de corte simple en cilindros concéntricos, se define como:

$$\tau = \begin{pmatrix} \tau_{rr} & \tau_{r\theta} & \tau_{rz} \\ \tau_{\theta r} & \tau_{\theta\theta} & \tau_{\theta z} \\ \tau_{zr} & \tau_{z\theta} & \tau_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\eta \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & 0 \\ -\eta \frac{\partial v_\theta}{\partial r} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (29)$$

Si se reduce a los componentes diferente de cero se tiene que:

$$\tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = -\eta \frac{\partial v_\theta}{\partial r} \quad (30)$$

En este caso específico, la ley de Newton para flujo de Couette en corte simple se puede aproximar a un sistema rectangular al "desenrollar" el espacio anular, realizando una transformación de coordenadas. Al desenrollar el espacio anular, el componente radial r del gradiente de velocidad se convierte en una dirección y en coordenadas rectangulares, y el componente angular θ se convierte en una dirección x . Entonces se puede aproximar $\tau_{r\theta}$ o $\tau_{\theta r}$ en coordenadas rectangulares como:

$$\tau_{\theta r} \approx \tau_{xy} = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial y} = -\eta \cdot \dot{\gamma}_{xy} \quad (31)$$

2.4.2.5 Ley de Newton en Condiciones de Corte Simple: Simplificación del Modelo Reológico

En la sección 2.4.2.2 se exploró la ley de Newton de la viscosidad generalizada en tres dimensiones. Sin embargo, para este estudio se ha optado por utilizar únicamente la ley de Newton de la viscosidad para corte simple. Esta decisión se basa en que las mediciones de viscosidad se llevarán a cabo utilizando un reómetro con configuración de cilindros concéntricos, centrado en la caracterización del comportamiento del fluido bajo condiciones de corte simple. En la sección 2.4.2.4 se explica cómo se simplifica la descripción del flujo en un reómetro de cilindros concéntricos para aplicar la ley de Newton a corte simple. En la sección 2.4.3, donde se describirá el comportamiento de fluidos no Newtonianos, así como en los apartados posteriores que aborden el comportamiento reológico, se realizará un análisis basado exclusivamente en la ley de Newton de la viscosidad para corte simple. Además, nos centraremos exclusivamente en la viscosidad de corte cero porque en el régimen de bajas tasas de deformación, que es donde se define esta viscosidad, los efectos de los esfuerzos normales son mínimos y no influyen significativamente en su determinación. También cabe mencionar que, en bajas tasas de deformación, el comportamiento viscoelástico de muchos materiales se reduce predominantemente al comportamiento viscoso, con lo que se pueden despreciar los efectos elásticos. En la sección 2.4.3 se describe el comportamiento de fluidos no Newtonianos y la viscosidad a corte cero.

2.4.3 Fluidos no Newtonianos.

Muchos fluidos no siguen el comportamiento descrito por la ley de Newton, como es el caso de las soluciones poliméricas (especialmente concentradas) y los polímeros fundidos. Cuando las moléculas de polímero están contenidas en el fluido, tiene lugar una física mucho más complicada que el flujo newtoniano normal. A los fluidos que no siguen la ley de Newton de los fluidos viscosos se les denomina fluidos no Newtonianos. En los fluidos no newtonianos la viscosidad η no es constante y varía en función de la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ o del esfuerzo de corte τ_{xy} (cuando son independientes del tiempo) o en función del tiempo de aplicación del esfuerzo de corte (cuando son dependientes del tiempo) [120, 121, 124-131]. Para definir una viscosidad de corte efectiva en los fluidos no Newtonianos se utiliza el concepto de viscosidad aparente η_{ap} , que es la viscosidad que tiene un fluido a una determinada velocidad de corte $\dot{\gamma}_{xy}$ o a un determinado esfuerzo de corte τ_{xy} (Ecuación 32).

$$\eta_{ap} = \frac{\tau_{xy}}{\dot{\gamma}_{xy}} = f(\dot{\gamma}_{xy}) \quad (32)$$

La ecuación básica para un fluido no Newtoniano generalizado es la siguiente:

$$\tau_{xy} = \eta_{ap} \cdot \dot{\gamma}_{xy} \quad (33)$$

En la *Figura 28* se muestran el comportamiento de fluidos no Newtonianos independientes del tiempo, en un gráfico del esfuerzo de corte τ_{xy} frente a velocidad de corte $\dot{\gamma}$. Aquí se puede observar es cómo cambia el esfuerzo de corte τ_{xy} en función de la $\dot{\gamma}$. Para un fluido Newtoniano, τ_{xy} es directamente proporcional a la $\dot{\gamma}_{xy}$. En el caso de un fluido plástico de Bingham, existe un esfuerzo cortante mínimo que debe superarse para que empiece el flujo (esfuerzo de corte cero, τ_0 , o punto cedente) y, después de este esfuerzo mínimo, τ_{xy} es proporcional a la $\dot{\gamma}$. De manera general, en los fluidos no Newtonianos, no existe una relación lineal entre τ_{xy} y $\dot{\gamma}_{xy}$. Por este motivo, en los fluidos no Newtonianos se prefiere utilizar la viscosidad aparente η_{ap} medida a una velocidad de corte $\dot{\gamma}_{xy}$ específica, así como el esfuerzo de corte cero τ_0 si es relevante, para describir de manera más completa el comportamiento del flujo.

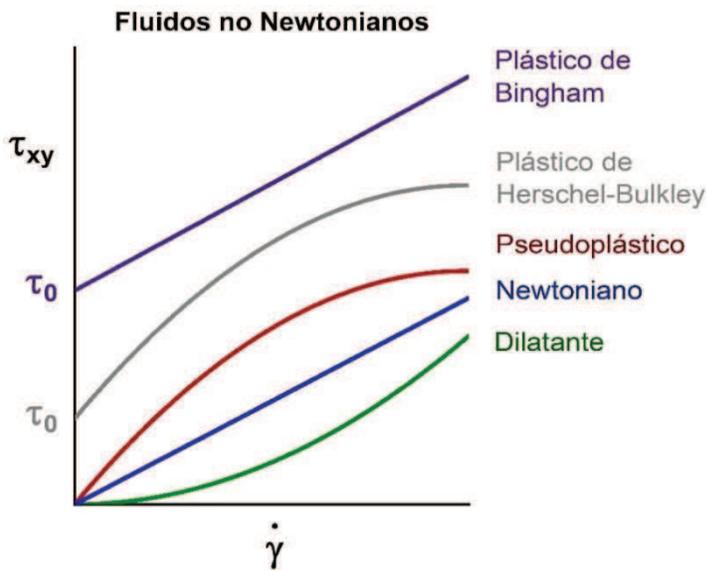


Figura 28. Diagrama de la curva del esfuerzo de corte τ_{xy} frente a velocidad de corte $\dot{\gamma}$ para fluidos Newtonianos y no Newtonianos [120, 121, 127].

En la Figura 29 se muestra el comportamiento de la viscosidad η frente a la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ en fluidos independientes del tiempo. Se puede observar que, en los fluidos no Newtonianos independientes del tiempo, la viscosidad puede aumentar o disminuir al aumentar la velocidad de corte (Figura 26).

En la Figura 30 se muestra el comportamiento de la viscosidad η en función del tiempo de corte para fluidos dependientes del tiempo [127, 129, 131]. En estos fluidos, la viscosidad disminuye o aumenta a medida que se sigue aplicando un esfuerzo cortante durante un período prolongado; en otras palabras, la viscosidad aumenta o disminuye en función del tiempo (Figura 27).

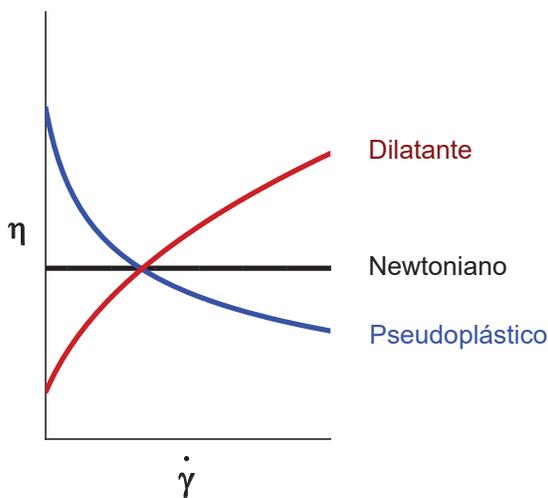


Figura 29. Diagrama de la curva del esfuerzo de corte frente a velocidad de corte para distintos fluidos.

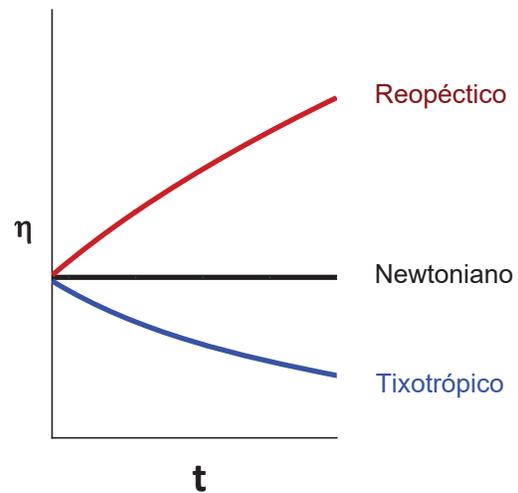


Figura 30. Diagrama de la curva del esfuerzo de corte frente a velocidad de corte en fluidos dependientes del tiempo.

2.4.3.1 Viscosidad a corte cero, η_0

En una curva de flujo de un fluido pseudoplástico, a mayores velocidades de corte aplicadas se observa una disminución de la viscosidad, conocida como “adelgazamiento por corte” (Figura 31). La mayoría de los polímeros fundidos y en solución manifiestan propiedades de adelgazamiento debido al esfuerzo de corte en el rango de velocidades de corte donde normalmente se procesan [131]. Sin embargo, a velocidades de corte lo suficientemente bajas, los polímeros se comportan como un fluido Newtoniano, es decir, la viscosidad se mantiene constante en ese rango. Este valor constante de la viscosidad a bajas velocidades de corte se conoce como viscosidad a corte cero (η_0) [127, 129, 131]. La viscosidad a corte cero proporciona una medida fundamental para caracterizar el comportamiento reológico de los fluidos no Newtonianos, especialmente en aplicaciones industriales donde se requiere un procesamiento a bajas tasas de deformación.

En la Figura 31 se muestra una curva de flujo con el comportamiento de una solución polimérica (fluido pseudoplástico), donde se puede observar que el comportamiento de la curva de flujo depende de la velocidad de corte; a bajas velocidades de corte, η es constante (comportamiento newtoniano) [130, 132-136], mientras que, si la velocidad de corte alcanza y supera un valor crítico ($\dot{\gamma}_{crit}$), η disminuye (comportamiento no newtoniano). Si la velocidad de corte es lo suficientemente baja para tener comportamiento newtoniano (menor a $\dot{\gamma}_{crit}$), se considera velocidad de corte cero, $\dot{\gamma}_0$. La viscosidad en el rango de velocidad de corte cero $\dot{\gamma}_0$ es la viscosidad a corte cero, η_0 . A una temperatura y una presión dada, η_0 es una función del peso molecular del polímero, la concentración de la solución, el tipo de unidades repetidas, contenido de ramificaciones, etc. [132-134, 136].

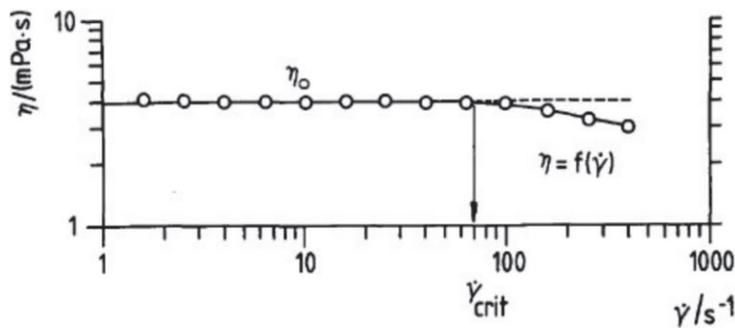


Figura 31. Curva de flujo de Solución de PAAm (Poliacrilamida) en agua a 25°C : $M_w = 7.9 \cdot 10^6$; $c = 0.1$ % en peso [136].

2.4.4 Relación de η_0 con M_w

En los polímeros monodispersos en fundido y en soluciones poliméricas concentradas, la relación η_0 con el peso molecular y la estructura del polímero, ha sido el tema de intensos estudios [137-143]. Con trabajos experimentales y teóricos, se ha relacionado la viscosidad η_0 de polímeros lineales con el M_w , donde se ha evidenciado la presencia de un doble régimen de viscosidad η_0 dependiendo del peso molecular M_w (Figura 32).

Conforme aumenta el peso molecular M_w existe un incremento directamente proporcional de la η_0 . Sin embargo, más allá de un cierto peso molecular crítico M_c (Cuando las moléculas tienen una longitud tal que las cadenas comienzan a enmarañarse entre ellas), que varía de polímero a polímero, se observa que η_0 aumenta mucho más rápidamente con el peso molecular del polímero (Figura 32) [138, 140-142]. Mientras que a bajos pesos moleculares, la relación de la viscosidad con el peso molecular es sustancialmente lineal ($\eta_0 \propto M_w$), a pesos moleculares mayores al M_c se produce una relación de la viscosidad con una potencia de 3.4 del peso molecular ($\eta_0 \propto M_w^{3.4}$), como se muestra en la Figura 32. Fox y Flory [137] propusieron la ecuación de la ley de potencia 3.4 en 1951, basándose en mediciones de fracciones de distribución estrecha de poliestireno y poliisobutileno. Sin embargo, en algunos sistemas, la potencia de M_w para $M_w > M_c$ parece ser ligeramente superior a 3.4 [142].

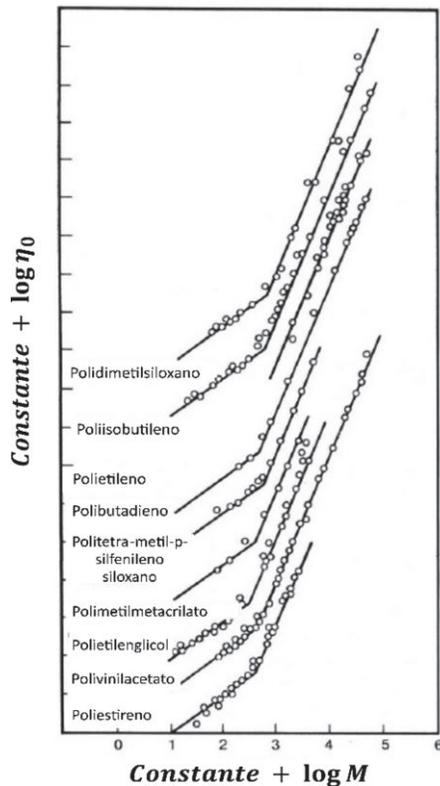


Figura 32. Viscosidad a corte 0, η_0 , frente a peso molecular para varios polímeros, en escalas logarítmicas. Los ejes se han desplazado para evitar aglomeraciones. Las líneas en el régimen de bajo peso molecular tienen pendientes de uno, mientras que las líneas en el régimen de alto peso molecular tienen pendientes de 3.4 [138, 142].

Berry y Fox [138] recopilaron datos sobre la viscosidad y el peso molecular de varios polímeros, los cuales se muestran en el gráfico de la *Figura 32*. A partir de estos datos, se puede resumir el comportamiento descrito anteriormente de la siguiente manera [140, 142]:

$$\eta_0 = K \cdot M_w^a \quad (34)$$

Donde K es una constante de proporcionalidad y a es el exponente de la ley de potencia para un polímero fundido. El valor de K es un indicador de la fricción interna y resistencia al flujo del material; a mayor K , mayor fricción interna, lo que se traduce en una mayor resistencia al movimiento y, por lo tanto, en una mayor viscosidad η_0 . El exponente a indica cómo varía la viscosidad a medida que aumenta el peso molecular del polímero, teniendo valores de $a \approx 1.0$ para $M_w < M_c$, y $a \approx 3.4$ para $M_w > M_c$.

No obstante, para la mayoría de los polímeros es aceptable considerar un rango de variación, donde:

$$a \approx 1.2 \pm 0.2 \quad \text{para} \quad M_w < M_c \quad (34.1)$$

$$a \approx 3.4 \pm 0.2 \quad \text{para} \quad M_w > M_c \quad (34.2)$$

Desde que la ecuación de la ley de potencia (*Ecuación 34*) fue propuesta, se ha demostrado que se aplica tanto a fundidos como a soluciones concentradas para muchas especies de polímeros. (140, 141, 142, 143). El comportamiento distintivo de doble régimen de η_0 frente a M_w en polímeros fundidos y soluciones altamente concentradas se atribuye comúnmente al enredo de cadenas. El valor característico M_c se determina mediante la intersección de las rectas trazadas por las dos ramas de la curva (Ver *Figura 33a*).

En el régimen de pesos moleculares M_w inferiores al M_c , a mayor peso molecular M_w , las cadenas poliméricas contienen una mayor cantidad de unidades monoméricas en su estructura, por lo que se alargan, lo que incrementa la fricción interna y la resistencia al flujo. En este régimen de bajos pesos moleculares, la viscosidad η_0 sigue las predicciones del modelo de Rouse [141, 143]. Este modelo representa un polímero como una cadena compuesta por N perlas conectadas por $N - 1$ resortes lineales. Cada perla simula un segmento del polímero, y los resortes representan las interacciones entre estos segmentos. Por lo tanto, a medida que aumenta el tamaño de la cadena (es decir, el número de segmentos), la fricción interna aumenta. En este régimen de pesos moleculares M_w (inferiores al M_c), la viscosidad η_0 aumenta (casi) proporcionalmente al incremento del peso molecular M_w , es decir, η_0 aumenta proporcionalmente al aumento de unidades monoméricas en la cadena polimérica.

Mientras, en el régimen de pesos moleculares M_w mayores al M_c , a medida que las cadenas se hacen más largas, comienzan a interactuar y enredarse entre sí. Los enredos entre cadenas poliméricas crean un impedimento adicional al flujo, lo que contribuye significativamente al aumento de la viscosidad η_0 . En resumen, en pesos moleculares M_w inferiores al M_c , la viscosidad η_0 aumenta principalmente debido a la longitud de la cadena individual (contribución monomérica al aumento de viscosidad η_0), pero en pesos moleculares M_w mayores al M_c , los enredos entre cadenas tienen una contribución mayor y aceleran el aumento de la viscosidad η_0 (contribución de los enredos entre las cadenas al aumento de viscosidad η_0). En la *Figura 33a* se representan las pendientes de los dos regímenes de pesos moleculares, observándose un cambio abrupto de pendiente en el valor $M_w = M_c$, que marca la transición entre el régimen de contribución monomérica y el régimen de contribución por enredos.

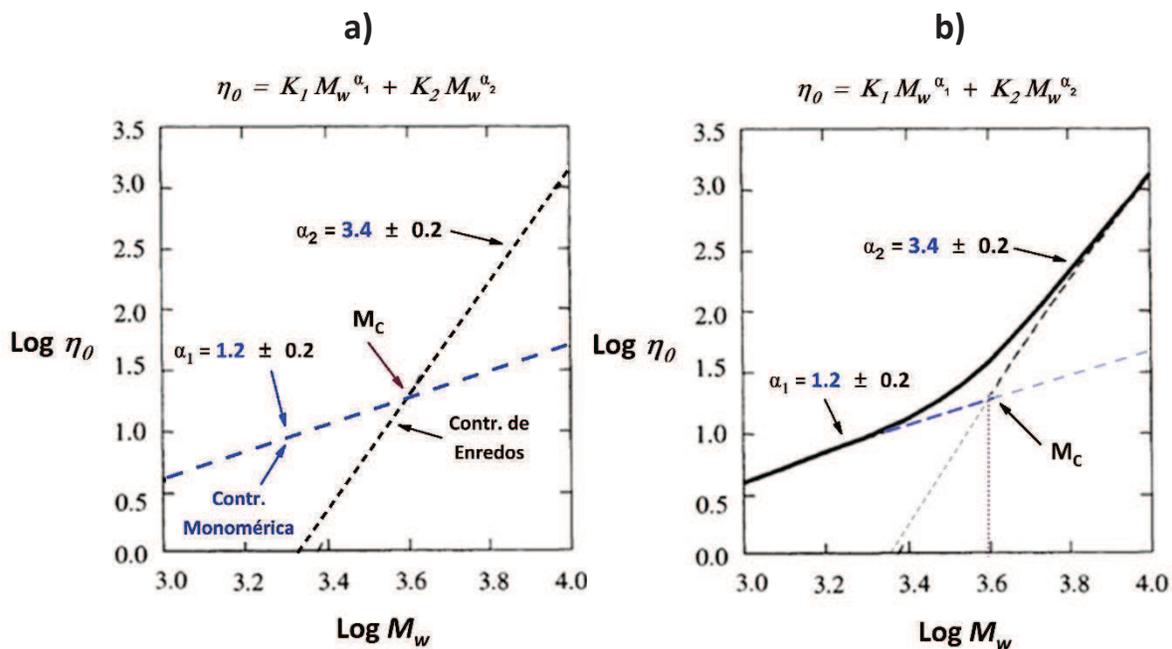


Figura 33. Viscosidad como función del peso molecular: a) M_c , contribución monomérica y la contribución por enredos independientes, y b) Comportamiento real del doble régimen en un polímero.

Por otra parte, en la *Figura 33b*, la línea negra continua representa el comportamiento típico de la viscosidad η_0 en función del peso molecular M_w en un polímero, cuando el peso molecular M_w varía desde $M_w \ll M_c$ hasta $M_w \gg M_c$, y no se observa un cambio abrupto de pendiente entre regímenes, sino una transición suave y continua. Este comportamiento de la viscosidad η_0 en función del peso molecular M_w sugiere que no existe una discontinuidad real en M_c , y que las ecuaciones del régimen de contribución monomérica (Ecuación 34 y 34.1, $\eta_0 \approx K M_w$), y la ecuación del régimen de contribución por enredos (Ecuación 34 y 34.2, $\eta_0 \approx K M_w^{3.4}$), son asíntotas de una

curva continua. Esto indica que podría ser posible representar todo el rango de pesos moleculares mediante una única ecuación de la forma (*Ecuación 35*) (Locati):

$$\eta_0 \approx K_1 M_w^{(a_1)} + K_2 M_w^{(a_2)} \approx K_1 M_w + K_2 M_w^{3.4} \quad (35)$$

Donde:

$$a_1 \approx 1.0 \text{ para } M_w < M_c, \quad (35.1)$$

$$a_2 \approx 3.4 \text{ para } M_w > M_c, \quad (35.2)$$

Una posible interpretación de la *Ecuación 35*, es considerar que $K_1 M_w$ representa una contribución newtoniana a la viscosidad, relacionada con las cadenas que no están enredadas, mientras que $K_2 M_w^{3.4}$ corresponde a una contribución no newtoniana que surge del enredo de cadenas. En M_c , ambos términos son iguales ($K_1 M_w = K_2 M_w^{3.4}$) y, de acuerdo con las observaciones experimentales, todavía se puede detectar una contribución no newtoniana a pesos moleculares M_w significativamente menores a M_c . En otras palabras, la transición entre el flujo newtoniano y no newtoniano en sistemas poliméricos no es abrupta, lo que implica que el peso molecular crítico M_c es más bien un valor teórico o representativo dentro de un rango de pesos moleculares donde ocurre el cambio en el comportamiento reológico.

En consecuencia, podemos hablar de tres regímenes de flujo: *a)* el régimen monomérico (newtoniano) *b)* el régimen de transición, donde el comportamiento de flujo monomérico coexiste con un comportamiento incipiente de tipo enredo; y finalmente *c)* el régimen de alto enredo o entrelazamiento.

La *Ecuación 35* ofrece una descripción más completa y precisa del comportamiento de la viscosidad en función del peso molecular de los polímeros, especialmente al capturar la transición suave entre los regímenes de contribución monomérica y por enredos. La principal ventaja de esta ecuación radica en que combina ambos regímenes en una sola expresión, lo que permite una transición gradual en el comportamiento de la viscosidad, en lugar de suponer un cambio abrupto en M_c . La *Ecuación 35* considera que, en el régimen de transición, donde M_w es cercano a M_c , ambos términos contribuyen. Esto permite describir con mayor exactitud el comportamiento experimental en este intervalo, proporcionando una visión más detallada del flujo reológico de los polímeros en función de su peso molecular. De este modo, es capaz de capturar con mayor precisión la evolución de la viscosidad a lo largo de todo el rango de pesos moleculares, proporcionando una representación más realista de los sistemas poliméricos.

Es importante mencionar que todos estos conceptos reológicos, explorados en esta sección, contribuyen a facilitar la comprensión de la selección de ecuaciones reológicas que sirven como base para las ecuaciones reocinéticas.

2.5 Reocinética

La reocinética se encarga de estudiar el cambio de viscosidad durante el proceso de polimerización, estableciendo una relación cuantitativamente entre la viscosidad y la cinética de polimerización. El término reocinética ("rheokinetics") apareció por primera vez en la literatura científica en 1980, en el artículo "Rheology in Polymerization Process" [144], donde Malkin, su autor, la definió como "la reología de los sistemas que cambian con el tiempo, debido a la polimerización en curso, que no se puede estudiar sin tener en cuenta la cinética de las reacciones químicas". Malkin baso sus conceptos en ecuaciones reológicas que relacionan la η_0 , con el M_w , y la concentración c , de soluciones poliméricas, para establecer una conexión entre η_0 , c , y M_w en un sistema donde se está formando polímero a partir de monómero (solución reactiva) [144, 145].

Como se vio en la sección de relación del peso molecular con la viscosidad η , la ecuación que relaciona η_0 y M_w en un polímero lineal con una distribución de pesos moleculares estrecha, tanto en fundido como en solución, es la ley de potencia para la viscosidad: $\eta_0 = K \cdot M_w^a$ (Ecuación 34).

Por otra parte, la ecuación que relaciona la c con la η , tanto en soluciones diluidas y concentradas, es $\eta = k \cdot c^b$.

En el caso de soluciones concentradas que contienen el mismo polímero con un M_w constante, pero con diferente c , para establecer la relación entre η_0 y c , se puede utilizar la función de potencia:

$$\eta_0 = K_0 c^b \tag{36}$$

En cuanto a la relación entre η_0 , la concentración c en una solución polimerica y el M_w del polímero, esta relación se puede expresar como una función de potencia mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_0 = K M_w^a c^b \tag{37}$$

Donde K, b, a son constantes.

En el contexto del estudio de la reocinética, Malkin fue uno de los pioneros en llevar a cabo estudios experimentales y desarrollar modelos matemáticos [144-146]. El análisis fenomenológico y matemático implementado por Malkin para el desarrollo de modelos reocinéticos se basa en la Ecuación 37. Este autor, postuló que el aumento de la viscosidad inicial η_0 de la solución (masa reactiva) durante el proceso de polimerización depende tanto de la concentración del polímero c como del M_w del polímero formado. Es evidente que, además de relacionar η_0 , M_w y c en una solución de polímero no reactiva, la Ecuación 37 puede establecer la relación entre η_0 , M_w y c en cualquier instante específico durante la polimerización [144-152].

La Ecuación 37 puede modificarse mediante procedimientos matemáticos para desarrollar un modelo reocinético. En un proceso de polimerización, resulta más conveniente utilizar la conversión para referirse a la cantidad de polímero formado presente en el sistema, en lugar de la concentración del polímero formado. La concentración c del sistema en un momento determinado depende de la X alcanzada hasta ese momento. Por lo tanto, en un proceso de polimerización la concentración de polímero (en masa) c , y la conversión de monómero (fraccional) X , se pueden relacionar mediante la ecuación:

$$c \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] = k \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] \cdot X \quad (38)$$

Donde

$$k \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] = \frac{\text{masa de monómero alimentada al reactor [g]}}{\text{Volumen del sistema reactante [l]}}$$

Por lo tanto, al sustituir en la Ecuación 37 la concentración c por la conversión X mediante la relación $c^b = k^b \cdot X^b$ y al sustituir K utilizando la relación $K \cdot k^b = K_1$, la viscosidad η_0 de la solución que está polimerizando, en función del M_w y de la conversión del polímero X , se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_0 = K_1 M_w^a X^b \quad (39)$$

Donde K_1, b, a son constantes.

Un aspecto crucial en el estudio reocinético es que tanto M_w como X pueden establecerse como funciones de los parámetros cinéticos de la polimerización, concentraciones iniciales y el tiempo de polimerización. Con esta premisa, Malkin desarrolló modelos reocinéticos mediante la Ecuación 39, sustituyendo M_w y X por sus respectivos parámetros cinéticos. Malkin formuló modelos para la polimerización aniónica, vía condensación y vía radicales libres, utilizando simplificaciones de la cinética de polimerización y estableciendo la viscosidad como una función de constantes cinéticas y el tiempo de polimerización [144-147]. Cabe señalar que al desarrollar un modelo reocinético, se puede abordar el problema y resolverlo desde dos enfoques distintos: el primero se centra en determinar la viscosidad mediante la medición de la conversión y con la ayuda de un modelo cinético (problema reocinético directo); el segundo, se concentra en determinar los parámetros cinéticos a partir de las mediciones de viscosidad durante la polimerización (problema reocinético inverso) [147]. Tanto M_w como X pueden expresarse como funciones del tiempo. En un problema reocinético directo, el objetivo es establecer la viscosidad de un sistema que se encuentra polimerizando como una función del tiempo, $\eta_0(t)$ [146, 147]:

$$\eta_0 = f(k_i, k_p, \dots, [M]_0, \dots, t) = f(t) = \eta_0(t) \quad (40)$$

En la resolución de un problema reocinético directo, es necesario resolver las ecuaciones cinéticas para obtener la conversión X y el M_w en función del tiempo. Luego, se describe la viscosidad en términos de la X y el M_w para posteriormente expresarla en función del tiempo, $\eta_0(t)$.

$$X = f(k_i, k_p, \dots, [M]_0, \dots, t) = X(t) \quad (40.1)$$

$$M_w = f(k_i, k_p, \dots, [M]_0, \dots, t) = M_w(t) \quad (40.2)$$

$$\eta_0(t) = K_1 \cdot [\bar{M}_w(t)]^a \cdot [X(t)]^b \quad (40.3)$$

Este trabajo de tesis se enfocará en desarrollar un modelo reocinético para calcular la viscosidad en función del tiempo, seguido de una comparación entre la viscosidad calculada y la experimental. Es decir, se abordará desde la perspectiva de un problema reocinético directo. En adelante, al referirnos a estudios reocinéticos, nos centraremos en problemas directos.

Otro aspecto crucial en los estudios reocinéticos es que el valor de a puede variar durante una polimerización, ya que los pesos moleculares pueden cambiar desde M_w menores a M_c hasta M_w mayores a M_c . Al igual que en la ecuación de la ley de potencia para la viscosidad (donde no se contempla la concentración c o la conversión X), en la *Ecuación 39* ($\eta_0 = K_1 M_w^a X^b$), el valor de a será aproximadamente 1 cuando $M_w < M_c$, y aproximadamente 3.4 para $M_w > M_c$.

En el caso de soluciones poliméricas, la concentración influye en el tamaño en el que las cadenas comienzan a enmarañarse entre sí. Por lo tanto, a menor concentración de polímero, se necesita un M_w mayor para alcanzar el M_c , y viceversa; a una mayor concentración de polímero, se requiere un M_w menor para alcanzar el M_c . En la *Figura 34* se muestra el comportamiento descrito anteriormente. Este comportamiento deberá tomarse en cuenta en un modelo reocinético para polimerizaciones que generan polímeros con M_w parecidos, pero con diferente relación monómero/solvente, ya que el valor de M_c para una polimerización con una concentración de monómero no será el mismo para otra polimerización con diferente concentración de monómero.

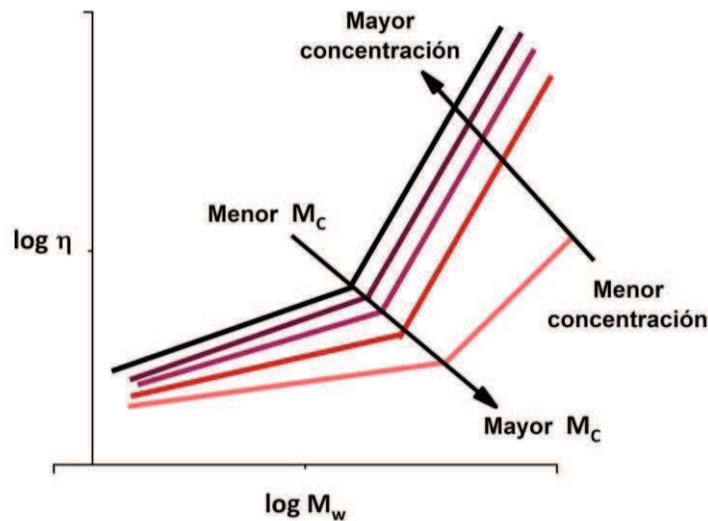


Figura 34. Doble régimen de η_0 frente a M_w en soluciones con diferentes concentraciones.

En relación con los estudios reocinéticos, como se mencionó anteriormente, Malkin llevó a cabo investigaciones sobre polimerización aniónica, vía de condensación y vía de radicales libres [144-164]. La mayoría de los estudios reocinéticos reportados (excluyendo los estudios sobre el curado o entrecruzamiento de polímeros [154-159, 164]), se han centrado en polimerizaciones por radicales libres. Por ejemplo, Cioffi *et al.* en 2001 [148] estudiaron la reocinética y la influencia de la velocidad de corte sobre el efecto Trommsdorff (efecto gel) durante la polimerización por radicales libres, mientras que en 2004 el mismo grupo [149] estudió la reocinética de la polimerización por radicales libres utilizando un reómetro de barril helicoidal, considerándolo un modelo a pequeña escala de grandes reactores, en especial extrusoras. Años antes, en 1997, Malkin y Kulichikhin investigaron la reocinética de la polimerización vía radicales libres de acrilamida en solución acuosa [160]. La mayoría de los estudios reocinéticos por radicales libres se han realizado en viscosímetros o reómetros modificados, adaptados con equipos calorimétricos o espectrométricos que permiten medir la conversión de la reacción.

Por otro lado, los estudios reocinéticos no se limitan a los métodos de polimerización mencionados anteriormente. En 2012, Madbouly *et al.* [152] realizaron un estudio reocinético de polimerización metatésica por apertura de anillo. En estudios más recientes, Sung y Fang (2018) [161] estudiaron los cambios reológicos durante la modificación de carboximetil hidroxietil celulosa (CMHEC) con trietanolamina, centrándose en la variación de la viscosidad al incorporarse el modificador (trietanolamina) al polímero de CMHEC. Otros ejemplos de estudios reocinéticos incluyen el realizado por Beatriz Lucio (2021), sobre el curado para formar poliuretano de alto

rendimiento utilizando diisocianato de 1,6-hexametileno como agente de curado [162], el de Sangeeta Sankhla *et al.* (2021), sobre el estudio del comportamiento reocinético y la resistencia mecánica durante el curado de una resina epoxi curada con anhídrido que contiene nanocristales de celulosa dispersos [163], y el de Catherine Thoma *et al.* 2021, sobre el estudio reocinético del curado de un adhesivo hecho a base de carbohidratos y aminas [164]. Cabe mencionar que los estudios reocinéticos no se limitan solo a las reacciones de polimerización o entrecruzamiento (curado) de polímeros. Por ejemplo, Hao Chen *et al.* (2019) estudiaron el comportamiento reológico de una suspensión de microalgas utilizada para la producción de biocombustible, describiendo la variación de la viscosidad con el tiempo de reacción a diferentes temperaturas. En este caso de estudio, la variación de viscosidad es causada por las reacciones ocurridas durante el tratamiento hidrotermal de la suspensión de microalgas.

En resumen, la reocinética representa un campo de estudio importante en la ciencia de los polímeros, abordando la evolución de la viscosidad durante procesos de polimerización y entrecruzamiento. La investigación en este ámbito se extiende a diversas reacciones y modificaciones de polímeros. La capacidad de modelar la viscosidad en función del tiempo permite comprender y controlar los procesos industriales, desde la producción de polímeros hasta la fabricación de adhesivos y resinas. La variedad de enfoques y aplicaciones demuestra la versatilidad de la reocinética como herramienta valiosa para entender y optimizar una amplia gama de procesos poliméricos. En cuanto a este trabajo, se pretende demostrar la viabilidad de desarrollar un modelo reocinético para las polimerizaciones de β -mirceno en régimen CCTP vía sistemas catalíticos de Ziegler-Natta basados en sales de neodimio.

2.6 Método de Momentos.

En esta sección se describe el concepto de momento de una variable aleatoria y la técnica método de momentos. Los momentos de una variable aleatoria son ciertas medidas cuantitativas relacionadas a la forma de la distribución de dicha variable. El método de momentos es un enfoque de modelamiento y simulación de procesos de polimerización que da información sobre la distribución de pesos moleculares (DPM) y que ofrece simplicidad computacional.

2.6.1 Modelamiento de procesos de polimerización.

Los polímeros se caracterizan por estar constituidos por una mezcla de moléculas o cadenas poliméricas que difieren en tamaño molecular debido al número de unidades monoméricas incorporadas en cada cadena de polímero. Esto genera una distribución de pesos moleculares. Dada la naturaleza particular de las reacciones de polimerización, es necesario recurrir a técnicas matemáticas especiales para poder describir la distribución completa del peso molecular. El modelamiento de un proceso de polimerización basado en un enfoque cinético implica la realización de los balances de masa para todos los tipos de cadenas poliméricas y para todas las posibles longitudes de cadena. En otras palabras, se deben derivar las ecuaciones de balance de población de las cadenas poliméricas (EBP, o PBE por sus siglas en inglés) [4]. Estas ecuaciones de balance pueden resolverse simultáneamente para obtener la DPM completa. Sin embargo, teóricamente esto requiere resolver también a la vez un número infinito de ecuaciones, lo cual conlleva a un alto recurso computacional. Si bien, en ocasiones resulta desafiante obtener la DPM completa de un polímero, no siempre es esencial conocer la DPM en su totalidad. Comercialmente, las características más relevantes de una DPM son los pesos moleculares promedios (M_n , M_w) y la dispersidad, ya que al conocer estas características es posible determinar propiedades finales como viscosidad y resistencia.

Una herramienta útil y poderosa para obtener los pesos moleculares promedios y la dispersidad, es el método de momentos. Una de las principales ventajas del método es su eficacia computacional, ya que simplifica un número teóricamente infinito de ecuaciones en un conjunto de ecuaciones mucho más pequeño y manejable, requiriendo solo los primeros tres momentos para obtener el M_n , M_w y la dispersidad [4, 165, 166, 167]. Aunque este método no permite describir la DPM completa, resulta muy útil para modelar la cinética de polimerización en situaciones donde solo se necesita información sobre los pesos moleculares promedios. El método de momentos ha sido ampliamente utilizado para desarrollar modelos cinéticos para polimerización por radicales libres convencional, polimerización por coordinación, polimerización por radicales controlada, para polímeros lineales y ramificados, homo y copolimerización, procesos discontinuos y continuos [4, 7, 8, 46, 165, 166, 167]. En la siguiente sección se detallará el concepto de momento, y en la sección 2.6.2.3 se describe a mayor detalle el método de momentos.

2.6.2 El método de momentos

2.6.2.1 Definición matemática de momento

En matemáticas y estadística, los momentos de una variable aleatoria son medidas cuantitativas que describen ciertos aspectos de la distribución de dicha variable. Estos momentos generalizan la idea de la media o promedio (\bar{X}) y pueden emplearse para caracterizar una distribución [168, 169, 170]. De hecho, la media \bar{X} es el primer momento de una variable aleatoria, y la varianza σ^2 es el segundo momento (respecto a \bar{X}) de una variable aleatoria; como se puede intuir, estos no son los únicos momentos de una variable aleatoria. Si dos distribuciones son iguales, todos sus infinitos momentos coinciden. Los momentos pueden definirse tanto para variables aleatorias discretas como continuas [171]. En el caso de la distribución de los tamaños de las cadenas poliméricas, se trata de una variable aleatoria discreta. Para definir matemáticamente los momentos de una variable discreta, es conveniente primero definir matemáticamente el concepto de función de probabilidad para una variable discreta.

Para una variable aleatoria discreta que toma valores en el conjunto $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$, la función de probabilidad $P(X = x)$ es una función que asigna a cada valor x_i su probabilidad p_i . Aquí, p_i es la probabilidad de que la variable aleatoria tome el valor x_i , y debe cumplir con la condición de no negatividad: $p_i \geq 0$ [171, 172]. Entonces la función de probabilidad para una variable discreta se define como: $P(X = x_i) = p_i$. Cabe mencionar, que al valor x_i de la variable aleatoria que tiene la mayor masa de probabilidad p_i es la moda. Habiendo definido la función de probabilidad, a continuación, se procederá a definir el momento de una variable aleatoria discreta. Para una variable aleatoria discreta X con una función de probabilidad $P(X = x_i)$, que está definida por un dominio $D_X = \{x_i \in R : p_i \geq 0\}$, el k -ésimo momento (respecto al origen) se calcula como [170, 171, 172, 173]:

$$\mu_k = \sum_{i=1}^n (x_i)^k \cdot p_i \tag{41}$$

Donde la suma de todas las probabilidades p_i para todos los posibles valores de la variable aleatoria es igual a 1, es decir [172, 174]:

$$\sum_{i=1}^n p_i = 1 \tag{42}$$

La Ecuación 41 es la definición matemática de momento de una variable discreta.

Si todos los eventos x_i tienen la misma probabilidad $p_i = 1/n$, como en un dado perfecto donde todos los resultados tienen una probabilidad $p_i = 1/6$ [168], los momentos se pueden expresar como:

$$\mu_k = \sum_{i=1}^n (x_i)^k \cdot p_i = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i)^k \quad (43)$$

Entonces es fácil notar que el primer momento es la media o el promedio, \bar{X} .

$$\mu_1 = \sum_{i=1}^n (x_i)^1 \cdot p_i = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i = \bar{X} \quad (44)$$

Como se mencionó anteriormente, los momentos se basan en una generalización de la idea de media (\bar{X}), concretamente se trata de la media aritmética de la k -ésima potencia de los valores de la variable.

Por otra parte, el k -ésimo momento también se puede definir respecto a un punto a , y si ese punto $a = \bar{X}$, se tiene que:

$$\mu_k = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^k \cdot p_i \quad (45)$$

Para tal caso, μ_k hace referencia al k -ésimo momento respecto al promedio o el k -ésimo momento central de una variable aleatoria.

En el caso donde $p_i = 1/n$, el segundo momento central es:

$$\mu_2 = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2 = \sigma^2 \quad (46)$$

Entonces el segundo momento central de una variable aleatoria (*Ecuación 46*) corresponde a la varianza, σ^2

En resumen, los momentos, ya sea respecto al origen o respecto a un punto a , forman un conjunto de medidas descriptivas que pueden emplearse para caracterizar la distribución de una variable aleatoria. Si bien para reconstruir toda una distribución se requieren un número infinito de momentos, en muchos casos se puede caracterizar una distribución con un número finito de momentos, siempre que dicha distribución sea ideal. En el caso de la distribución de pesos moleculares (DPM) de los polímeros, se puede caracterizar dicha distribución calculando los pesos moleculares promedio y la dispersidad a través del método de momentos.

2.6.2.2 Momentos de la distribución de los pesos moleculares

En el contexto de la distribución de la longitud de cadena, la función de probabilidad representa el número (por unidad de volumen) de cadenas de longitud n , denotado como $[P_n]$, y la variable asociada es la longitud de cadena n . Resulta interesante analizar cómo se puede interpretar y describir matemáticamente la DPM de un polímero a través de la definición de momentos. Al examinar la DPM en los cromatogramas obtenidos por cromatografía de permeación en gel (GPC), es posible establecer una relación entre la DPM y la definición de momento. En los cromatogramas queda registrado todo el proceso de cromatografía, incluyendo los tiempos de elución de los diferentes tamaños de cadena y la intensidad de respuesta del detector de señal para dichos tamaños. A partir de esta información, se obtiene la DPM de una muestra de polímero. En el eje x de los cromatogramas se representan los pesos moleculares de las cadenas poliméricas (en valores logarítmicos), mientras que en el eje y se grafica la fracción en peso normalizada (w) para los diferentes pesos moleculares o la distribución diferencial de pesos moleculares normalizada ($dw/d \log M$).

En relación al tipo de distribución, continua o discreta, la DPM obtenida en los cromatogramas de GPC se representa como una distribución diferencial, conocida como función de densidad (función de probabilidad para variables continuas). Esto se debe a que se traza una curva prácticamente continua debido al gran número de tamaños de cadena registrados. No obstante, es esencial tener en cuenta que los pesos moleculares son valores discretos. Por lo tanto, para un análisis más preciso de la DPM, se puede recurrir a la función de probabilidad para una variable discreta.

Mediante el análisis en los cromatogramas obtenidos por GPC y utilizando el concepto de función de probabilidad, se puede describir la distribución de la variable tamaño de cadena n (número de unidades monoméricas que tiene la cadena). Si f_n representa la fracción normalizada de la población cuyo tamaño de cadena es n , f_n representa la función de probabilidad (para una variable discreta) y n son los valores que toma la variable aleatoria discreta (Ecuación 47).

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} (n)^k \cdot f_n \quad ; \quad \sum_{n=1}^{\infty} f_n = 1 \quad (47)$$

De manera conveniente, se puede utilizar la concentración molar de las cadenas de tamaño n , es decir, $[P_n]$, en lugar de f_n para representar la función de probabilidad en la Ecuación (47) (Figura 35). La $[P_n]$ describe el número de cadenas con longitud n por unidad de volumen, es decir, la frecuencia la longitud de cadena n (por unidad de volumen). Sin embargo, en los cromatogramas no se grafica la frecuencia de las cadenas poliméricas (por unidad de volumen), sino que se proporciona la fracción en peso normalizada de las cadenas (w). Esta fracción en peso es directamente proporcional al número de unidades monoméricas totales que conforman a todas las cadenas con tamaño n (en una unidad de volumen). Este número total de unidades monoméricas

se obtiene al multiplicar el número de cadenas de tamaño n (por unidad de volumen), es decir $[P_n]$, y el número de unidades monoméricas que conformen al tamaño n de cadena, es decir, n . Esto se puede expresar como:

$$\text{Unidades monoméricas en todas las cadenas de longitud } n = n \cdot [P_n] \quad (48)$$

Si multiplicamos $n \cdot [P_n]$ por el peso molecular de la unidad monomérica, PM_{Mon} , obtenemos el peso (masa) por unidad de volumen de las cadenas de tamaño n , y se puede expresar como:

$$\text{Peso de todas las cadenas de longitud } n = n \cdot [P_n] \cdot PM_{Mon} \quad (49)$$

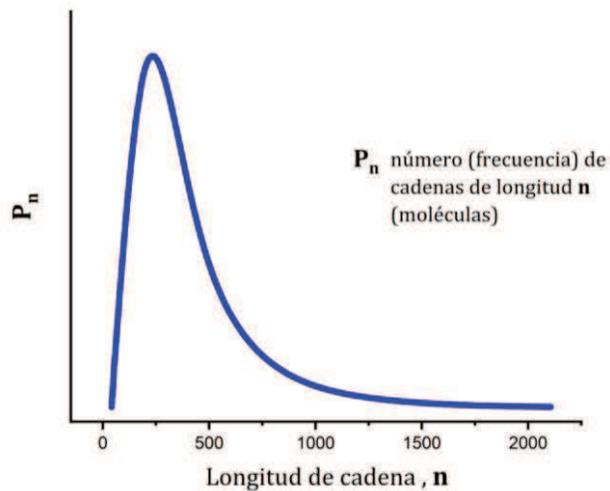


Figura 35. Representación gráfica de la "distribución de las longitudes de cadena en número" [6].

Respecto a las distribuciones de las longitudes de cadenas, en la *Figura 35* se muestra, la gráfica de $[P_n]$ frente a n , que se denomina como la "distribución de las longitudes de cadena en número", DLCN (NCLD en inglés), porque representa la distribución de la longitud de cadena, n , con respecto al número (frecuencia) de las cadenas poliméricas (por unidad de volumen), $[P_n]$. De manera similar, en la *Figura 36* se muestra la "distribución de la longitud de cadena en peso", DLCP (WCLD en inglés), que representa la distribución de n con respecto al peso de las cadenas poliméricas (por unidad de volumen), $n \cdot PM_{Mon} \cdot [P_n]$ [6].

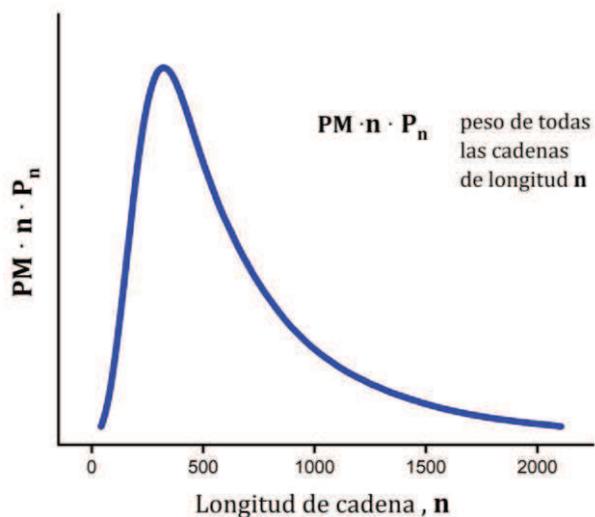


Figura 36. Representación gráfica de la "distribución de las longitudes de cadena en peso" [6].

En cuanto a las distribuciones de los pesos moleculares de las cadenas, resulta más fácil entender la gráfica de las distribuciones si en el eje de las ordenadas se expresan las cifras como las fracciones normalizadas del número de moléculas (fracción en moles, x), o si se expresa como las fracciones en peso normalizadas (w). La fracción de moléculas o fracción en número x_i con un peso molecular M_i se obtiene con la ecuación:

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^N N_i} = \frac{x_i}{\sum_{i=1}^N x_i = 1} \tag{50}$$

Donde N_i es definido como el número de moléculas de polímero con un peso molecular M_i . Si se está utilizando N_i por unidad de volumen, entonces $N_i = [P_n]$.

$$x_i = \frac{[P_n]}{\sum_{n=1}^N [P_n]} \tag{51}$$

Es conveniente señalar que el peso molecular M_i de una molécula de polímero se calcula a partir del largo de cadena n y el peso molecular de la unidad monomérica, PM_{Mon} , mediante:

$$M_i = PM_{Mon} \cdot n \tag{52}$$

Por su parte, la fracción en peso normalizado de las cadenas poliméricas con un peso molecular M_i , w_i , se obtiene con la ecuación:

$$w_i = \frac{W_i}{\sum_{i=1}^N W_i} = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^N w_i} = 1 \quad (53)$$

Donde W_i es el peso (en unidades de masa, p. ej. gramos) de todas las cadenas poliméricas con peso molecular M_i (o lo que es igual, el peso de todas las cadenas poliméricas de largo n), entonces se tiene que:

$$W_i = N_i \cdot M_i = [P_n] \cdot PM_{Mon} \cdot n \quad (54)$$

Luego, $\sum_{i=1}^N W_i$, es el peso total (en unidades de masa) de todas las cadenas poliméricas (de todos los pesos moleculares), es decir

$$\sum_{i=1}^N W_i = \sum_{i=1}^N N_i \cdot M_i = PM_{Mon} \cdot \sum_{n=1}^N n \cdot [P_n] \quad (55)$$

Con base en las Ecuaciones 50 y 51, para la gráfica de la DLCN (Ver Figura 37) se pueden utilizar valores de x_i para el eje de las ordenadas en lugar de valores de $[P_n]$, mientras si se utilizan las Ecuaciones 53, 54 y 55, se pueden utilizar valores de w_i para el eje de las ordenadas en la gráfica de DLCP (Ver Figura 38) en lugar de valores de $[P_n] \cdot PM_{Mon} \cdot n$.

También, en lugar de sustituir los valores del eje de las ordenadas, se pueden sustituir los valores del eje de las abscisas en ambas gráficas, tanto en DLCN y DLCP (Ver Figura 35 y 36). Como el peso molecular de las cadenas, M_i , es igual a $PM_{Mon} \cdot n$, tanto en la gráfica de la DLCN (Ver Figura 35), como en la gráfica de la DLCP (Ver Figura 36), se pueden sustituir los valores de n del eje de las abscisas por valores de M_i ; entonces en lugar de la DLCN se tiene la “distribución del peso molecular por número”, DPMN (Ver Figura 37), y en lugar de la DLCP se tiene la “distribución del peso molecular por peso”, DPMP (Ver Figura 38) [6]. Si se realizan las conversiones pertinentes, y en lugar de graficar $[P_n]$ vs M_i para obtener la DPMN y $[P_n] \cdot PM_{Mon} \cdot n$ vs M_i para obtener la DPMP, se puede graficar la DPMN como x_i vs M_i (Figura 37) y la DPMP como w_i vs M_i (Figura 38).

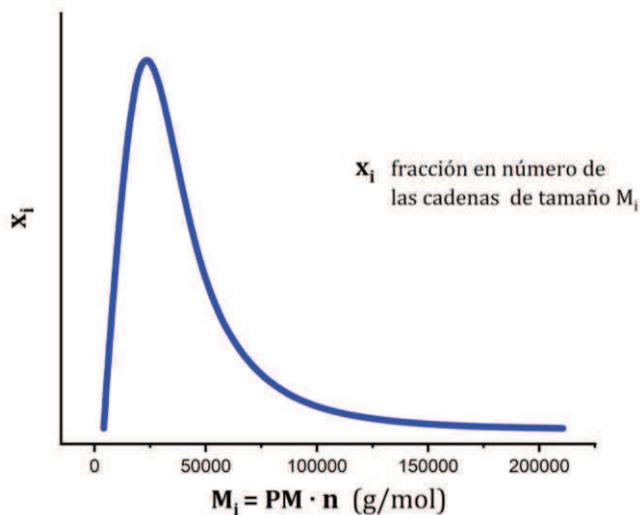


Figura 37. Representación gráfica de la "distribución del peso molecular por número" como x_i vs M_i [158].

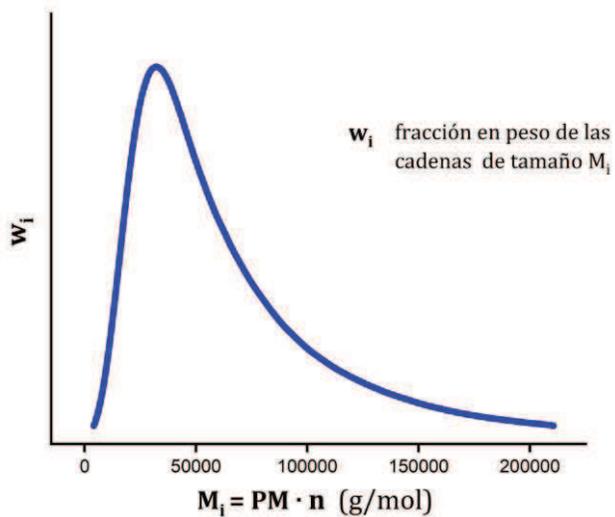


Figura 38. Representación gráfica de la "distribución del peso molecular por peso" como w_i vs M_i [158].

Las graficas de la Figura 37 y la Figura 38, están relacionadas con las ecuaciones que definen el peso molecular promedio en número, M_n (Ecuación 56), y el peso molecular promedio en peso, M_w (Ecuación 57).

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N N_i M_i}{\sum_{i=1}^N N_i} = \frac{\sum_{i=1}^N W_i}{\sum_{i=1}^N W_i / M_i} = \sum_{i=1}^N x_i M_i \quad (56)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N W_i M_i}{\sum_{i=1}^N W_i} = \sum_{i=1}^N w_i M_i \quad (57)$$

2.6.2.3 Determinación de M_n y M_w mediante el método de momentos

Las distribuciones generalmente se caracterizan por su forma y amplitud y por alguna medida de tendencia "central". Para describir las distribuciones de pesos moleculares pueden calcularse los pesos moleculares promedios y la dispersidad mediante el uso sistemático de los momentos de la distribución del tamaño de cadena n .

Para la distribución del tamaño de cadena n , el k -ésimo momento, μ_k , es:

$$\mu_k = \sum_{n=1}^N n^k \cdot [P_n] \quad (58)$$

El significado físico de cada uno de los primeros momentos es muy útil para calcular los pesos moleculares promedios. En este sentido, el momento cero, μ_0 (Ecuación 59), representa la concentración molar de las cadenas poliméricas (de todos los tamaños n) [4,6]. Por su parte, el primer momento, μ_1 (Ecuación 60), representa la concentración de las unidades monoméricas que se han incorporado a todas las cadenas poliméricas [4,6], siendo proporcional a la masa total de las cadenas (por unidad de volumen). El cociente de μ_1 entre μ_0 es el grado de polimerización promedio en número (o promedio aritmético), DP_n (Ecuación 61). Si se multiplica DP_n por el peso molecular de la unidad monomérica, PM_{Mon} , se obtiene el peso molecular promedio en número, M_n (Ecuación 62). De manera similar que el DP_n , el cociente de μ_2 (Ecuación 63) entre μ_1 es el grado de polimerización promedio en peso, DP_w (Ecuación 64). Si se multiplica DP_w por PM_{Mon} , se obtiene el peso molecular promedio en peso, M_w (Ecuación 65).

$$\mu_0 = \sum_{n=1}^N [P_n] \quad (59)$$

$$\mu_1 = \sum_{n=1}^N n \cdot [P_n] \quad (60)$$

$$DP_n = \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (61)$$

$$M_n = PM_{Mon} \cdot DP_n = PM_{Mon} \cdot \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (62)$$

$$\mu_2 = \sum_{n=1}^N n^2 \cdot [P_n] \quad (63)$$

$$DP_w = \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (64)$$

$$M_w = PM_{Mon} \cdot DP_w = PM_{Mon} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (65)$$

De manera más simplificada, la Ecuación 62 se representa con la Ecuación 66 y la Ecuación 65 con la Ecuación 67.

$$M_n = \frac{PM_{Mon} \cdot \sum_{n=1}^N n \cdot [P_n]}{\sum_{n=1}^N [P_n]} \quad (66)$$

$$M_w = \frac{PM_{Mon} \cdot \sum_{n=1}^N n^2 \cdot [P_n]}{\sum_{n=1}^N n \cdot [P_n]} \quad (67)$$

Ahora bien, en una polimerización no solo existen cadenas propagantes (vivas) si no también existen cadenas poliméricas muertas, por lo que se deben obtener momentos para las cadenas propagantes y las cadenas muertas para poder determinar los pesos moleculares promedio. Dado que $[P_n]$ es la concentración de cadenas propagantes, μ_k se define el k -ésimo momento de las cadenas poliméricas propagantes. Por su parte, el k -ésimo momento de las cadenas muertas se define como:

$$\nu_k = \sum_{n=1}^N n^k \cdot [D_n] \quad (68)$$

Donde:

ν_k , es el el k -ésimo momento de las cadenas poliméricas muertas,

n es el tamaño de la cadena polimérica

$[D_n]$ Concentración de las cadenas poliméricas muertas de tamaño n

Ahora se puede definir que el k -ésimo momento de todas las cadenas poliméricas (propagantes y muertas) es igual a $\mu_k + \nu_k$, por lo que el peso molecular promedio en número se define como:

$$M_n = (PM_{Mon}) \cdot \frac{(\mu_1 + \nu_1)}{(\mu_0 + \nu_0)} \quad (69)$$

Y el peso molecular promedio en peso se define como:

$$M_w = (PM_{Mon}) \cdot \frac{(\mu_2 + \nu_2)}{(\mu_1 + \nu_1)} \quad (70)$$

En caso de existir cadenas durmientes también deben realizarse los balances para calcular el k -ésimo momento de las cadenas poliméricas durmientes. En este trabajo se desarrolló un modelo matemático de la cinética de polimerización basado en el método de los momentos para la polimerización del β -mirceno en régimen CCTP.

Capítulo 3. Hipótesis

Se plantea la posibilidad de llevar a cabo la polimerización vía coordinación de β -mirceno en régimen CCTP, utilizando relaciones molares de 1/20/1 para el sistema catalítico de $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{Si}$. En base al análisis de los datos experimentales obtenidos de las polimerizaciones de β -mirceno, se propone la viabilidad de modelar la cinética de polimerización vía coordinación, considerando la presencia de la reacción transferencia de cadena reversible y teniendo en cuenta los múltiples sitios activos del catalizador. Asimismo, se plantea la posibilidad de establecer una relación entre la viscosidad a corte cero, η_0 , del sistema de polimerización en cuestión y su cinética química a través de un modelo reocinético.

Capítulo 4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Estudiar experimentalmente la polimerización del β -mirceno en régimen CCTP y establecer un modelo matemático basado en el método de momentos que describa la cinética de polimerización y se ajuste a los datos experimentales de pesos moleculares promedios y conversión. Se busca demostrar que, si este modelo describe adecuadamente los datos experimentales, podrá ser utilizado para un modelo reocinético que describa la evolución de la viscosidad η_0 exhibida por el sistema de polimerización a través de la cinética de reacción.

4.2 Objetivos específicos

- Llevar a cabo experimentalmente la polimerización por coordinación del β -mirceno en régimen CCTP empleando el sistema catalítico ternario $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$.
- Desarrollar un modelo de la cinética de polimerización del β -mirceno en régimen CCTP, basado en el método de momentos, y ajustar los parámetros con los datos experimentales. El modelo deberá poder describir y predecir la conversión del monómero (X), los pesos moleculares promedio del polímero (M_n y M_w), la dispersidad (\mathfrak{D}) y el número de cadenas de polímero por átomo de neodimio (N_p).
- Describir el efecto que tiene en el polímero producido el aumento o disminución del valor de la constante de la reacción de transferencia reversible mediante el modelo de la cinética de polimerización.
- Medir las viscosidades η_0 que tiene el sistema de polimerización a diferentes tiempos de reacción, y relacionar la η_0 , con el peso molecular promedio en peso del polímero generado, M_w , y la X mediante un modelo reocinético.
- Acoplar el modelo matemático de la cinética de polimerización con el modelo reocinético, para describir la η_0 de la solución reactiva a un determinado tiempo, a partir de la cinética de polimerización.

Capítulo 5. Materiales y metodología

5.1 Reactivos y materiales

El monómero β -mirceno (pureza de $\approx 89\%$, adquirido de VENTOS) se destiló a vacío en presencia de sodio metálico antes de su uso. Para remover las trazas orgánicas (aromáticas) en el ciclohexano grado industrial, primero se lavó con ácido sulfúrico concentrado (200 mL de ácido sulfúrico por 1 L de ciclohexano) y luego se limpió con agua destilada hasta obtener pH neutro. Después, se secó por doble destilación a reflujo: la primera con hidruro de litio y aluminio y la segunda con sodio metálico, todo esto en atmósfera de nitrógeno. Tanto el solvente ciclohexano como el β -mirceno destilado se almacenaron en un recipiente de acero inoxidable con atmósfera de nitrógeno.

El NdV_3 como catalizador en solución 0.54 M en hexano, fue obtenido de Solvay, el DIBAH como cocatalizador en solución 1 M en hexano, fue adquirido de Sigma Aldrich y el Me_2SiCl_2 como donante de haluros con pureza $> 99.5\%$, fue provisto por Sigma Aldrich. De este último, se preparó una solución 0.22 M de Me_2SiCl_2 en ciclohexano. Se usó también tetrahidrofurano (THF) grado HPLC (pureza $> 99,90\%$, adquirido de Sigma Aldrich) como eluyente y para la preparación de muestras de GPC.

5.2 Sistema catalítico

La preparación del sistema catalítico $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ se llevó a cabo en una caja de guantes bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadió gota a gota DIBAH a un vial de vidrio (que había sido sometido a tratamiento anhidro y anaerobio) en una proporción de 20/1 con respecto al NdV_3 . A continuación, se incorporó el NdV_3 y se mantuvo en agitación durante 2 minutos. Posteriormente, se añadió la solución de Me_2SiCl_2 en una relación molar de 1/1 con respecto al NdV_3 . El sistema catalítico se envejeció durante 30 minutos bajo agitación a temperatura ambiente para obtener un catalizador preenvejecido.

La elección de la relación $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ de 1/20/1 se fundamentó en trabajos previos realizados por nuestro grupo de investigación, así como en observaciones de reacciones no incluidas en este estudio. En algunas de estas reacciones, al emplear relaciones $\text{DIBAH}/\text{NdV}_3$ de 30 o incluso de 25, se observó una tendencia a la ampliación de la distribución de pesos moleculares, así como una disminución en los pesos moleculares promedio en comparación con una relación de 20. Esto se atribuye probablemente a un aumento en las reacciones de transferencia irreversible de cadena. Además, en investigaciones anteriores realizadas en el grupo, se obtuvieron mejores resultados en la polimerización en régimen de CCTP al utilizar relaciones bajas de $\text{Me}_2\text{SiCl}_2/\text{NdV}_3$, lo que puede deberse a que se limita la posible formación de especies catalíticas halogenadas insolubles.

5.3 Sistema de polimerización

Las reacciones de polimerización se realizaron en un reactor de acero inoxidable de 1 L, el cual estaba equipado con un sistema de agitación mecánica tipo turbina y una manta calefactora acoplada a un controlador de temperatura PDI. El controlador de temperatura permite mantener la temperatura del reactor con una variación no superior a 1.5 °C con respecto al punto de consigna. Es importante mencionar que el reactor está acoplado a un sistema que permite alimentar cantidades adecuadas de disolvente y monómero al reactor en atmósfera inerte.

5.4 Polimerizaciones

Antes de cada reacción de polimerización, el reactor se calentó a 120 °C, aplicándose tres ciclos de carga de nitrógeno y vacío para eliminar trazas de oxígeno y humedad. Las polimerizaciones de β -mirceno se realizaron con un 16.0 % en masa de monómero, utilizando ciclohexano como disolvente, en atmósfera de nitrógeno y de forma isotérmica, manteniendo una agitación constante a 80 rpm. Se establecieron tres temperaturas para las polimerizaciones: 50, 60 y 70 °C. Para llevar a cabo las polimerizaciones, se cargaron al reactor ciclohexano (310 mL) y β -mirceno (40 mL), y se llevó a la temperatura de reacción. Luego, se incorporó al reactor el sistema catalítico envejecido ($\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$) para iniciar la polimerización, e inmediatamente se presurizó el reactor a 30 psi con nitrógeno. Una vez iniciada la reacción de polimerización del β -mirceno, se tomaron muestras cada cierto tiempo. Las temperaturas y concentraciones de los reactivos utilizados para llevar a cabo cada polimerización, así como la nomenclatura asignada a cada reacción, se muestran en la Tabla 2.

En las polimerizaciones de Exp. 1, Exp. 2 y Exp. 3 se utilizaron las mismas concentraciones molares de monómero inicial y de sistema catalítico, pero se varió la temperatura para determinar los parámetros de la ecuación de Arrhenius. En estas reacciones (Exp. 1, Exp. 2 y Exp. 3) se empleó el mismo lote de mirceno, con un contenido aproximado del 88 % de mirceno polimerizable (88 % de β -mirceno). Para Exp. 4 se utilizó mirceno con una pureza (contenido de β -mirceno) de aproximadamente 89 %, y para Exp. 5 se usó un lote de mirceno con una pureza de aproximadamente 88.5 %. En el cálculo de $[M]_0$ se tomó en cuenta la pureza del mirceno. Se denominó relación de $[M]_0/[Nd]_0$ aparente cuando no se tomó en cuenta la pureza del mirceno en $[M]_0$ para calcular la relación de $[M]_0/[Nd]_0$, y relación de $[M]_0/[Nd]_0$ real cuando se consideró la pureza del mirceno. Las relaciones de $[M]_0/[Nd]_0$ aparentes se utilizan como referencia debido a que son más fáciles de recordar, pero en todos los cálculos se utilizaron las concentraciones reales, que consideran la pureza del mirceno.

Tabla 2. Temperatura de operación y concentraciones iniciales.

Experimentos	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
Temperatura (°C)	50	60	70	60	60
$[M]_0 / [Nd]_0$ ^{a)}		750		600	1000
$[M]_0 / [Nd]_0$ ^{b)}		660		535	885
<i>M</i> / <i>C-hex</i> (% peso)		16		16	15.5
$[M]_0$ (mol L ⁻¹) ^{c)}		7.83×10^{-1}		7.86×10^{-1}	7.73×10^{-1}
$[Nd]_0$ (mol L ⁻¹)		11.85×10^{-4}		14.75×10^{-4}	8.74×10^{-4}
$[DIBAH]_0$ (mol L ⁻¹)		2.36×10^{-2}		2.93×10^{-2}	1.74×10^{-2}
$[R_HCl_2]_0$ (mol L ⁻¹)		11.81×10^{-4}		14.67×10^{-4}	8.71×10^{-4}
$[DIBAH]_0 / [Nd]_0$		20		20	20
$[R_HCl_2]_0 / [Nd]_0$		1		1	1
Pureza aprox. del mirceno (%)		88		89	88.5

Notas:

^{a)} **Aparente.** Las relaciones aparentes se calcularon con la concentración inicial total de mirceno.

^{b)} **Real.** Los valores de relaciones reales se calcularon considerando la pureza del mirceno (% de β-mirceno).

^{c)} $[M]_0$ real, tomando en cuenta la pureza del mirceno.

$[M]_0$ es la concentración molar inicial de monómero mirceno, en mol · L⁻¹.

$[Nd]_0$ es la concentración molar de NdV₃ utilizada para preparar el sistema catalítico, en mol · L⁻¹.

$[DIBAH]_0$ es la concentración de DIBAH utilizada para preparar el sistema catalítico, en mol · L⁻¹.

$[R_HCl_2]_0$ es la concentración de Me₂SiCl₂ utilizada para preparar el sistema catalítico, en mol · L⁻¹.

5.5 Determinación de conversión, peso molecular y viscosidad

Se tomaron muestras cada determinado tiempo, dependiendo del avance de la polimerización, para medir la conversión y determinar el peso molecular promedio. La conversión de polimerización se determinó gravimétricamente.

Se usó cromatografía de permeación en gel (GPC) para determinar el peso molecular promedio en número (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w) y la dispersidad (M_w / M_n). La GPC se realizó en un equipo Agilent Technologies modelo PL-GPC 50, equipado con detector de índice de refracción calibrado con estándares de poliestireno monodisperso, utilizando THF como

eluyente a un caudal de 1 mL/min a 40°C. M_n y M_w respectivamente, en relación con los estándares de poliestireno, se corrigieron utilizando la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (Ecuación 71).

$$[\eta] = K \cdot M^a \tag{71}$$

Donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca, M es el peso molecular promedio viscosimétrico del polímero, y K y a son constantes de Mark-Houwink-Sakurada y varían según el tipo de polímero, el solvente y la temperatura. La corrección se basó en un parámetro universal conocido en la calibración SEC (el producto $[\eta] \cdot M$ es proporcional al volumen hidrodinámico) [131, 142, 174-180]. Para cualquier volumen de retención, los volúmenes hidrodinámicos de dos polímeros 1 y 2 serán iguales [179, 180]. El M del polímero 2 (M_2) que eluye al mismo volumen de retención del polímero 1 en el mismo disolvente y a la misma temperatura está relacionada con el M del polímero 1 (M_1) según:

$$M_2 = \left(\frac{K_1 M_1^{a_1+1}}{K_2} \right)^{1/(a_2+1)} \tag{72}$$

Los parámetros de Mark-Houwink-Sakurada utilizados en la corrección se obtuvieron de González-Villa *et al.* [101], y Hattam *et al.* [180] usando THF como solvente; Poliestireno $\alpha_{PS} = 0.712$, $K_{PS} = 12.80 \times 10^{-5}$ dL/g, $\alpha_{MY} = 0.772$, $K_{MY} = 7.46 \times 10^{-5}$ dL/g.

Por último, se determinó la viscosidad a corte cero (η_0) de las muestras (soluciones) a las diferentes conversiones, utilizando un reómetro Anton Paar Physica MCR 502, dispuesto con una geometría doble-gap, a una temperatura de 25°C. Las viscosidades se obtuvieron en unidades de $Pa \cdot s$.

Capítulo 6. Modelamiento matemático

El mecanismo general de polimerización vía coordinación y el mecanismo general de CCTP se trataron, respectivamente, en las secciones 2.2.1 y 2.2.2; en la sección 6.1 se describe el mecanismo de manera más específica, utilizando la nomenclatura que se usa también para las ecuaciones de balance de población.

En la sección 6.2 se presenta la derivación de las ecuaciones de balance población, que describen la manera en como cambian las concentraciones de las cadenas vivas y muertas de diferentes longitudes durante la polimerización y en la sección 6.3 se obtienen los tres primeros momentos (0, 1 y 2) del balance de población. Por su parte en la sección 6.4 se muestra y describe la estrategia de optimización para la estimación de parámetros. El modelo reocinético se muestra en la sección 6.5 y por último en la sección 4.6 se mencionan los aspectos numéricos y de equipo usados para la simulación.

El modelado matemático de la cinética de polimerización y la estrategia de optimización para la estimación de parámetros se desarrollaron en colaboración con el Dr. Iván Zapata González, quien brindó valiosos aportes y orientación en esta sección de la tesis. Además, el Dr. Iván Zapata proporcionó los programas en MATLAB®, los cuales fueron adaptados para el mecanismo de CCTP propuesto, cambiando únicamente las ecuaciones.

6.1 Mecanismo de reacción

La polimerización fue iniciada por un sistema catalítico Ziegler/Natta basado en neodimio a través de un mecanismo de coordinación. El sistema catalítico está compuesto por un catalizador de versatato de neodimio ($Nd V_3$), una especie de alquilaluminio ($DIBAH = Al R_2H = Al R_3$) utilizada como cocatalizador (que también se utiliza como un agente de transferencia de cadena durante la polimerización), así como un donante de halogenuro ($Me_2SiCl_2 = R_H Cl_2$) para lograr altas actividades catalíticas y altos contenidos de *cis*-1,4 [25]. En primer lugar, antes de adicionar el sistema catalítico al reactor, el catalizador se activó con las especies de alquilaluminio (que también actúa como eliminador de impurezas) y con el donante de halogenuro, para generar las especies activas (o sitios activos) del catalizador que pueden iniciar la polimerización [31, 40]. La activación del sistema catalítico se representa con las Ecuaciones 73 y 74. Debido a que las especies activas ya están formadas al adicionarse al medio de reacción, las reacciones de activación no se consideran en las ecuaciones cinéticas para el mecanismo de reacción, ni para el balance de población.



6.1.1 Consideraciones para proponer el mecanismo

Los sistemas catalíticos Ziegler-Natta, según diversos informes, producen múltiples especies activas (ver sección 2.1.5). Varios estudios han identificado distribuciones de peso molecular (DPM) bimodales en curvas SEC/GPC al utilizar sistemas catalíticos basados en neodimio, especialmente a bajas conversiones [181, 182]. Basándose en estos reportes que señalan la presencia de dos poblaciones de polímeros con catalizadores de Nd, lo cual se atribuye a la existencia de dos centros activos diferentes, y apoyándose en el análisis de datos experimentales, se ha propuesto la hipótesis de que durante la activación del sistema catalítico basado en Nd se forman dos tipos distintos de centros activos, los cuales participan en la polimerización por coordinación del β-mirceno

Es importante remarcar que, como se mencionó en la Sección 2.1.5, es posible la formación de hasta seis centros activos. Sin embargo, según la literatura, generalmente solo se logra identificar el efecto de dos centros activos distintos, que dan lugar a dos poblaciones de polímero, por lo que se considera que la proporción mayoritaria corresponde a dos centros activos. Además, no se ha contemplado la posible formación de dímeros y tetrámeros del catalizador de Nd (Sección 2.15), lo cual podría afectar la eficiencia de la activación del catalizador y explicar la existencia de dos centros activos. También se podría haber teorizado sobre la ocurrencia de una transición gradual del polímero activo de Tipo I al polímero activo de Tipo II y proponer un mecanismo basado en ello. Sin embargo, el mecanismo propuesto, basado en la hipótesis de que dos tipos diferentes de centros activos son generados durante la activación del sistema catalítico (sin considerar la posible oligomerización del catalizador de Nd), al ser modelado y simulado, pudo describir cuantitativamente la conversión de β-mirceno y la distribución de peso molecular del polímero formado. Por lo tanto, se consideró que el mecanismo de reacción y su modelo cinético eran útiles para relacionar la conversión y los pesos moleculares con la viscosidad mediante el modelo reocinético

Para proponer el mecanismo, se asumió que los centros activos de tipo I (C^{I*}) y de tipo II (C^{II*}) generan especies poliméricas de tipo I y tipo II, respectivamente, a través de distintas etapas de reacción. Como primera aproximación, se consideró que las especies de tipo I solo reaccionan con otras de su mismo tipo, y lo mismo ocurre con las especies de tipo II, resultando en la formación de dos poblaciones poliméricas distintas. También se planteó que la polimerización inicial, que es muy rápida, ocurre en partículas insolubles asociadas a los centros activos de tipo I, que son altamente reactivos, pero de vida corta (C^{I*}), y que pueden no ser visibles a simple vista. Además

de esta polimerización inicial, se produce una polimerización más lenta en el segundo tipo de sitio activo, que es soluble (centros activos de crecimiento más lento pero estables, C^{II*}) [181, 182]. Se asumió que todo el catalizador de Nd se convierte en los centros activos C^{I*} y C^{II*} , y se consideró que no ocurre oligomerización del catalizador de Nd.

En cuanto a los datos experimentales, al analizar las reacciones de polimerización del β -mirceno, se observó un crecimiento acelerado o una conversión rápida, lo que se atribuyó a la alta actividad del centro activo rápido (C^{I*}). Este centro activo desempeña un papel predominante al iniciar y propagar la reacción con rapidez. Como resultado, en la fase inicial, el monómero se consume rápidamente (Fase 1 en la Figura 39 a y b), observándose una distribución bimodal en las curvas SEC/GPC (ver Figura). A medida que la polimerización avanza, la velocidad de conversión comienza a disminuir, marcando el inicio de una fase de crecimiento más lento (Fase 2 en la Figura 39 a y b). En esta etapa, se observa una transición gradual en la cual la actividad de C^{I*} y la producción de polímero de Tipo I disminuyen significativamente, mientras que C^{II*} comienza a predominar en la reacción. Tras esta etapa, la conversión del monómero continúa de manera estable, sin fluctuaciones abruptas, ya que C^{II*} y el polímero de Tipo II son los únicos que permanecen activos en la reacción.

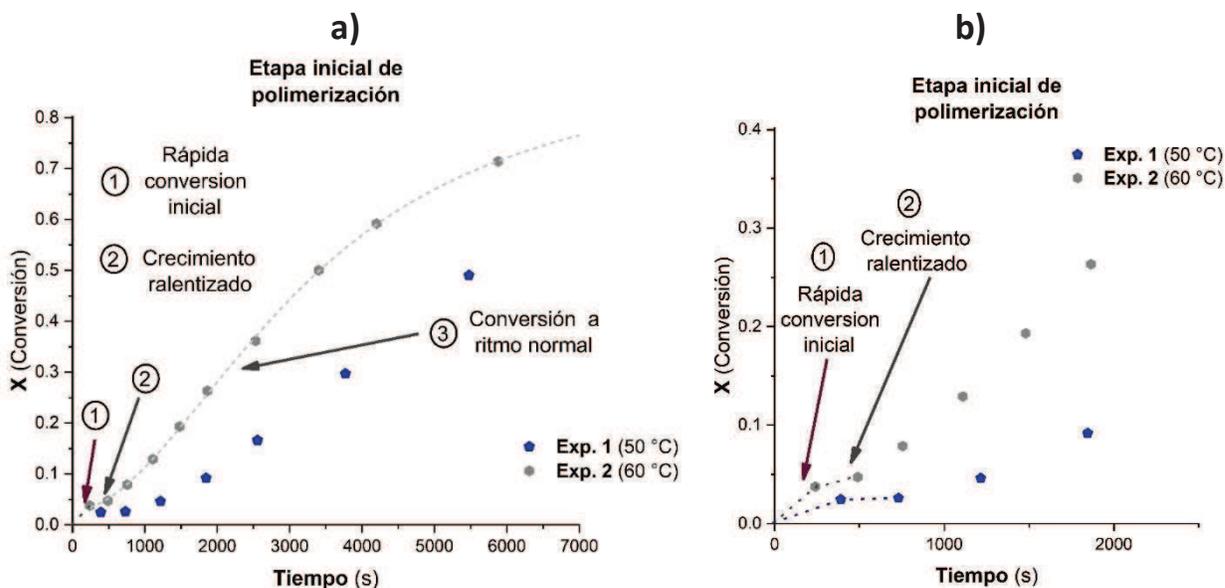


Figura 39. Etapa inicial de la polimerización en Exp. 1 y Exp. 2: a) seguimiento desde la etapa inicial hasta altos tiempos de polimerización, y b) seguimiento desde la etapa inicial hasta bajos tiempos de polimerización.

En relación con la posible interacción entre los polímeros de Tipo I y Tipo II, se asumió que cada tipo de centro activo genera polímeros que solo reaccionan con otras especies del mismo tipo. Esta suposición se fundamenta en los resultados obtenidos a partir de las curvas SEC/GPC, que revelan una distribución bimodal del peso molecular a muy bajas conversiones (Ver Figura 40). La observación de dos poblaciones con diferentes pesos moleculares, puede sugerir que los polímeros de Tipo I y Tipo II se forman a través de mecanismos de polimerización distintos. Para desarrollar el mecanismo, se ha considerado la conjetura de que, aunque las especies de Tipo I y Tipo II polimerizan simultáneamente, los mecanismos de polimerización pueden ser distintos para cada tipo de polímero. Esto implica que cada tipo de polímero contribuye de manera separada a la polimerización global, sin una interacción significativa entre los polímeros de Tipo I y Tipo II.

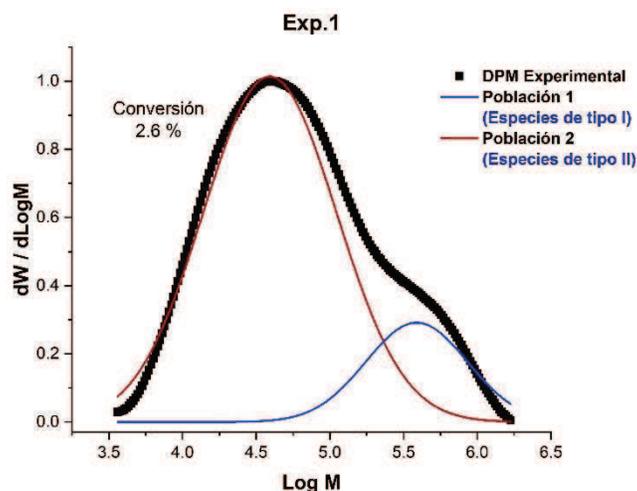


Figura 40. Distribución de pesos moleculares (DPM) de Exp. 1 a bajas conversiones.

6.1.2 Mecanismo de reacción propuesto

Como se estableció en la sección anterior, se supuso que los centros activos tipo I, C^{I*} , y el centro activo tipo II, C^{II*} , generan especies poliméricas de tipo I y tipo II, y también se asume que tales especies solo reaccionan entre el mismo tipo y que estas especies generan poblaciones diferentes (Ver Figura 41).

El paso de iniciación se basa en la adición de una unidad de monómero en un sitio activo (C^{I*} , C^{II*}), dicha adición de monómero ocurre a través de la coordinación y posterior inserción del monómero en el sitio activo, dando lugar a la cadena polimérica propagante (P_n^I , P_n^{II}) de longitud $n = 1$. El paso de propagación consiste en el crecimiento de la cadena de polímero propagante P_n , que procede por la sucesiva coordinación e inserción de unidades de monómero, lo que conduce al crecimiento de la longitud n . Además de la iniciación y propagación de la cadena, los catalizadores a base de neodimio de polimerización de coordinación convencional también presentan una reacción de transferencia de cadena irreversible al cocatalizador.

La transferencia de la cadena polimérica propagante (P_n^I , P_n^{II}) al cocatalizador de alquilo de aluminio (agente de transferencia de cadena, $Al R_3$), genera especies inactivas ($Al P_n^I$ y $Al P_n^{II}$: cadenas inactivas para la inserción de monómeros, ubicadas en el aluminio) y regenera nuevos centros activos (C^{I*} , C^{II*}) que pueden continuar la reacción de iniciación y propagación. Las especies inactivas de tipo I, $Al P_n^I$, se consideran como polímero muerto ($Al P_n^I = D_n^I$) para realizar el modelamiento, y las especies de tipo II, $P_n Al^{II}$, se consideran inactivas temporalmente, es decir, como "especies latentes".

Las cadena propagantes o activas de tipo II (P_n^{II}) y las especies latentes ($Al P_n^{II}$) interactúan en una reacción de transferencia de cadena reversible. El crecimiento de cadena ocurre únicamente en la cadena activa P_n^{II} ; cuando la cadena activa P_n^{II} se transfiere al aluminio de la especie latente $Al P_m^{II}$, la cadena latente P_m se "activa" y se convierte en una cadena propagante, al mismo tiempo, la cadena activa P_n^{II} , ahora transferida al aluminio, se convierte en una cadena "desactivada", conformando la especie latente $Al P_n^{II}$ (Ver Figura 41). Posteriormente, P_m^{II} se transfiere a $Al P_n^{II}$, y la cadena P_n^{II} que se había transferido al aluminio se convierte de nuevo en la cadena "activa" P_n^{II} y continua creciendo.

La transferencia de cadena reversible implica la conversión cíclica entre una cadena activa y una especie latente, donde las etapas de transferencia y propagación ocurren de manera secuencial. Esta reversibilidad asegura que todas las cadenas de polímero tengan la oportunidad de crecer a un ritmo similar. Cabe aclarar, en un sistema global donde muchas hay muchas cadenas activas creciendo y muchas especies latentes, estadísticamente, la reacción de transferencia de cadena reversible y de propagación suceden de manera simultánea.

Es importante destacar que se considera que, debido a la alta reactividad y susceptibilidad a la desactivación del centro catalítico C^{I*} y del polímero de Tipo I, las reacciones de propagación y desactivación ocurren rápidamente. Además, se asume que la transferencia irreversible de cadena entre la cadena activa de tipo I (P_n^I) y el AlR_3 también ocurre rápidamente. Debido a la propensión del polímero de Tipo I a desactivarse y a la competencia con las demás reacciones, la transferencia reversible de cadena entre AlP_n^I y P_n^I se ve limitada. Como resultado, AlP_n^I se convierte en una especie completamente inactiva antes de que pueda ocurrir dicha transferencia reversible. Por lo tanto, se consideró que en el polímero de Tipo I la reacción de transferencia reversible no ocurre de manera significativa, y solo las especies AlP_n^{II} se consideran latentes.

La reacción de transferencia de cadena reversible entre la cadena activa y las especies latentes es la base de CCTP, y esta reacción permite distribuciones de peso molecular estrechas y el crecimiento de múltiples cadenas de polímero por molécula de catalizador (especialmente cuando la desactivación de centros activos y la terminación de las cadenas en propagación son insignificantes). En la *Figura 41* se muestra el mecanismo propuesto esquematizado, el cual ha sido descrito en los párrafos anteriores de esta sección 6.1.2.

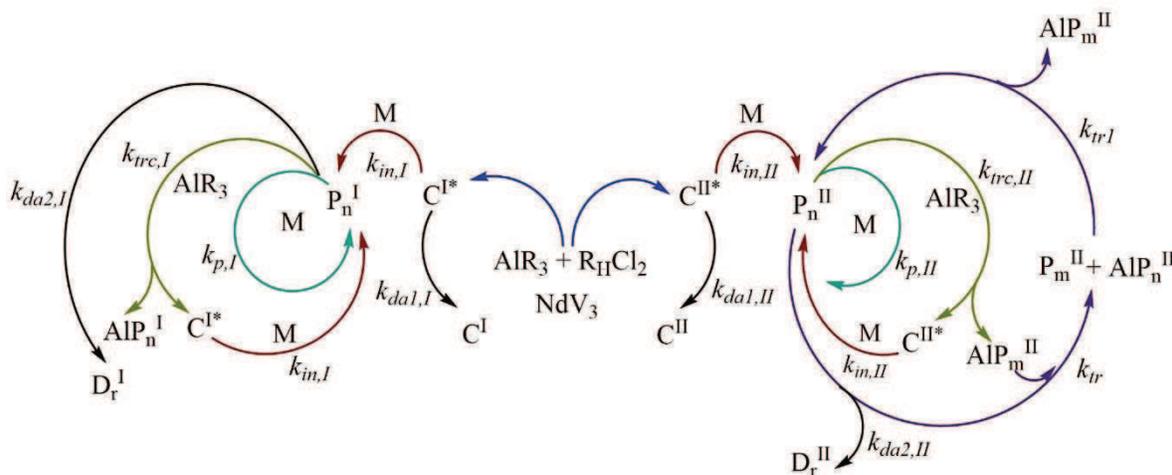


Figura 41. Mecanismo de reacción propuesto para la polimerización CCTP de β -mirceno.

6.2. Ecuaciones de balance de población (EBP)

Las reacciones del mecanismo de reacción que se muestra en la *Figura 44*, se presentan por separado por especies del tipo I y especies del tipo II en la *Tabla 3*. Las EBP se derivan del mecanismo de reacción que se muestra en la *Tabla 3*, *Ecuaciones (75-85)*.

Tabla 3. Mecanismo de reacción por especies del tipo I y del tipo II

Reacción	Especies tipo I	Especies tipo II
Iniciación	$k_{in, I}$ $C^{I*} + M \rightarrow P_1^I$	$k_{in, II}$ $C^{II*} + M \rightarrow P_1^{II}$
Propagación	$k_{p, I}$ $P_n^I + M \rightarrow P_{n+1}^I$	$k_{p, II}$ $P_n^{II} + M \rightarrow P_{n+1}^{II}$
Transferencia al cocatalizador	$k_{trc, I}$ $P_n^I + AlR_3 \rightarrow AlP_n^I + C_1^{I*}$ $C^{I*} = C_1^{I*}$	$k_{trc, II}$ $P_n^{II} + AlR_3 \rightarrow AlP_n^{II} + C_1^{II*}$ $C^{II*} = C_1^{II*}$
Desactivación	$k_{da1, I}$ $C^{I*} \rightarrow C^I$ $k_{da2, I}$ $P_n^I \rightarrow D_n^I$	$k_{da1, II}$ $C^{II*} \rightarrow C^{II}$ $k_{da2, II}$ $P_n^{II} \rightarrow D_n^{II}$
Transferencia reversible		k_{tr} $P_n^{II} + AlP_m^{II} \xrightleftharpoons[k_{tr1}]{} P_m^{II} + AlP_n^{II}$

$$\frac{d [C^{*I}]}{dt} = -k_{in,I} [C^{*I}][M] + k_{trc,I} [AlR_3] \sum_{n=1}^N [P_n^I] - k_{da1,I} [C^{*I}] \quad (75)$$

$$\frac{d [C^{*II}]}{dt} = -k_{in,II} [C^{*II}][M] + k_{trc,II} [AlR_3] \sum_{n=1}^N [P_n^{II}] - k_{da1,II} [C^{*II}] \quad (76)$$

$$\frac{d [M]}{dt} = -k_{in,I} [C^{*I}][M] - k_{p,I} [M] \sum_{n=1}^N [P_n^I] - k_{in,II} [C^{*II}][M] - k_{p,II} [M] \sum_{n=1}^N [P_n^{II}] \quad (77)$$

$$\frac{d [AlR_3]}{dt} = -k_{trc,I} [AlR_3] \sum_{n=1}^N [P_n^I] - k_{trc,II} [AlR_3] \sum_{n=1}^N [P_n^{II}] \quad (78)$$

$$\frac{d [P_1^I]}{dt} = k_{in,I} [C^{*I}][M] - k_{p,I} [P_1^I][M] - k_{trc,I} [P_1^I][AlR_3] - k_{da2,I} [P_1^I] \quad (79)$$

Para $n = 2 \dots \infty$

$$\frac{d [P_n^I]}{dt} = k_{p,I} [P_{(n-1)}^I][M] - k_{p,I} [P_n^I][M] - k_{trc,I} [P_n^I][AlR_3] - k_{da2,I} [P_n^I] \quad (80)$$

Para $n = 1 \dots \infty$

$$\frac{d [D_n^I]}{dt} = k_{da2,I} [P_n^I] + k_{trc,I} [P_n^I][AlR_3] \quad (81)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_1^{II}]}{dt} = & k_{in,II}[C^{*II}][M] - k_{p,II}[P_1^{II}][M] - k_{trc,II}[P_1^{II}][AlR_3] \\ & - (k_{tr} + k_{tr1})[P_1^{II}] \sum_{m=1}^N [AlP_m^{II}] \\ & + (k_{tr1} + k_{tr})[AlP_1^{II}] \sum_{n=1}^N [P_n^{II}] - k_{da2,II}[P_1^{II}] \end{aligned} \quad (82)$$

Para $n = 2 \dots \infty$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_n^{II}]}{dt} = & k_{p,II}[P_{(n-1)}^I][M] - k_{p,II}[P_n^I][M] - k_{trc,II}[P_n^{II}][AlR_3] \\ & - (k_{tr} + k_{tr1})[P_n^{II}] \sum_{m=1}^N [AlP_m^{II}] \\ & + (k_{tr1} + k_{tr})[AlP_n^{II}] \sum_{m=1}^N [P_m^{II}] - k_{da2,II}[P_n^{II}] \end{aligned} \quad (83)$$

Para $n = 1 \dots \infty$

$$\begin{aligned} \frac{d[AlP_n^{II}]}{dt} = & k_{trc,II}[P_n^{II}][AlR_3] + (k_{tr} + k_{tr1})[P_n^{II}] \sum_{m=1}^N [AlP_m^{II}] \\ & - (k_{tr1} + k_{tr}) \sum_{m=1}^N [P_m^{II}][AlP_n^{II}] \end{aligned} \quad (84)$$

Para $n = 1 \dots \infty$

$$\frac{d[D_n^{II}]}{dt} = k_{da2,II}[P_n^{II}] \quad (85)$$

6.3 Método de momentos

Como se mencionó previamente, el método de los momentos es una herramienta versátil para el modelado de la cinética de polimerización y la estimación de parámetros cinéticos no reportados en la literatura [4, 7, 8, 46, 53, 167, 183-187]. En primer lugar, se presentan las definiciones de los momentos para cada especie de polímero, se han distinguido dos tipos de polímeros (tipo I y II) durante los experimentos, como se verá respaldado por los resultados. Por lo tanto, en el modelo cinético se necesita predecir las características para ambos tipos de poblaciones.

El k-ésimo momento para el polímero activo y muerto de tipo I se describen en la Ecuaciones 86 y 87, respectivamente.

$$\mu_k^I = \sum_{n=1}^N n^k [P_n^I] \tag{86}$$

$$\nu_0^I = \sum_{n=1}^N n^k [D_n^I] \tag{87}$$

Los momentos k-ésimos para el polímero activo, inactivo y muerto de tipo II se definen en las Ecuaciones 88, 89 y 90, respectivamente.

$$\mu_k^{II} = \sum_{n=1}^N n^k [P_n^{II}] \tag{88}$$

$$\beta_k^{II} = \sum_{n=1}^N n^k [P_n A I^{II}] \tag{89}$$

$$\nu_k^{II} = \sum_{n=1}^N n^k [D_n^{II}] \tag{90}$$

Para calcular los tres primeros momentos, se consideran las Ecuaciones (91-94):

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n = P_1 + \sum_{n=2}^{\infty} n^k P_n \tag{91}$$

$$\sum_{n=2}^{\infty} [P_{n-1}] = \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] = \mu_0 \tag{92}$$

$$\sum_{n=2}^{\infty} n [P_{n-1}] = \sum_{n=1}^{\infty} (n+1)[P_n] = \mu_0 + \mu_1 \tag{93}$$

$$\sum_{n=2}^{\infty} n^2 [P_{n-1}] = \sum_{n=1}^{\infty} (n^2 + 2n + 1) [P_n] = \mu_2 + 2\mu_1 + \mu_0 \quad (94)$$

Los momentos cero se derivan de los PBE (*Ecuaciones (75-85)*), después de algunas manipulaciones matemáticas sencillas. Los momentos cero para las especies poliméricas activas (o en propagación) y los polímeros muertos para el tipo I se presentan en las *Ecuaciones (95)* y *(96)*, respectivamente. Los momentos cero para las especies poliméricas activas, latentes y muertas del tipo II se escriben en la *Ecuaciones (97)*, *(98)* y *(99)*, respectivamente.

Polímero del tipo I

$$\frac{d\mu_0^I}{dt} = k_{in,I}[C^{*I}][M] - k_{trc,I}(\mu_0^I)[ALR_3] - k_{da2,I}(\mu_0^I) \quad (95)$$

$$\frac{dv_0^I}{dt} = k_{da2,I}(\mu_0^I) + k_{trc,I}(\mu_0^I)[ALR_3] \quad (96)$$

Polímero del tipo II

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0^{II}}{dt} = & k_{in,II}[C^{*II}][M] - k_{trc,II}(\mu_0^{II})[ALR_3] - (k_{tr1} + k_{tr})(\mu_0^{II}\beta_0^{II}) \\ & + (k_{tr} + k_{tr1})(\mu_0^{II}\beta_0^{II}) - k_{da2,II}(\mu_0^{II}) \end{aligned} \quad (97)$$

$$\frac{d\beta_0^{II}}{dt} = k_{trc,II}(\mu_0^{II})[ALR_3] + (k_{tr1} + k_{tr})(\mu_0^{II}\beta_0^{II}) - (k_{tr} + k_{tr1})(\mu_0^{II}\beta_0^{II}) \quad (98)$$

$$\frac{dv_0^{II}}{dt} = k_{da2,II}(\mu_0^{II}) \quad (99)$$

Los primeros momentos son presentados en las *Ecuaciones (100-104)*.

Polímero del tipo I

$$\frac{d\mu_1^I}{dt} = k_{in,I}[C^{*I}][M] + k_{p,I}[M](\mu_0^I) - k_{trc,I}(\mu_1^I)[ALR_3] - k_{da2,I}(\mu_1^I) \quad (100)$$

$$\frac{dv_1^I}{dt} = k_{da2,I}(\mu_1^I) + k_{trc,I}(\mu_1^I)[AlR_3] \quad (101)$$

Polímero del tipo II

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1^{II}}{dt} = & k_{in,II}[C^{*II}][M] + k_{p,II}[M](\mu_0^{II}) - k_{trc,II}(\mu_1^{II})[AlR_3] - (k_{tr1} + k_{tr})(\mu_1^{II}\beta_0^{II}) \\ & + (k_{tr} + k_{tr1})(\mu_0^{II}\beta_1^{II}) - k_{da2,II}(\mu_1^{II}) \end{aligned} \quad (102)$$

$$\frac{d\beta_1^{II}}{dt} = k_{trc,II}(\mu_1^{II})[AlR_3] + (k_{tr1} + k_{tr})(\mu_1^{II}\beta_0^{II}) - (k_{tr} + k_{tr1})(\mu_0^{II}\beta_1^{II}) \quad (103)$$

$$\frac{dv_1^{II}}{dt} = k_{da2,II}(\mu_1^{II}) \quad (104)$$

Finalmente se derivan los segundos momentos y se presentan en las *Ecuaciones (105-109)*.

Polímero del tipo I

$$\frac{d\mu_2^I}{dt} = k_{in,I}[C^{*I}][M] + k_{p,I}[M](2\mu_1^I + \mu_0^I) - k_{trc,I}(\mu_2^I)[AlR_3] - k_{da2,I}(\mu_2^I) \quad (105)$$

$$\frac{dv_2^I}{dt} = k_{da2,I}(\mu_2^I) + k_{trc,I}(\mu_2^I)[AlR_3] \quad (106)$$

Polímero del tipo II

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2^{II}}{dt} = & k_{in,II}[C^{*II}][M] + k_{p,II}[M](2\mu_1^{II} + \mu_0^{II}) - k_{trc,II}(\mu_2^{II})[AlR_3] \\ & - (k_{tr} + k_{tr1})(\mu_2^{II}\beta_0^{II}) + (k_{tr1} + k_{tr})(\mu_0^{II}\beta_2^{II}) - k_{da2,II}(\mu_2^{II}) \end{aligned} \quad (107)$$

$$\frac{d\beta_2^{II}}{dt} = k_{trc,II}(\mu_2^{II})[AlR_3] + (k_{tr1} + k_{tr})(\mu_2^{II}\beta_0^{II}) - (k_{tr} + k_{tr1})(\mu_0^{II}\beta_2^{II}) \quad (108)$$

$$\frac{dv_2^{II}}{dt} = k_{da2,II}(\mu_2^{II}) \quad (109)$$

M_n y M_w se calcularon mediante las *Ecuaciones 110 y 111*, respectivamente, para el polímero de tipo I, y mediante las *Ecuaciones 112 y 113* para el polímero de tipo II. Además, se puede calcular el M_n y el M_w totales, *Ecuaciones 114 y 115*:

Polímero del tipo I

$$M_n^I = \frac{\mu_1^I + \nu_1^I}{\mu_0^I + \nu_0^I} (MM_{Mon}) \quad (110)$$

$$M_w^I = \frac{\mu_2^I + \nu_2^I}{\mu_1^I + \nu_1^I} (MM_{Mon}) \quad (111)$$

Polímero del tipo II

$$M_n^{II} = \frac{\mu_1^{II} + \beta_1^{II} + \nu_1^{II}}{\mu_0^{II} + \beta_0^{II} + \nu_0^{II}} (MM_{Mon}) \quad (112)$$

$$M_w^{II} = \frac{\mu_2^{II} + \beta_2^{II} + \nu_2^{II}}{\mu_1^{II} + \beta_1^{II} + \nu_1^{II}} (MM_{Mon}) \quad (113)$$

Total

$$M_n = \frac{\mu_1^I + \nu_1^I + \mu_1^{II} + \beta_1^{II} + \nu_1^{II}}{\mu_0^I + \nu_0^I + \mu_0^{II} + \beta_0^{II} + \nu_0^{II}} (MM_{Mon}) \quad (114)$$

$$M_w = \frac{\mu_2^I + \nu_2^I + \mu_2^{II} + \beta_2^{II} + \nu_2^{II}}{\mu_1^I + \nu_1^I + \mu_1^{II} + \beta_1^{II} + \nu_1^{II}} (MM_{Mon}) \quad (115)$$

La dispersidad del sistema es calculado por la *Ecuación 116*:

$$D = \frac{M_w}{M_n} \quad (116)$$

El número "experimental" promedio de cadenas poliméricas (Np_{Exp}) producidas por un solo átomo de metal primario es calculado por la *Ecuación 117*.

$$Np_{Exp} = \frac{M_n^{Theo}}{M_n^{Exp}} \quad (117)$$

Donde

$$M_n^{Theo} = \frac{[M]_0}{[C^{*I}]_0 + [C^{*II}]_0} (MW_{Mon})(X) \quad (118)$$

Y el número promedio teórico de cadenas poliméricas (Np_{Theo}) producidas por un solo átomo de metal primario calculado por la *Ecuación 119*.

$$Np_{Theo} = \frac{M_n_{Theo}}{M_n_{Model}} \quad (119)$$

Donde M_n Modelado se calcula mediante la *Ecuación 114*.

6.4. Estrategia de Optimización para la Estimación de Parámetros

En esta sección el objetivo es la estimación de los parámetros cinéticos utilizados en las ecuaciones de momento (*Ecuaciones (95 – 109)*) para el proceso CCTP. Se pueden distinguir dos poblaciones de polímeros, descritas como Tipo I y Tipo II, generadas por los centros activos C^{I*} y C^{II*} . El comportamiento de los dos tipos de centros activos en la polimerización es muy diferente. Los centros C^{I*} son muy reactivos, pero de vida corta; generan rápidamente el polímero del Tipo I al inicio de la reacción, pero desaparecen pronto. A bajas conversiones, los centros C^{I*} se desactivan, así como las especies poliméricas del Tipo I que se forman a partir de ellos. En contraparte, los centros C^{II*} son menos reactivos, pero más estables, lo que permite que el polímero del Tipo II comience a generarse después del Tipo I y continúe formándose hasta el final de la reacción. Como resultado, las especies poliméricas del Tipo II dominan la mayor parte del proceso de reacción. En los datos experimentales obtenidos por GPC, el polímero del Tipo I tiene un efecto significativo únicamente en el primer muestreo (a muy bajas conversiones), pero este efecto se atenúa a medida que la conversión aumenta. En cambio, el polímero del Tipo II influye más significativamente en los muestreos posteriores (desde bajas hasta altas conversiones), y su efecto se acentúa conforme avanza la conversión. Debido a esta diferencia en el tiempo de acción y su impacto en los datos experimentales, es razonable suponer que los comportamientos cinéticos de las especies poliméricas del Tipo I y del Tipo II pueden estar completamente separados, sin interconectividad entre ellas, tal como se propone en el mecanismo de polimerización (*Figura 44*).

Por esta razón, en lugar de ajustar simultáneamente las constantes cinéticas de ambas poblaciones de polímeros, se optó por un enfoque secuencial: primero se ajustaron las constantes cinéticas del polímero del Tipo II mediante un programa de optimización, y luego, con las constantes cinéticas del polímero del Tipo II ya establecidas, se ajustaron manualmente las constantes del polímero del Tipo I. Este enfoque permite realizar ajustes finos basados en observaciones experimentales específicas sin afectar el ajuste global del modelo.

6.4.1 Estimacion de parámetros cinéticos del polímero del Tipo II

Los parámetros cinéticos involucrados en la evolución de las especies poliméricas del Tipo II, los que gobiernan el proceso CTP, son ajustados por una metodología de optimización. En este caso, se lleva a cabo la minimización de la suma de errores al cuadrado (SSE por sus siglas en inglés) entre los valores predichos del modelo y los valores experimentales. La función objetivo es la *Ecuación 120*:

$$\min \sum_{i=1}^n \left\{ \left(\frac{[M^P](t_i) - [M^{Exp}](t_i)}{[M^{Exp}](t_i)} \right)^2 + \left(\frac{M_n^P(t_i) - M_n^{Exp}(t_i)}{M_n^{Exp}(t_i)} \right)^2 + \left(\frac{M_w^P(t_i) - M_w^{Exp}(t_i)}{M_w^{Exp}(t_i)} \right)^2 \right\}$$

s. t. (120)

$$k_{in,II}, k_{p,II}, k_{trc,II}, k_{tr}, k_{da1,II}, k_{da2,II}, > 0$$

$$k_{in,II}, k_{p,II}, k_{trc,II}, k_{tr}, k_{da1,II}, k_{da2,II}, \in R^n$$

Donde $[M^P](t_i)$ denota el valor predicho del monómero remanente en el tiempo i , calculado por la *Ecuación 77*, la cual involucra solo los términos de la especie II; $[M^{Exp}](t_i)$ es el valor medido experimentalmente del monómero restante en el tiempo i . Los valores $M_n^P(t_i)$ y $M_w^P(t_i)$ son los pesos moleculares promedio en número y peso predichos en el tiempo i , respectivamente, calculados por la *Ecuación 114* y *115* del modelo; y $M_n^{exp}(t_i)$ y $M_w^{exp}(t_i)$ son los datos experimentales de los pesos moleculares promedio en número y peso en el momento i .

El coeficiente de determinación (R_j^2) se calculó para cada característica j utilizando la *Ecuación 121 [187]*, donde j puede ser $[M]$, M_n o M_w .

$$R_j^2 = 1 - \frac{SS_{Res}^j}{SS_{Tot}^j}$$

(121)

Donde:

$$SS_{Res}^j = \sum_{i=1}^n (\varphi_j^P(t_i) - \varphi_j^{Exp}(t_i))^2$$

(122)

$$SS_{Tot}^j = \sum_{i=1}^n (\varphi_j^P(t_i) - \hat{\varphi}_j^{Exp})^2 \quad (123)$$

Donde $\varphi_j^{Exp}(t_i)$ es el valor experimental de la característica j ($[M]$, M_n o M_w) en el momento i , $\varphi_j^P(t_i)$ es el valor predicho de la característica en el tiempo i , $\hat{\varphi}_j^{Exp}$ es el valor experimental promedio para una característica específica, SS_{Res}^j es la suma de cuadrados residual, y SS_{Tot}^j es la suma de cuadrados total.

También se determinó la Raíz del Error Cuadrático Medio (*RMSE*, por sus siglas en inglés), utilizando la Ecuación 124.

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(\varphi_j^P(t_i) - \varphi_j^{Exp}(t_i))^2}{n - p}} \quad (124)$$

Donde n es el número total de datos para cada característica, y p es el número de parámetros ($k_{in,II}$, $k_{p,II}$, $k_{trc,II}$, k_{tr} , $k_{da1,II}$, $k_{da2,II}$) que se están estimando en el modelo (Ecuaciones 77, 114 y 115). Durante las simulaciones, el modelo generalizó adecuadamente la tendencia de los datos, y no se observaron indicios claros de sobreajuste.

6.4.2 Estimación de parámetros cinéticos del polímero del Tipo I

Para calcular las constantes cinéticas de las especies poliméricas del Tipo I, se utilizó un enfoque de prueba y error combinado con ajuste manual. Dado que no se obtuvieron datos experimentales a tiempos de reacción bajos, fue necesario estimar los parámetros iniciales basados en el comportamiento de los centros activos C^{I*} , particularmente en su rápida desactivación. Aunque no se realizaron experimentos que cubrieran toda la química involucrada en la etapa inicial de muy baja conversión del proceso de polimerización, el enfoque principal de este trabajo fue desarrollar un modelo que describa adecuadamente la cinética de polimerización y los pesos moleculares promedio. El objetivo no fue capturar todos los detalles químicos, sino establecer un modelo que permita una implementación efectiva en el contexto de la cinética de polimerización y la evolución de la viscosidad. Es decir, crear un modelo reocinético que describa tanto la cinética como la evolución de los pesos moleculares promedio y la viscosidad a lo largo del proceso de polimerización. Aunque se reconoce que el modelo cinético tiene áreas de mejora, tanto en lo

experimental como en el modelado matemático, su desarrollo actual representa un paso clave hacia su implementación en el modelado reocinético de una polimerización CCTP, lo que sienta las bases para futuros refinamientos y optimizaciones.

A partir de de estimaciones basadas en el comportamiento los centros activos C^{I*} , se realizaron múltiples iteraciones en las cuales los valores de las constantes cinéticas se ajustaron manualmente. En cada iteración, se compararon los resultados del modelo con los datos experimentales de M_n y M_w , prestando especial atención al primer muestreo, donde la influencia del polímero de Tipo I es más significativa. Este enfoque iterativo permitió refinar los valores de las constantes para minimizar la discrepancia entre los valores predichos y los experimentales. Todo el proceso se llevó a cabo con cuidado para asegurar que el ajuste del polímero de Tipo I mantuviera la coherencia del modelo global, que involucra tanto al polímero de Tipo I como al de Tipo II.

6.5. Determinación de los parámetros del modelo reocinético

Como se describió en los antecedentes (Sección: **2.5 Reocinética**), la viscosidad, η_0 , con el peso molecular, M_w , y la concentración del polímero en el sistema reactivo, c , se relaciona con la *Ecuación 37* (De la Sección: **2.5. Reocinética**), o con la *Ecuación 39* si se formula la concentración c como función de la conversión X .

$$\eta_0 = K_0 M_w^a c^b \tag{37}$$

$$\eta_0 = K_1 M_w^a X^b \tag{39}$$

Por su parte, los parámetros K_1 , a , y b de la *Ecuación 39* son constantes, que dependen de las propiedades específicas del polímero estudiado.

En cuanto a la determinación de el exponente a y las demás constantes, es importante aclarar la metodología experimental empleada antes de abordar en detalle la estrategia matemática para su cálculo. Dado que el objetivo central de esta investigación es describir la viscosidad η_0 del sistema de β -mirceno polimerizado mediante CCTP, a partir de la incorporación de la cinética de polimerización en la ecuación reocinética (*Ecuación 39*, $\eta_0 = K_2 M_w^a X^b$), se ha centrado en la capacidad del modelo para describir matemáticamente la fenomenología relacionada con el aumento de la viscosidad η_0 durante el proceso de polimerización. Para la determinación de η_0 , se llevó a cabo una metodología experimental que permitió obtener valores aceptables para las constantes de la ecuación reocinética. Aunque se reconoce que podría haberse implementado una metodología más rigurosa para obtener valores más generales o representativos, los resultados

obtenidos están ajustados a las condiciones experimentales específicas en las que se desarrolló la polimerización, como la concentración de monómero y el polímero formado.

Este hecho puede llevar a que los valores de los exponentes a y b se ajusten mejor bajo condiciones experimentales similares a las de este estudio. No obstante, los valores obtenidos para el parámetro a son muy cercanos a los reportados en la literatura, lo que sugiere que el modelo propuesto podría, en cierta medida, describir con precisión el cambio en la viscosidad η_0 durante la polimerización de β -mirceno vía CCTP, utilizando los valores calculados de a y b . Sin embargo, cabe mencionar que el ajuste del modelo con los datos experimentales puede variar: en algunas condiciones experimentales el ajuste podría ser excelente, mientras que en otras podría no ser tan preciso. Para obtener un valor más representativo de a , sería necesario realizar un mayor número de mediciones de la viscosidad η_0 bajo diferentes condiciones, lo que implicaría extender la fase experimental del estudio. Por esta razón, se optó por una metodología menos rigurosa, pero que proporciona valores lo suficientemente confiables para evaluar la capacidad del modelo en describir matemáticamente la fenomenología del proceso de polimerización. En la sección 6.5.1 se describe una metodología más rigurosa que se podría haber implementado para determinar el exponente a . En la sección 6.5.2 se describe la metodología que se utilizó para determinar el exponente a .

Siguiendo con el aspecto del modelamiento reocinético, una vez que se obtienen los valores de K_1 , a , y b , se pueden susutuir en modelo reocinético (*Ecuación 39*) e implementar la cinetica de polimerización en dicho modelo. En la sección 6.5.3 se describe brevemente la metodología para el modelamiento reocinético. Por utimo en la sección 6.5.4 se explican algunas consideraciones sobre la elección de la temperatura para las mediciones experimentales de η_0 .

6.5.1. Metodología alternativa para la determinación del exponente a .

Para calcular experimentalmente el exponente a del modelo reocinético (que describe la dependencia de η_0 respecto a el M_w), se puede utilizar un enfoque que implique la medición de la viscosidad en soluciones concentradas de polimirceno con distintos pesos moleculares M_w , preparadas a una misma concentración c . Al mantener constante la concentración del polímero, se simula una conversión X constante. De esta manera, al obtener valores de η_0 para cada valor de M_w a conversión constante, se puede estudiar exclusivamente la relación entre la viscosidad η_0 y el peso molecular M_w . Además, para garantizar que X se mantenga constante, también es posible usar muestras de polímero puro con diferentes pesos moleculares, midiendo la viscosidad η_0 en fundido correspondiente a cada M_w . Tanto en solución como en fundido, se puede describir la relación de η_0 con M_w mediante la *Ecuación 34*, vista en la Sección 2.4.4 (Relación de η_0 con M_w).

$$\eta_0 = K M_w^a \quad (34)$$

Los datos experimentales de las mediciones de η_0 deben ajustarse a una relación logarítmica derivada de la ecuación original ($\eta_0 = K M_w^a$), es decir, la ecuación se debe linealizar mediante logaritmos en base 10, obteniéndose:

$$\log(\eta_0) = \log K + a \cdot \log(M_w) \quad (125)$$

La *Ecuación 125* representa la ecuación de la línea recta $y = C + a \cdot x$. A partir de este ajuste lineal, el coeficiente de la pendiente proporcionará el valor del exponente a .

Cabe mencionar que, el uso de polímero puro, en lugar de soluciones, elimina posibles efectos de la interacción con el solvente (en este caso, una mezcla de monómero β -mirceno/ciclohexano). Sin embargo, dado que las polimerizaciones se llevaron a cabo en solución, sería más apropiado emplear soluciones concentradas de polimirceno para determinar el exponente a . Aunque en soluciones concentradas las moléculas de polímero están más cercanas entre sí, lo que promueve una mayor interacción polímero-polímero y minimiza la influencia del solvente en comparación con soluciones diluidas, aún existe la posibilidad de que las pequeñas moléculas del solvente afecten la dinámica del movimiento del polímero. Esto, a su vez, podría influir en la dependencia de η_0 con respecto a M_w . Además, así como se sabe que se requiere un peso molecular mayor para alcanzar el M_C en solución que en estado fundido, el valor del exponente a también podría variar ligeramente cuando se relaciona M_w con η_0 en fundido, en comparación con soluciones.

Por esta razón, hubiera sido conveniente realizar mediciones experimentales de η_0 tanto en solución como en estado fundido para verificar si existía alguna diferencia significativa en la relación entre η_0 y M_w en estos dos estados. No obstante, el objetivo principal de este estudio era relacionar la viscosidad η_0 , el peso molecular M_w y la conversión X durante la polimerización de β -mirceno vía CCTP. Los datos experimentales obtenidos fueron suficientemente confiables para confirmar que la relación entre η_0 , M_w y X se puede modelar adecuadamente mediante un modelo reocinético basado en la cinética de polimerización CCTP del β -mirceno.

En trabajos futuros, se podría mejorar la metodología experimental para determinar con mayor precisión el exponente a , midiendo η_0 de soluciones de polimirceno bajo una mayor variedad de condiciones experimentales y adoptando un enfoque más exhaustivo. Para los fines de este estudio, se considera adecuado obtener valores aproximados de los parámetros a y b mediante el procedimiento experimental empleado.

6.5.2. Determinación de la constante K_1 y los exponentes a y b

Para ajustar o determinar los parámetros K_1 , a , y b del modelo reocinético, se puede emplear una regresión lineal múltiple aplicada a los logaritmos de los valores experimentales de η_0 , M_w y X . Alternativamente, es posible obtener primero experimentalmente el exponente a para simplificar el calculo y poder emplear una regresión lineal simple sobre los datos experimentales para calcular las constantes K_1 y b . Este ultimo procedimiento se puede seguir si se sigue la metodología descrita en la sección 6.5.1. Dado que previamente no se determinó de forma independiente el exponente a , se puede adoptar un enfoque de prueba y error, asumiendo valores de a para realizar regresiones lineales simples y determinar cuál valor describe mejor los datos experimentales. A continuación, en la sección 6.5.2.1, se explica la determinación de las constantes asumiendo un valor de a y empleando una regresión lineal simple. Posteriormente, en la sección 6.5.2.2, se explica la determinación de las constantes al emplear una regresión lineal múltiple.

6.5.2.1 Determinación de las constantes asumiendo un valor de a .

La Ecuación 39 ($\eta_0 = K_1 M_w^a X^b$), es una función de la forma $y = a \cdot x^b$ si se arregla de la siguiente forma:

$$\frac{\eta_0}{M_w^a} = K_1 (X)^b \tag{126}$$

Al aplicar una transformación logarítmica a la Ecuación 126, y linealizar la relación entre las variables, queda de la forma:

$$\log \left(\frac{\eta_0}{M_w^a} \right) = \log K_1 + b \cdot \log (X) \tag{127}$$

La Ecuación 127 representa la ecuación de la línea recta $y = C + b \cdot x$, donde:

$$y = \log \left(\frac{\eta_0}{M_w^a} \right) \tag{127.1}$$

$$C = \log K_1 \tag{127.2}$$

$$x = \log (X) \tag{127.3}$$

$$b = b \tag{127.4}$$

La Ecuación 127 se utilizó para calcular los parámetros b y K_1 graficando $\log (\eta_0/M_w^a)$ frente al $\log (X \cdot f_{Mon})$. En la mayoría de polímeros, el parámetro a para la Ecuación 34 ($\eta_0 =$

$K \cdot M_w^a$), presenta un valor cercano a 1 cuando el M_w se encuentran debajo del valor de M_c , o un valor aproximado de 3.4 cuando el M_w es mayor al M_c [142]. Para calcular los parámetros b y K_1 , inicialmente se asumieron valores de $a = 1$ y $a = 3.4$, y se sustituyeron en la Ecuación 127. El valor de a se vario en cambios de 0.1. Como se espera en un polímero en solución con un valor de M_w no demasiado elevado, el valor de a se encuentra en el rango debajo del valor de M_c . El valor de a se verifico en el rango de 1 a 1.7, en incrementos de 0.1.

6.5.2.2 Determinación de las constantes mediante una regresión lineal múltiple.

Como se mencionó antes, para calcular K_1 , a , y b , se puede emplear una regresión lineal múltiple aplicada a los logaritmos de los valores experimentales de η_0 , M_w y X . De esta manera, la función objetivo se convierte en una forma lineal mediante la transformación logarítmica, permitiendo ajustar los parámetros K_1 , a , y b mediante la minimización de los errores al cuadrado [188].

Al aplicar los logaritmos a las variables M_w , X y η_0 , se obtienen las variables $\log(M_w)$, $\log(X)$ y $\log(\eta_0)$. Entonces, mediante la transformación logarítmica de la Ecuación 39 ($\eta_0 = K_1 M_w^a X^b$), se obtiene la ecuación lineal:

$$\log(\eta_0) = \log(K_1) + a \cdot \log(M_w) + b \cdot \log(X) \tag{128}$$

La Ecuación 128 representa la ecuación de un plano recto en el espacio tridimensional de la forma $z = C + a \cdot x + b \cdot y$.

Utilizando la Ecuación 128 para cada punto de muestreo i (tomados en los diferentes tiempos de polimerización), se tiene el sistema de ecuaciones lineales:

$$\log(\eta_0)_i = \log(K_1) + a \cdot \log(M_w)_i + b \cdot \log(X)_i \tag{129}$$

Donde $i = 1,2,3, \dots, n$. En este caso, $n = 8$

Para mayor simplicidad, el modelo $\eta_0 = K_1 M_w^a X^b$ se puede expresar como:

$$z = k x^a y^b \tag{130}$$

Donde:

z representa la viscosidad η_0

x representa el M_w .

y representa la conversión X .

k es la constante de proporcionalidad K_1

a y b son los exponentes de las variables $x(M_w)$ y $y(X)$, respectivamente.

Con esta notación simplificada, al aplicar los logaritmos a los valores experimentales de M_w , X y η_0 se obtienen las variables $\log(x)$, $\log(y)$ y $\log(z)$, respectivamente. Entonces para cada punto de muestreo i , se obtienen las ecuaciones lineales:

$$\log(z_i) = \log(k) + a \cdot \log(x_i) + b \cdot \log(y_i) \tag{131}$$

Los valores de K_1 , a , y b se obtienen al resolver el sistema de ecuaciones lineales [188, 189]:

$$\begin{pmatrix} 1 & \log(x_1) & \log(y_1) \\ 1 & \log(x_2) & \log(y_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & \log(x_n) & \log(y_n) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \log(k) \\ a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \log(z_1) \\ \log(z_2) \\ \vdots \\ \log(z_n) \end{pmatrix} \tag{132}$$

Donde:

$x_i (x_1, x_2, \dots, x_n)$ es el valor experimental de la variable x en el punto i (M_{wi}),

$y_i (y_1, y_2, \dots, y_n)$ es el valor experimental de la variable y en el punto i (X_i), y

$z_i (z_1, z_2, \dots, z_n)$ es el valor experimental de la variable z en el punto i (η_{0i}).

El objetivo es encontrar valores de a, b y $\log(k)$ que minimicen el error cuadrático total, definido como:

$$S = \sum_{i=1}^n (\log(z_i) - \log(z_{i, mod}))^2 \tag{133}$$

Donde:

z_i es el valor experimental de la variable z en el punto i (η_{0i}), y

$z_{i, mod}$ es el valor predicho por el modelo de la variable z (η_0) en el punto i .

Para calcular el R^2 del ajuste, se utiliza la siguiente fórmula:

$$R^2 = 1 - \frac{S}{TSS} \quad (134)$$

Donde:

S es la suma de los cuadrados de los residuos (error cuadrático total).

$$TSS = \sum_{i=1}^n (\log(z_i) - \overline{\log(z)})^2 \quad (134.1)$$

$\overline{\log(z)}$ es la media de los logaritmos de z

$$\overline{\log(z)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\log(z_i)) \quad (134.2)$$

La solución del sistema de ecuaciones lineales (*Ecuación 132*) proporciona los valores de $\log(k)$, a y b . Una vez obtenido $\log(k)$, el valor de k es calculado mediante la operación $k = 10^{\log(k)}$.

Finalmente, la ecuación ajustada es de la forma de la Ecuación $z = k x^a y^b$, o en términos de las variables originales, de la forma $\eta_0 = K_1 M_w^a X^b$.

6.5.2.3 Reparametrización óptima del modelo de función potencia multivariable

Para ajustar el modelo de función potencia multivariable $z = k x^a y^b$, se implementó un procedimiento de reparametrización óptima en MATLAB®, con el objetivo de minimizar la correlación entre los parámetros a y b , mejorando la precisión de las estimaciones. El código MATLAB utilizado para llevar a cabo este procedimiento fue desarrollado con la asistencia de ChatGPT.

La reparametrización óptima se basa en el método descrito por Schwaab y Pinto (2007), que permite minimizar la correlación entre los parámetros del modelo de función potencia. Se recomienda consultar “M. Schwaab, J.C. Pinto; Optimum reparameterization of power function models, *Chem. Eng. Sci.* **2008**, 63, pp. 4631–4635” [190] para una explicación detallada del algoritmo subyacente.

Para evitar reiteraciones y redundancias en el texto principal, se ha decidido incluir la metodología completa, el código MATLAB, y los resultados de simulación correspondientes a la reparametrización óptima en el Anexo X. Este enfoque permite una exposición detallada sin repetir

conceptos previamente discutidos en el cuerpo del texto, donde ya se aborda la determinación de parámetros mediante regresión lineal sin reparametrización.

6.5.3. Modelamiento reocinético

La Ecuación 39 ($\eta_0 = K_1 M_w^a X^b$) se utilizó para realizar el modelamiento reocinético. Se sustituyeron los parámetros a , b y K_1 estimados en la Ecuación 39, así como la conversión X y el M_w , obtenidos a partir de las soluciones del modelo cinético. La conversión X fue calculada resolviendo Ecuación 77 (y el sistema de ecuaciones del balance de población) y la Ecuación 135, mientras que el M_w se obtuvo mediante la Ecuación 115, que también involucra la resolución del sistema de ecuaciones del balance de población. Al sustituir X y M_w en el modelo reocinético (Ecuación 39), se establece η_0 como función del tiempo, dado que η_0 se calcula a partir de parámetros cinéticos ($k_{in,I}$, $k_{p,I}$, $k_{trc,I}$, $k_{in,II}$, etc.), las concentraciones iniciales de los reactivos y el tiempo de polimerización. Se realizaron simulaciones de η_0 como función del tiempo, y los valores obtenidos mediante estas simulaciones se compararon con los valores obtenidos experimentalmente.

$$X_t = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0} \tag{135}$$

Donde:

X_t es la conversión en el tiempo t

$[M]_t$ es la concentración de monómero en el tiempo t

$[M]_0$ es la concentración de monómero (en $t = 0$)

6.5.4 Consideraciones de la temperatura para las mediciones experimentales de η_0

En cuanto a los datos experimentales para el análisis reocinético, se utilizaron los datos experimentales de M_w , X y η_0 del Exp. 5.

Es importante mencionar que, dado que las mediciones de η_0 no fueron *in situ* (las muestras fueron extraídas del reactor para medir la viscosidad en un reómetro), se utilizó una temperatura de medición en la que el solvente no se evapora considerablemente, para evitar que la concentración de polímero sea mayor a la real y así obtener mediciones correctas. Es así que, la

temperatura a que se midieron las η_0 fue a 25°C, en lugar de 60°C (temperatura a la que se llevó a cabo la polimerización).

Ya que la viscosidad depende de la temperatura de una manera exponencial, se puede relacionar a la viscosidad de una solución polimerica determinada a una temperatura a una ecuación tipo Arrhenius; es evidente que los valores de K y b cambiarían en la ecuación reocinética si la viscosidad η_0 se mide a una temperatura o a otra, pero se obtendrá el mismo valor de a para la ecuación reocinética. Además, si los datos predichos por el modelo se ajustan a una temperatura, valida que el modelo reocinético relaciona correctamente la η_0 con M_w y la X .

La η_0 depende de la temperatura de forma exponencial como muestra la ecuación de Arrhenius siguiente [121, 191-193]:

$$\eta_0 = A e^{-\frac{E_0}{R \cdot T}} \quad (136)$$

Donde E_0 es la energía de activación (o energía libre de formación) del proceso, R es la constante universal de los gases y T la temperatura.

También se puede calcular la η_0 a una temperatura T , $\eta_0(T)$, a partir de una η_0 conocida a una temperatura de referencia T_{ref} , $\eta_0(T_{ref})$, mediante la Ecuación (136) [174-175]:

$$\eta_0(T) = \eta_0(T_{ref}) \cdot e^{\left[\frac{E_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right]} \quad (137)$$

Despejando esta ecuación queda la Ecuación 137.

$$\ln \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_{ref})} = \frac{E_0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right) \quad (138)$$

Análoga a la ecuación que relaciona dos constantes cinéticas (k_1 y k_2) de la misma reacción a iguales condiciones y concentraciones, pero a diferentes temperaturas (T_1 y T_2)

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (139)$$

En cuanto a la diferencia en el signo, este indica que mientras la viscosidad disminuye conforme aumenta la temperatura, las constantes cinéticas aumentan conforme la temperatura aumenta.

Para un mismo valor de a para viscosidades a diferentes temperaturas, por ejemplo $a = 1$, se puede relacionar las viscosidades a ambas temperaturas mediante las Ecuaciones 140 y 141.

$$\eta_0(T_1) = K_1 M_w(X)^b \quad (140)$$

$$\eta_0(T_2) = [K_1 M_w(X)^b] \cdot e^{\left[\frac{E_0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]} \quad (141)$$

Si se conocieran los parámetros de E_0 se podría calcular η_0 a una T_2 dada, es decir, $\eta_0(T_2)$, calculando primero η_0 a una T_1 , o T_{ref} , es decir, $\eta_0(T_1)$, mediante la *Ecuación (140)*, y a partir de $\eta_0(T_1)$, calcular $\eta_0(T_2)$ mediante la *Ecuación (137)*, donde $T_1 = T_{ref}$ y $T_2 = T$. Entonces si el modelo reocinético describe el comportamiento para $\eta_0(T_1)$, para una determinada a , el modelo describe el comportamiento físico para $\eta_0(T_2)$.

6.6. Aspectos numéricos y equipamiento

Los sistemas ODE para las ecuaciones de momentos se resolvieron mediante el código MATLAB R2019a utilizando ode23s, que es un solucionador de ecuaciones diferenciales rígidas, basado en una fórmula modificada de Rosenbrock de orden 2. Ode23s permite tolerancias crudas o problemas con soluciones que cambian rápidamente debido a que es un solucionador de un solo paso con una evaluación del jacobiano durante cada paso de la integración [194]. Además, se utiliza la herramienta Fmincon para encontrar el mínimo de la función objetivo, *Ecuación (120)*, una fácil implementación de esta robusta herramienta de optimización es la característica principal [195]. En todos los cálculos se utilizó una computadora portátil estándar que funciona a 2,10 GHz, con 12 GB de RAM, Procesador Intel® Core™ i3-10110U CPU @ 2,10 GHz 2,59 GHz.

Capítulo 7. Resultados y Discusión

7.1 Polimerizaciones

Para establecer el efecto de la temperatura sobre la cinética de polimerización en CCTP, se llevaron a cabo reacciones isotérmicas (con relación aparente de $[M]_0 / [Nd]_0 = 750$) a tres diferentes temperaturas: 50, 60 y 70 °C; estos experimentos se identificaron como Exp.1, Exp.2 y Exp.3 (Ver **Tabla 4**), respectivamente. Además de reacciones a 60°C con relación aparente de $[M]_0 / [Nd]_0 = 750$, también se realizaron reacciones a 60°C con relaciones aparentes de 600 y 1000, identificados como Exp.4 y Exp.5 (Ver **Tabla 5**). La nomenclatura que se utilizó para todas las polimerizaciones, así como la información completa de las temperaturas y concentraciones iniciales de monómero y sistema catalítico utilizados en las reacciones, se muestran en la **Tabla 2** (en la sección 3.4 de Materiales y metodología).

Tabla 4. Polimerizaciones a diferente temperatura con igual relación de $[M]_0 / [Nd]_0$

Experimentos	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3
Temperatura (°C)	50	60	70
$[M]_0 / [Nd]_0$ ^{a)}	750		
$[M]_0 / [Nd]_0$ ^{b)}	660		

^{a)} **Relación Aparente.** Las relaciones se calcularon con la concentración inicial total de mircenio

^{b)} **Relación Real.** Los valores de relaciones reales se calcularon considerando una pureza de aprox. 88% de mircenio polimerizable

Tabla 5. Polimerizaciones a 60 °C con diferente relación de $[M]_0 / [Nd]_0$

Experimentos	Exp. 2	Exp. 4	Exp. 5
Temperatura (°C)	60		
$[M]_0 / [Nd]_0$ ^{a)}	750	600	1000
$[M]_0 / [Nd]_0$ ^{b)}	660	533	885

^{a)} **Relación Aparente.** Las relaciones se calcularon con la concentración inicial total de mircenio

^{b)} **Relación Real.** Los valores de relaciones reales se calcularon considerando una pureza de aprox. 88% de mircenio polimerizable

7.1.1 Selección de la temperatura mínima y máxima de polimerización

Se eligieron las temperaturas de polimerización de 50, 60 y 70 °C para evaluar su impacto sobre la cinética de polimerización, aunque inicialmente se consideraron 40, 60 y 80 °C como temperaturas de reacción. La temperatura de 40°C no resultó útil como referencia mínima para la polimerización, y aumentar la temperatura en 5°C tampoco fue beneficioso. Es decir, a 40°C, no se inició el proceso de polimerización, y a 45°C, la velocidad fue extremadamente lenta, alcanzando solo conversiones bajas (Ver Figura 42 a). Las temperaturas de 80°C y 75°C no fueron viables como temperaturas máximas, ya que mostraron una velocidad de polimerización inferior a la reacción llevada a cabo a 70°C. De acuerdo a lo reportado en la literatura, a una temperatura de reacción superior a 70°C, cercana o mayor a 75°C, los sitios activos del sistema catalítico experimentan algún tipo de re arreglo químico que los desactiva [187]. Por su parte, se realizó una reacción a 72°C, no obstante, se obtuvo una velocidad de polimerización similar a la obtenida a 70°C (Ver Figura 42 b). En base a estos experimentos, se determinó que el rango de temperaturas adecuado para la polimerización es de 50 a 70°C.

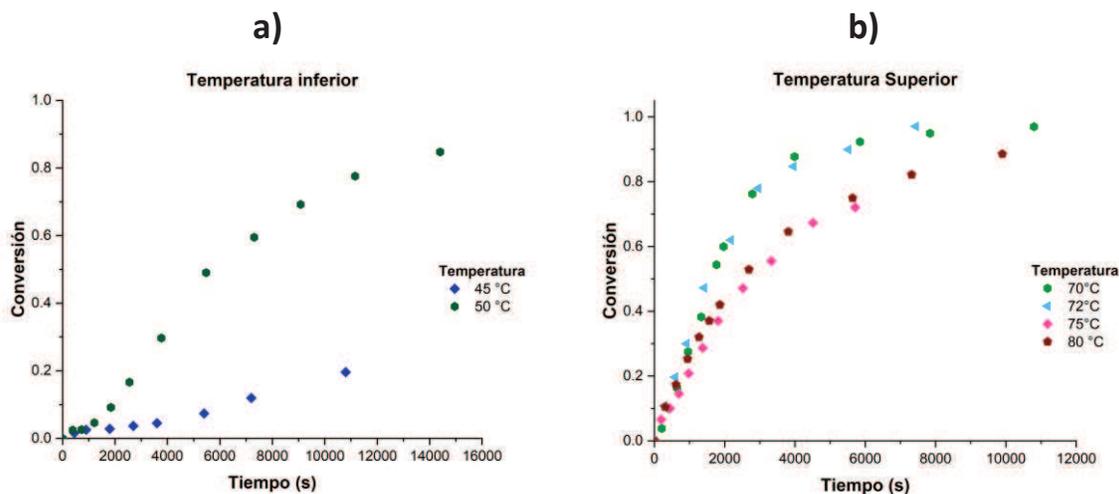


Figura 42. Selección de temperaturas de polimerización: a) Temperaturas mínimas para la polimerización, b) Temperaturas máximas para la polimerización

7.1.2 Reproducibilidad

Para constatar la reproducibilidad de los experimentos, se realizó por triplicado la reacción con relación aparente de $[M]_0/[Nd]_0=750$ y temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ (Exp. 2). En la *Figura 35* se muestra el comportamiento de la conversión del monómero frente al tiempo de polimerización; En la *Figura 43 a)* se observa la reacción Exp. 2 realizada por triplicado, y en la *Figura 43 b)* se muestra el promedio (\bar{X}) y desviación estándar (σ) en la reacción Exp. 2. En general, se puede observar una reproducibilidad satisfactoria.

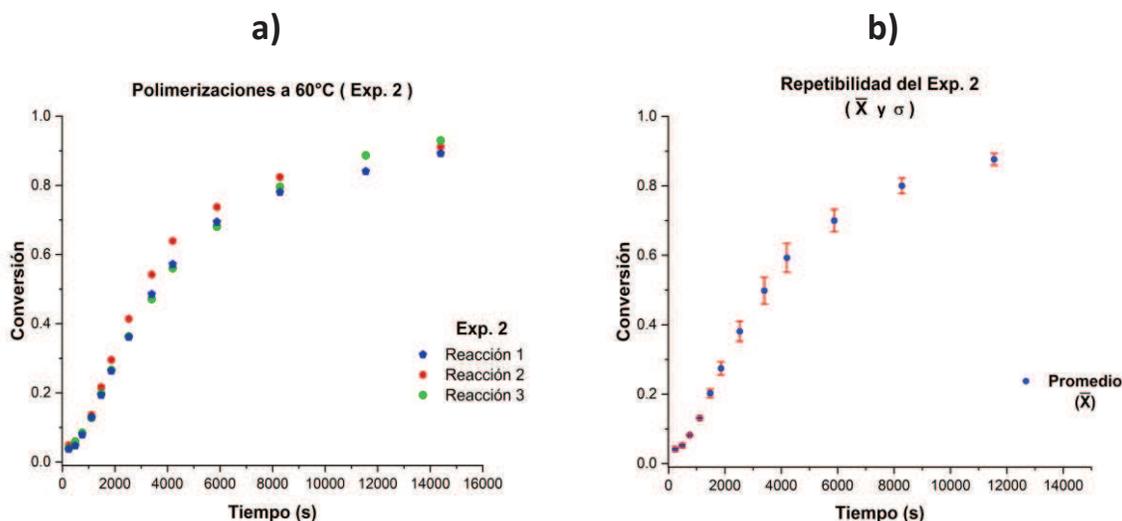


Figura 43. Repetibilidad de la polimerización Exp.2: a) Replicas de la reacción, b) Promedio (\bar{X}) y desviación estándar (σ) en la reacción Exp. 2.

En la *Figura 44* se muestra el comportamiento del peso molecular frente a la conversión que se analizaron del triplicado de la reacción Exp. 2 (Reacción 1, 2 y 3). En la *Figura 44 a)* se observa el comportamiento del M_w frente a la conversión mientras que en la *Figura 44 b)* se observa el comportamiento del M_n frente a la conversión. En ambas graficas de la *Figura 44* se puede observar que el comportamiento de los datos de la replica identificada como Reacción 2, se desvía más de el comportamiento de las replicas Reacción 1 y Reacción 3, que lo que estas difieren entre sí. En la *Figura 45* se muestra solo los datos de la Reacción 1 y Reacción 3 para observar con mayor facilidad la similitud entre los comportamientos: en la *Figura 45 a)* se observa el comportamiento del M_w frente a la conversión y en la *Figura 45 b)* se observa el comportamiento del M_n frente a la conversión.

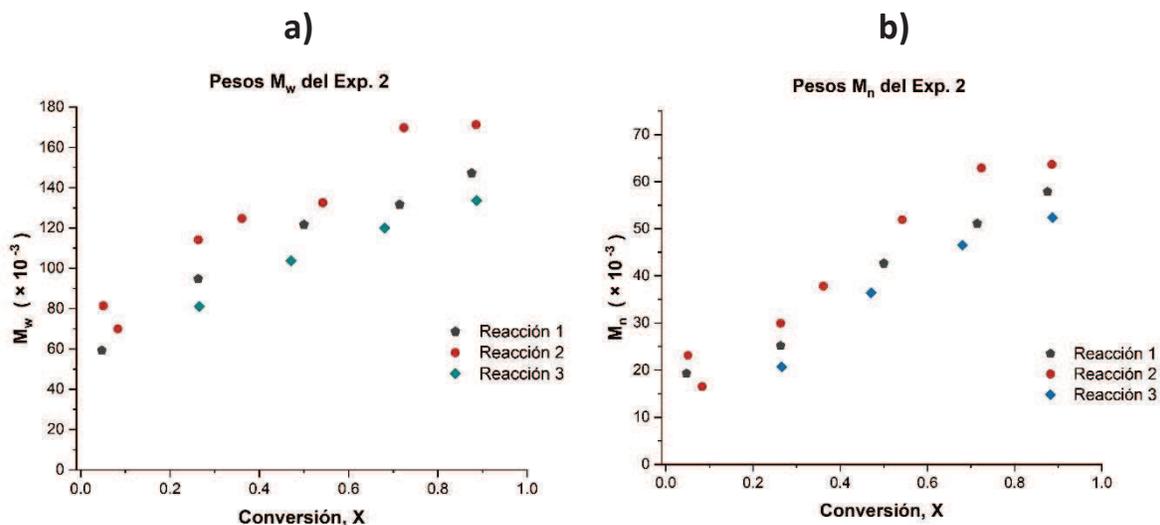


Figura 44. Evolución de pesos moleculares en las reacciones por triplicado de Exp.2: a) Evolución de M_w , y b) Evolución de M_n .

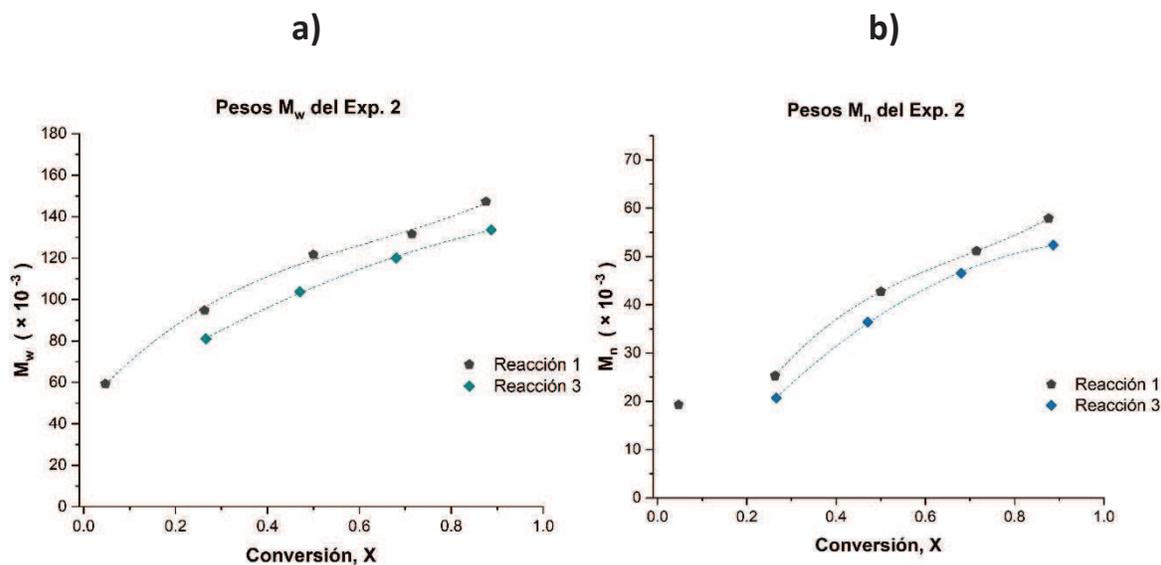


Figura 45. Evolución de pesos moleculares en las reacciones de Exp.2 con mayor similitud: a) Evolución de M_w , y b) Evolución de M_n .

Dado que, a un tiempo de reacción determinado la conversión, aunque parecida, no es exactamente la misma para la Reacción 1 que para la Reacción 2 y 3 (Como se pudo ver en la Figura 43 a). Por lo tanto, no se puede analizar directamente el promedio (\bar{X}) y la desviación estándar (σ) de los pesos moleculares. Sin embargo, se puede realizar una regresión a los datos de pesos

moleculares para tener idea aproximada de los valores del promedio y desviación del peso molecular a una conversión dada. Para poder comparar los valores de los pesos moleculares en las tres reacciones de Exp. 2, se ajustaron las conversiones de la Reacción 2 y Reacción 3 para que coincidan con las conversiones de la Reacción 1. Se realizaron regresiones polinomiales a los pesos M_w de la Reacción 2 y la Reacción 3, utilizando ecuaciones de la forma $y = \beta_0 + \beta_1 \cdot x + \beta_2 \cdot x^2 + \beta_3 \cdot x^3$. La regresión se realizó a los datos obtenidos a conversiones mayores de 0.2 (20%), ya que no se determinaron pesos moleculares a una conversión menor de 0.2 en la Reacción 3. Una vez se obtuvo el modelo de la regresión polinomial, se calcularon los pesos moleculares que tendría las reacciones 2 y 3 a las conversiones de la Reacción 1. En la *Figura 46 a)* se muestran los pesos M_w de la Reacción 2 y 3 ajustados a los valores de conversiones de la Reacción 1, para conversiones mayores a 0.2. Los pesos M_w de la Reacción 2 a conversiones menores de 0.2 no se ajustaron. En la *Figura 46 b)* se muestran el promedio (\bar{X}) y la desviación estándar (σ) de los pesos M_w ajustados (para conversiones mayores a 0.2). Cabe mencionar que esto sirve para dar una idea de los promedios y las desviaciones, pero al utilizarse valores calculados a partir de la regresión de los datos experimentales de las reacciones 2 y 3, no se tiene un promedio y desviación estándar real.

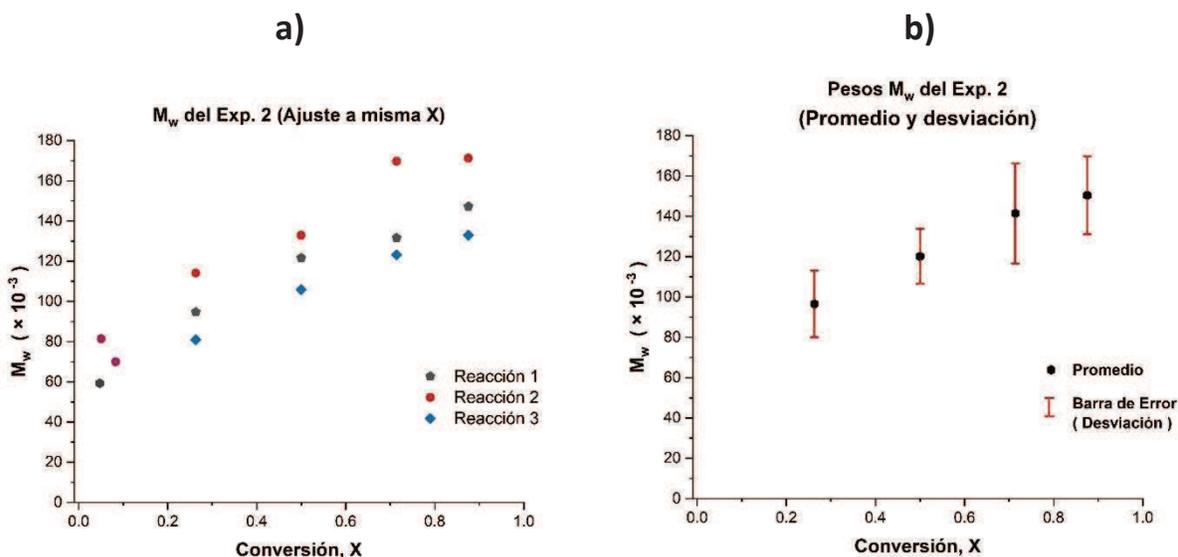


Figura 46. Evolución de pesos moleculares M_w en las reacciones por triplicado de Exp.2, con valores ajustadas para coincidencia en conversión: **a)** M_w de las replicas de la reacción, **b)** Promedio (\bar{X}) y desviación estándar (σ) de los M_w en la reacción Exp. 2.

7.1.3 Efecto de la temperatura y concentración de catalizador [Nd] en las polimerizaciones

El efecto de la temperatura se puede observar en la *Figura 47 a*, donde se muestra la comparación de la conversión frente al tiempo a las tres diferentes temperaturas de polimerización. Se observa el comportamiento característico, es decir a mayor temperatura se presenta una mayor velocidad de polimerización. Por su lado, en la *Figura 47 b* se muestra el efecto de la relación de catalizador-monómero ($[Nd]_0/[M]_0$), donde se aprecia que, como es esperado, en la reacción con mayor concentración de catalizador, la reacción Exp. 2, tiene una mayor velocidad de polimerización respecto a la reacción con menor concentración, la reacción Exp. 4. Respecto a la reacción Exp. 5, presentó un comportamiento ligeramente diferente a las reacciones Exp. 1, Exp. 2, Exp. 3 y Exp. 4, tanto en la cinética como en el desarrollo de los pesos moleculares, por lo cual se describirán más detalladamente los resultados de esta reacción posteriormente.

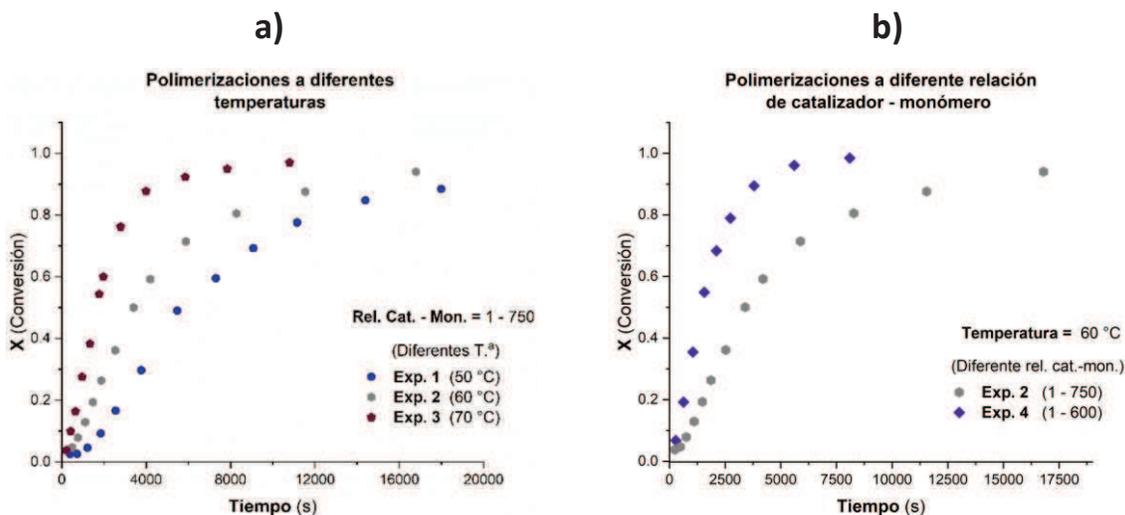


Figura 47. Curvas de conversión frente al tiempo de polimerización de β -mirceno para: **a)** Polimerizaciones a 50,60 y 70 °C (Exp. 1, Exp. 2 y Exp. 3 respectivamente) y **b)** Polimerizaciones con relaciones (aparentes) de catalizador-Monómero de 1-750 y 1-600 (Exp.2 y Exp.4 respectivamente).

7.2 Cinética de polimerización

7.2.1 Efecto de la temperatura

La reacción responsable de la conversión del monómero (si no se considera el ínfimo aporte de la reacción de iniciación) es la reacción de propagación, por lo cual la ecuación de velocidad global de polimerización es:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[P_n][M] \quad (142)$$

La propagación es una reacción de segundo orden, ya que depende de la concentración de las especies de polímero propagante, $[P_n]$, y la concentración de monómero, $[M]$. Sin embargo, si todos los centros activos iniciales $[C^*]_0$ forman cadenas propagantes, y se desprecian las reacciones de desactivación/terminación, $[P_n]$ se mantendrá constante, resultará en un comportamiento cinético de primer orden. Una reacción de segundo orden que se comporta como una reacción de primer orden se denomina reacción de pseudo-primer orden.

Es conveniente escribir la ecuación de velocidad global de polimerización (*Ecuación 108*) en términos del cambio de conversión respecto al tiempo. Si $[C^*]_0 = [P_n] = \text{constante}$, la *Ecuación 108* se puede describir matemáticamente en términos de la conversión como:

$$\frac{dX}{dt} = k_p[P_n][M]_0(1 - X) \quad (143)$$

Si:

$$k_p^{apt} = k_p[P_n][M]_0 \quad (143.1)$$

Entonces:

$$\frac{dX}{dt} = k_p^{apt}(1 - X) \quad (144)$$

Donde k_p^{apt} es la constante de propagación aparente

Resolviendo la *Ecuación 110* se obtiene:

$$-\ln(1 - X) = k_p^{apt} \cdot t \quad (145)$$

Graficando $-\ln(1 - X)$ frente al tiempo de polimerización t , se puede calcular la constante de propagación aparente, k_p^{apt} , a partir de la pendiente de la línea recta formada (Figura 48).

En la Figura 48 a se muestran las gráficas semilogarítmicas $-\ln(1 - X)$ frente al tiempo t , de las reacciones realizadas a 50, 60 y 70 °C (Exp.1, Exp. 2 y Exp. 3 respectivamente); en el gráfico semilogarítmico de cada reacción se observan dos regiones con diferente pendiente; inicialmente se forma una línea recta con una pendiente dada en las conversiones bajas y medias, y al llegar a valores altos de conversión (mayores al 70-80 % aproximadamente) la pendiente de la línea recta disminuye notablemente. Quitando los puntos a alta conversión, se obtienen las gráficas semilogarítmicas lineales que se observan en la Figura 48 b, a partir de estas graficas se obtienen las constantes de propagación aparente k_p^{apt} de las reacciones Exp.1, Exp. 2 y Exp. 3.

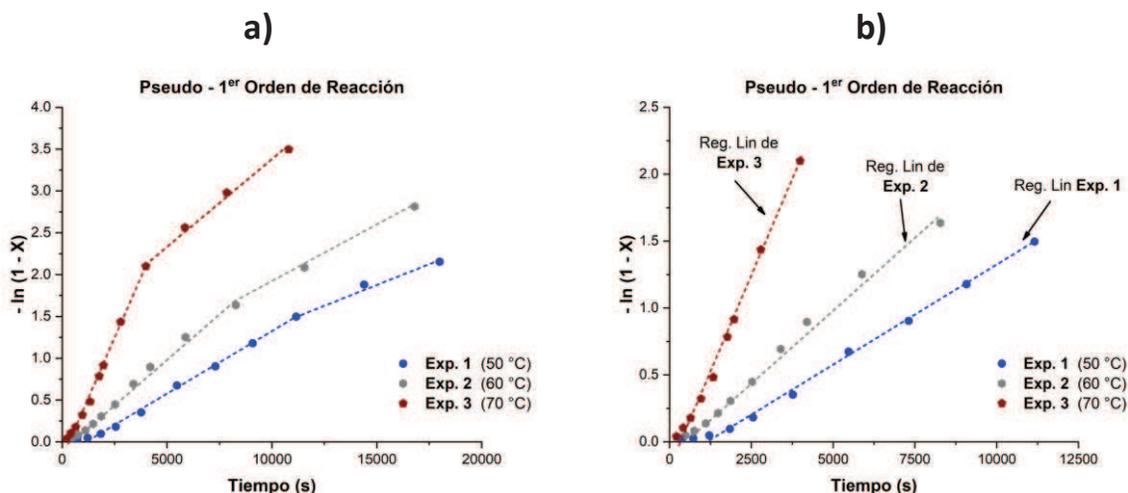


Figura 48. a) Gráfica de $-\ln(1 - X)$ frente al tiempo de polimerización t para las reacciones a 50, 60 y 70 °C (Exp.1, Exp.2 y Exp.3), y b) Regresión lineal de la gráfica de $-\ln(1 - X)$ frente al tiempo t para las polimerizaciones a 50, 60 y 70 °C para obtener las curvas de pseudo-primero orden.

Considerando que la concentración inicial $[C^*]_0 = [P_n]$, a partir de las k_p^{apt} se obtienen valores de k_p utilizando la Ecuación 143.1 (ver Tabla 6). Estas k_p que no contemplan las reacciones de transferencia reversible e irreversible, ni de desactivación, sirvieron como valores iniciales para la estimación de las constantes de propagación de la especie del tipo II, $k_{p,II}$, (de las reacciones Exp.1, Exp. 2 y Exp. 3) así como demás parámetros cinéticos de las especies del tipo II.

$$k_p = \frac{k_p^{apt}}{[P_n][M]_0} \quad (146)$$

Tabla 6. Constantes de propagación aparentes y constantes de propagación

Experimento	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3
Temperatura (°C)	50	60	70
k_p^{apt} (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	1.42×10 ⁻⁴	2.13×10 ⁻⁴	5.61×10 ⁻⁴
k_p (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0.153	0.229	0.604

Respecto al cambio de pendiente de la línea recta a conversiones altas en el gráfico de $-l(1 - X)$ frente a t (Ver *Figura 48 a*), este fenómeno puede explicarse debido a que durante la polimerización tienen lugar reacciones de terminación. A continuación, se proporciona más detalle al respecto.

7.2.2 Efecto de la reacción de terminación

En una reacción de pseudo primer orden, se obtiene una línea recta que describe prácticamente todo el rango de conversión. Sin embargo, este comportamiento es sensible a cualquier cambio en $[P_n]$ y la línea recta en el gráfico semilogarítmico se obtiene solo si $[P_n]$ es constante o cercano a serlo [196]. En las polimerizaciones vía radicales libres convencionales, en algunas condiciones se puede establecer un valor constante de $[P_n]$ al equilibrar las velocidades de iniciación y las velocidades de terminación. Por otro lado, en la polimerización vía radicales libres viviente/controlada, se logra un equilibrio al ajustar las velocidades de activación y desactivación de la especie durmiente.

La *Figura 49*, extraída de “*Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization*” de Krzysztof Matyjaszewski [196] esquematiza los efectos de la iniciación, transferencia y terminación en la gráfica cinética de $\ln([M]_0/[M])$ frente al tiempo t . Una curvatura hacia arriba (aceleración) en el gráfico cinético puede indicar una iniciación lenta, lo que implica que $[P_n]$ aumenta conforme avanza la reacción. Por otro lado, una curvatura hacia abajo (desaceleración) sugiere una disminución en $[P_n]$, que puede ser el resultado de reacciones de terminación que aumentan el tamaño y concentración de radicales persistentes, o de algunas otras reacciones secundarias, como el envenenamiento del sistema catalítico o procesos redox en el radical.

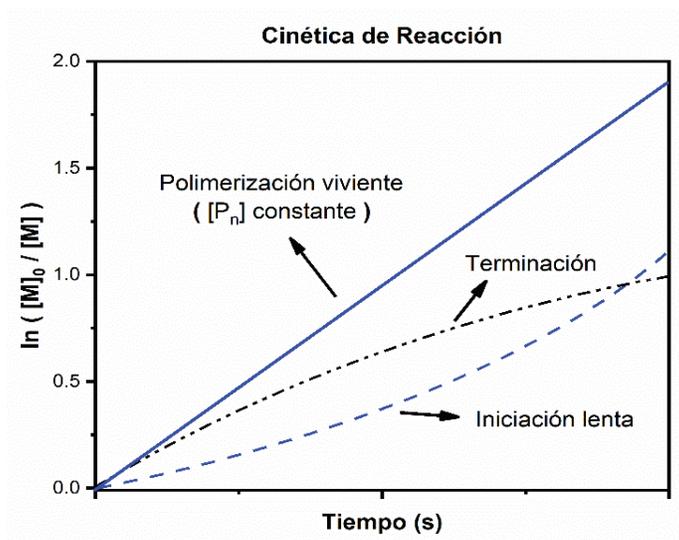


Figura 49. Efecto de la reacción de terminación y de iniciación en la cinética de reacción [176].

En la Figura 50 se muestra el comportamiento esperado en una cinética de primer orden (una línea recta en casi todo el rango de conversión) y el comportamiento obtenido a partir de los datos experimentales (una línea punteada). Esta desviación del comportamiento esperado (Figura 50) puede ser ocasionado por las reacciones de terminación ($[P_n]$ no es constante) y/o por un aumento de la viscosidad que tiene efectos difusivos sobre el monómero, limitando su inserción en la cadena de polímero propagante.

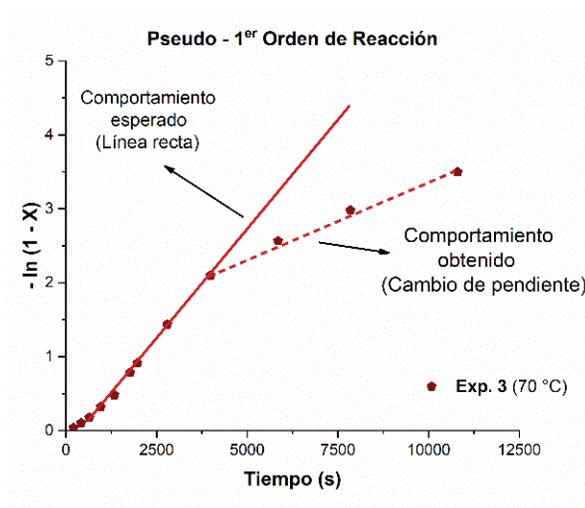


Figura 50. Comportamiento anómalo en la cinética de primer orden

En la *Figura 51 a* se muestra el efecto de la iniciación lenta en la cinética de primer orden en la reacción Exp. 1, mientras que en la *Figura 51 b* se observa el efecto de la reacción de terminación en la misma reacción Exp. 1. En las reacciones Exp. 1, Exp. 2 y Exp. 3 de la *Figura 37 a*, solo se aprecia un cambio de pendiente, sin una curvatura de desaceleración desde el inicio. Esto se debe a que, en bajas conversiones, las velocidades de las reacciones de terminación son bajas en comparación con la velocidad de propagación, por lo que solo tienen un impacto significativo a altas conversiones.

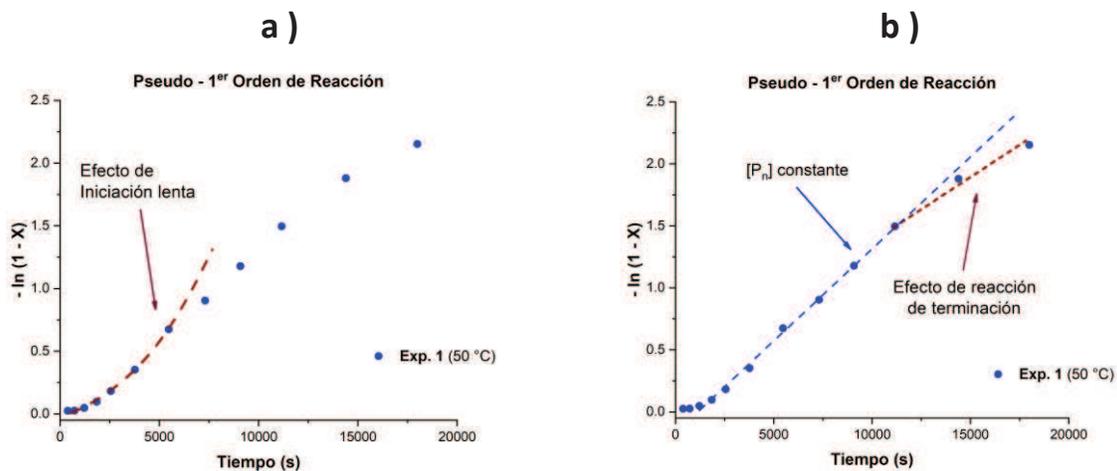


Figura 51. a) Efecto de la baja velocidad en la reacción de iniciación en el comportamiento cinético, **b)** Efecto de la reacción de terminación en el comportamiento cinético.

Por otra parte, en la *Figura 52* se esquematizó el crecimiento de cadenas si $[P_n]$ es constante, mientras en la *Figura 53* se representó el crecimiento de cadenas si $[P_n]$ no es constante. En la *Figura 53* se muestra cómo la reacción de terminación ocasiona que la velocidad de propagación disminuya, ya que hay menos cadenas propagantes disponibles para incorporar monómero. En consecuencia, la cinética no solo depende de la concentración de M, sino que también está influenciada por la concentración de P_n . Esto conduce a una cinética de segundo orden cuando la $[P_n]$ comienza a disminuir drásticamente, lo que explica la desaceleración de la curva en la gráfica cinética de primer orden.



Figura 52. Polimerización con $[P_n]$ constante

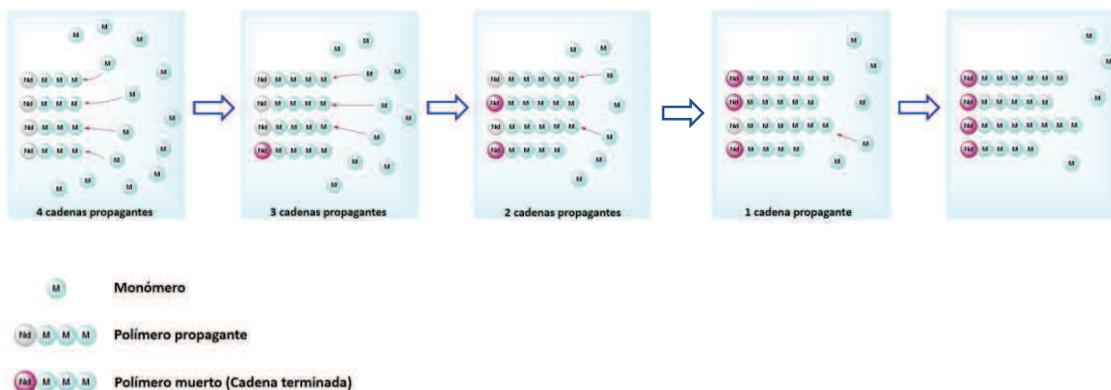


Figura 53. Polimerización con $[P_n]$ variable

7.2.3 Cinética de la reacción Exp. 5

De acuerdo a los resultados experimentales del Exp. 5, se puede mencionar que exhibió un comportamiento más cercano al ideal de CCTP, lo que la distingue ligeramente del comportamiento observado en el resto de las reacciones del grupo. El análisis cinético de todas las reacciones se abordará en la sección de simulaciones de las polimerizaciones. Es importante destacar que las condiciones de concentración y relaciones entre los reactivos para lograr una reacción en régimen CCTP no pueden determinarse de manera teórica. Para ello, es necesario realizar experimentalmente diversas reacciones con diferentes relaciones en el sistema catalítico y distintas proporciones de monómero/catalizador. Este enfoque experimental permite encontrar la relación adecuada que resulte en un comportamiento CCTP, en lugar del comportamiento típico de una polimerización vía coordinación tradicional.

En la *Figura 54 a* se muestra la comparación de la conversión frente al tiempo del Exp. 2, Exp. 4 y el Exp. 5. Se esperaría que la reacción Exp. 5 tuviera la menor velocidad de polimerización (si todas las concentraciones iniciales fueran iguales), sin embargo, tiene una velocidad igual que la reacción Exp. 4. Al analizar las constantes de reacción utilizadas para resolver el modelo cinético (Ver Tabla 7), se observa que la relación $k_{da1,II}/k_{p,II}$ y la relación $k_{da1,II}/k_{in,II}$ son menores en la reacción Exp. 5 que en las demás reacciones a 60°C (Exp. 2 y Exp. 4):

Para Exp. 2: $k_{da1,II}/k_{p,II} = 1.21 \times 10^{-3}$ y $k_{da1,II}/k_{in,II} = 3.45 \times 10^{-1}$,

para Exp. 4: $k_{da1,II}/k_{p,II} = 2.00 \times 10^{-3}$ y $k_{da1,II}/k_{in,II} = 1.88 \times 10^{-1}$, y

para Exp. 5: $k_{da1,II}/k_{p,II} = 1.23 \times 10^{-10}$ y $k_{da1,II}/k_{in,II} = 7.81 \times 10^{-9}$

Relaciones de $k_{da1,II}/k_{p,II}$ y $k_{da1,II}/k_{in,II}$ menores indican que se desactivan un menor porcentaje de centros activos iniciales (C^{II}_0) que a mayores valores de dichas relaciones ($k_{da1,II}/k_{p,II}$ y $k_{da1,II}/k_{in,II}$), por lo que en Exp. 5 un mayor porcentaje de C^{II}_0 generan cadenas propagantes en comparación con las reacciones que tienen mayores relaciones de $k_{da1,II}/k_{p,II}$ y $k_{da1,II}/k_{in,II}$. Por lo anterior, a pesar de que en Exp. 5 la relación de $[Nd]_0/[M]_0$ es menor y, en consecuencia, la cantidad de C^{II}_0 es menor que en Exp. 4 (Exp. 5 $[Nd]_0/[M]_0=1/1000$ y Exp. 4 $[Nd]_0/[M]_0=1/600$), ambas muestran casi la misma velocidad de polimerización.

En base a los resultados experimentales y el análisis cinético, detallado con mayor profundidad en la sección 7.4, la reacción Exp. 5 mostró una desactivación menor de C^{II} y un comportamiento más cercano al ideal de CCTP. Por otro lado, en cuanto al orden de reacción, la reacción Exp. 5 presenta una cinética de primer orden al igual que las demás reacciones, como se puede observar en la *Figura 54 b*.

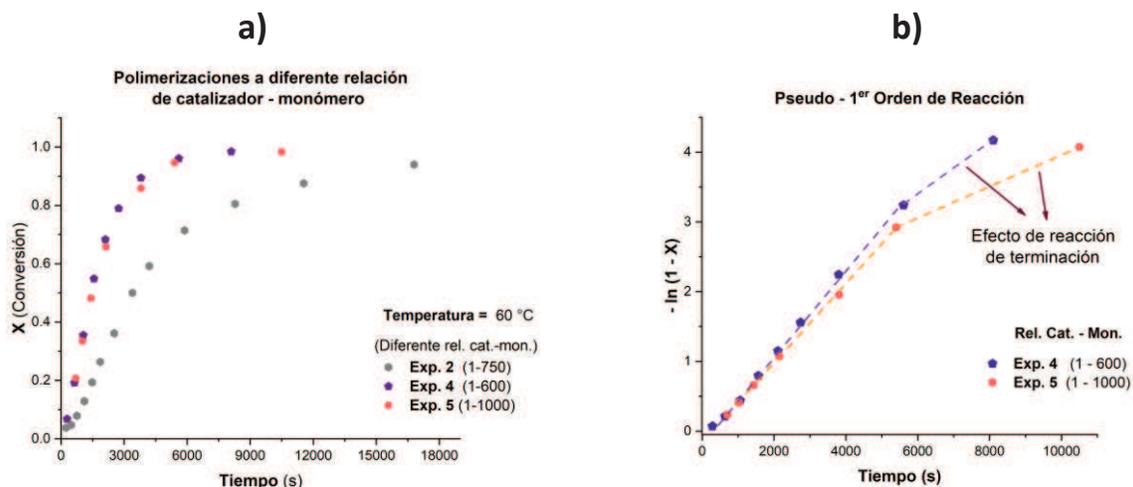


Figura 54. a) Conversión frente al tiempo del Exp. 2, Exp. 4 y el Exp. 5, b) Cinética de primer orden en Exp. 4 y el Exp. 5.

7.3. Pesos moleculares y sus distribuciones

7.3.1. Pesos moleculares frente a conversión

Como se mencionó en anteriormente, las polimerizaciones CCTP tienen un carácter quasi-viviente gracias a la reacción de transferencia reversible. Una característica de las polimerizaciones de carácter viviente es el aumento del peso molecular de manera lineal frente a la conversión. En las gráficas de las Figuras 55 a), 56 a), 57 a), 58 a) y 59 a) se muestran, respectivamente, las regresiones lineales de los pesos moleculares de las reacciones Exp. 1, Exp. 2, Exp. 3, Exp. 4 y Exp. 5. Para obtener las regresiones lineales de los pesos moleculares para las reacciones Exp.1 y Exp. 5 (Ver Figura 55 a y Figura 59 a), se omitieron los pesos moleculares a la menor conversión. Otra característica de las reacciones CCTP, es la disminución de la dispersidad conforme aumenta la conversión. El índice de dispersidad se muestran en las gráficas de las Figuras 55 b), 56 b), 57 b), 58 b) y 59 b). La dispersidad disminuye al aumentar la conversión en todos los casos, por ejemplo, inicialmente a bajas conversiones el índice de dispersidad es aprox. 7 y disminuye hasta aprox. 3 en las conversiones finales, como se observa en las Figuras 55, 57 y 58. En el caso de la reacción Exp. 5 (Figura 59) se obtuvo una dispersidad de aprox. 1.5 al final de la polimerización.

En cuanto a la presencia de altos pesos moleculares a bajas conversiones, como se observa en las Figura 55 a) - 59 a), hay reportes en trabajos con polimerizaciones con sistemas catalíticos ternarios basados en Nd donde han observado también estos altos pesos moleculares iniciales, y han reportado curvas de GPC bimodales a estas bajas conversiones [181]. En estos trabajos ha sido propuesto que dos diferentes centros activos están presentes en la polimerización catalizada por Nd; centros activos rápidos en forma de partículas insolubles que tienen vida corta y centros activos estables y solubles, pero de crecimiento lento. Por otra parte, para realizar una mejor explicación del desarrollo de lo pesos moleculares en la sección siguiente se analiza cómo evoluciona la distribución de los pesos moleculares durante la polimerización.

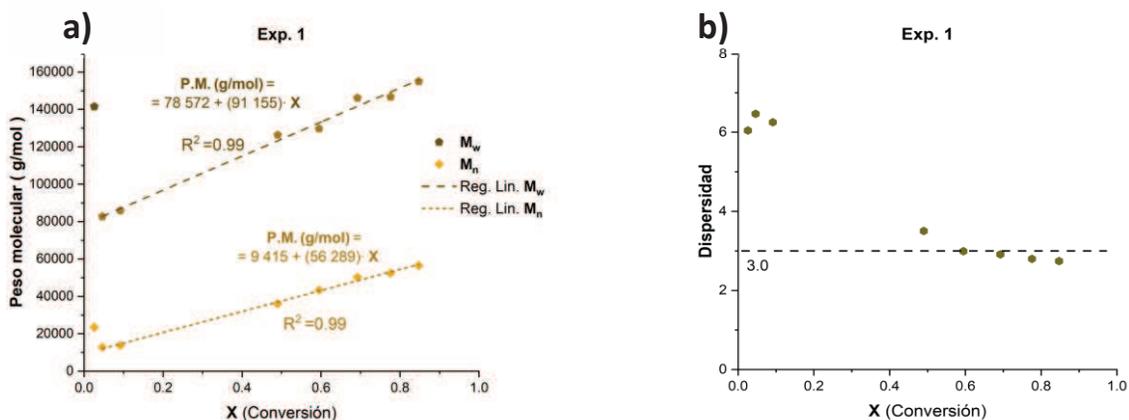


Figura 55. a) Regresión lineal en evolución del peso molecular de Exp. 1 ; b) Dispersidad de Exp. 1

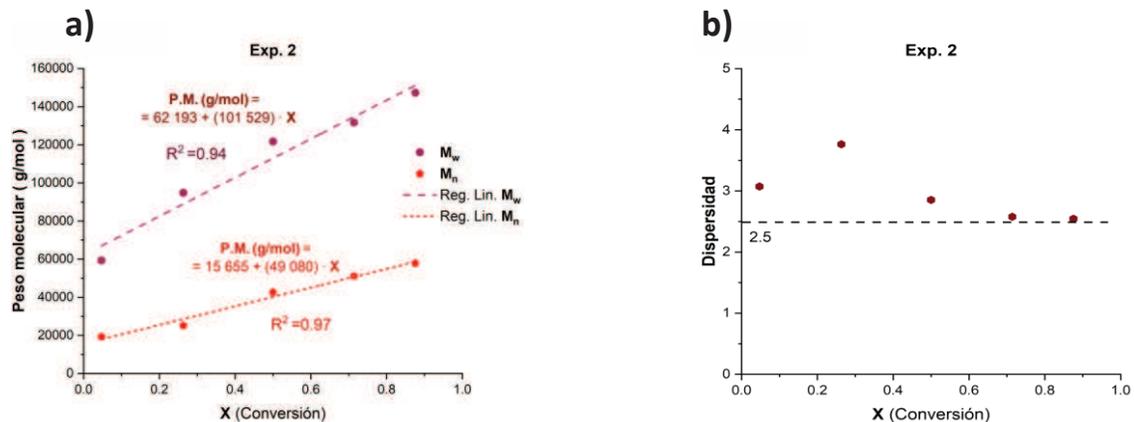


Figura 56. a) Regresión lineal en evolución del peso molecular de Exp. 2 ; b) Dispersidad de Exp. 2

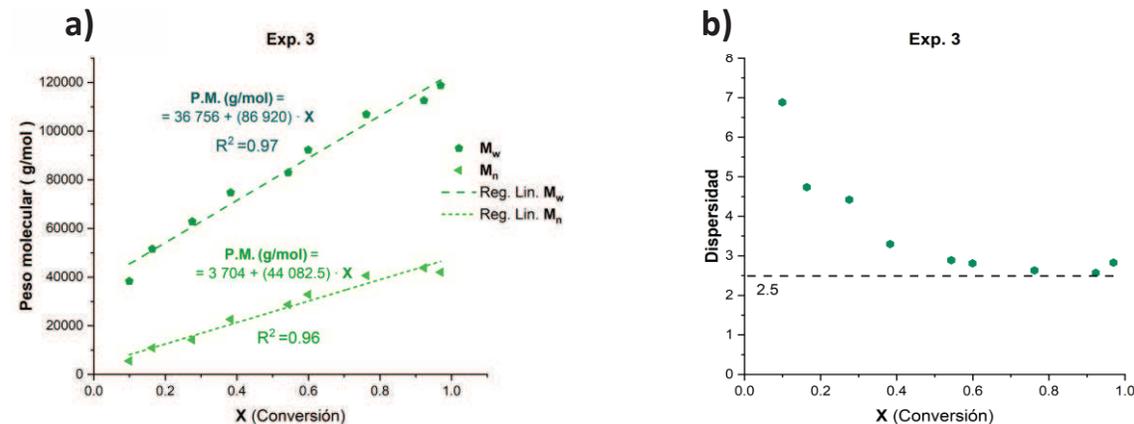


Figura 57. a) Regresión lineal en evolución del peso molecular de Exp. 3 ; b) Dispersidad de Exp. 3

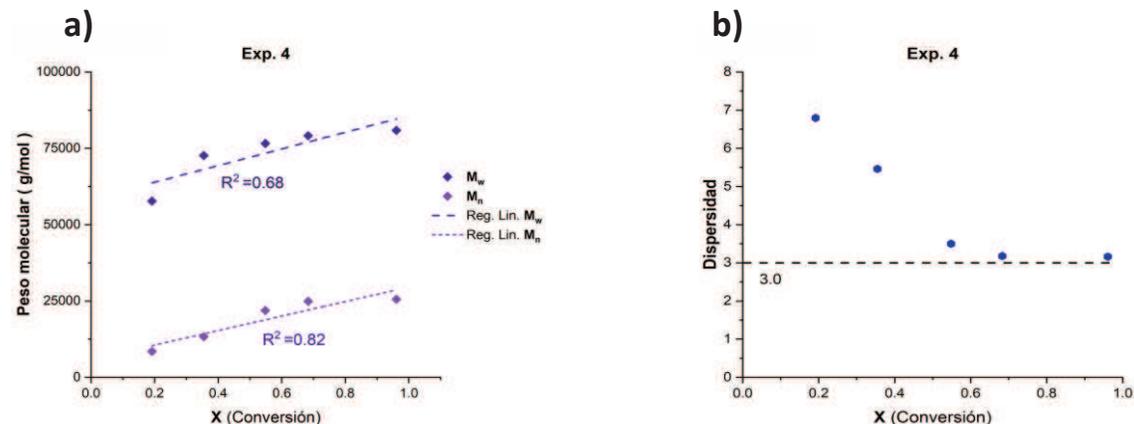


Figura 58. a) Regresión lineal en evolución del peso molecular de Exp. 4 ; b) Dispersidad de Exp. 4

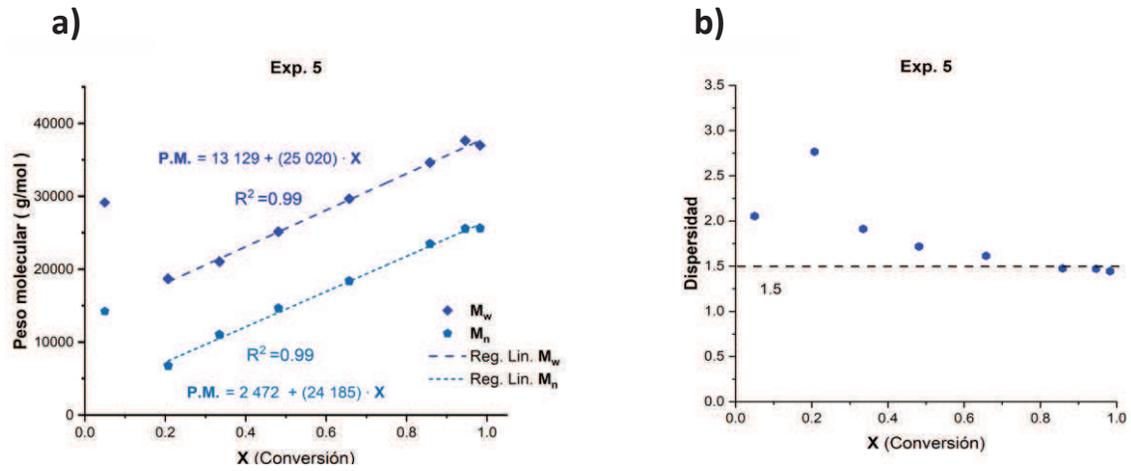
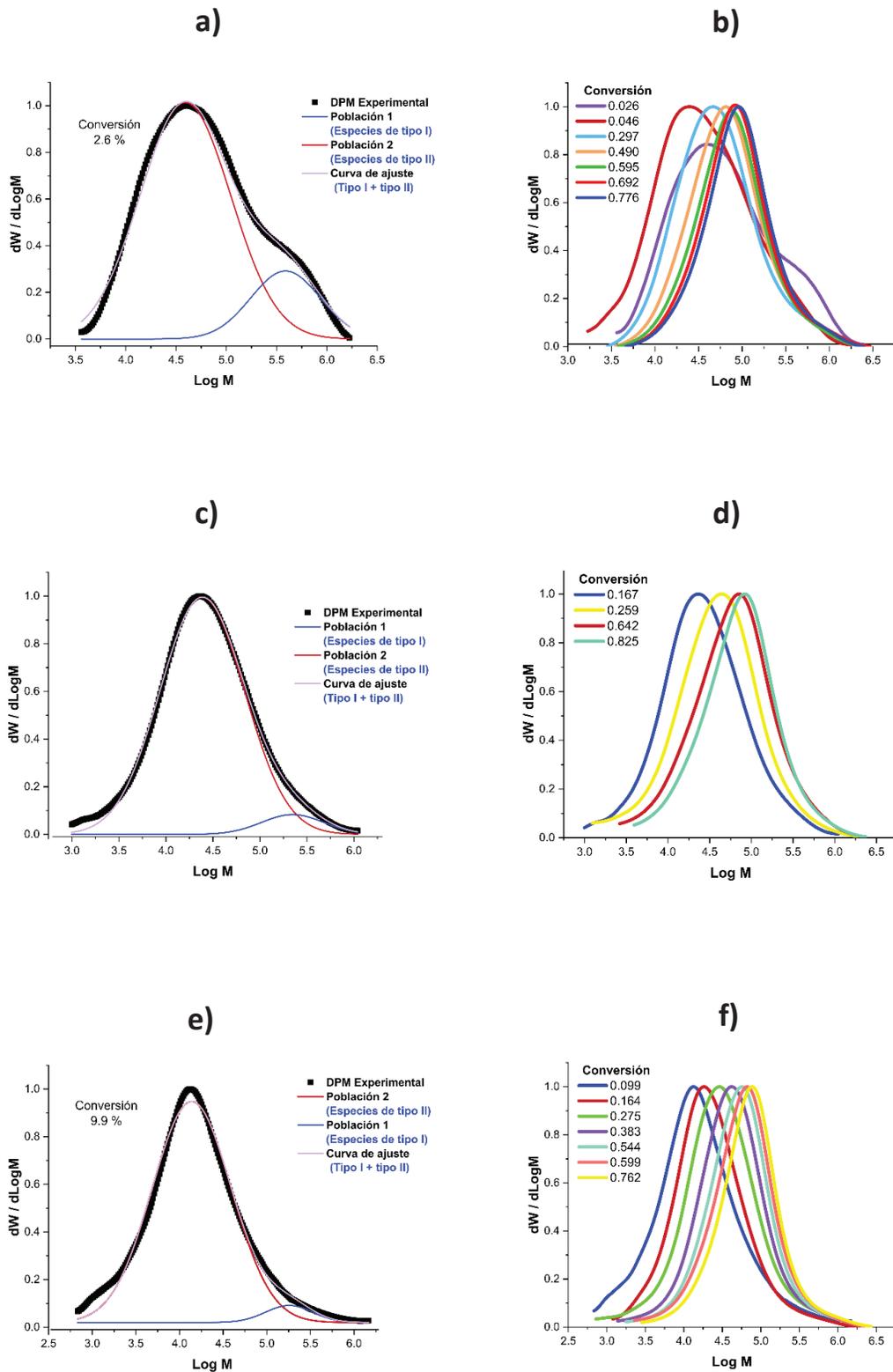


Figura 59. a) Regresión lineal en evolución del peso molecular de Exp. 5 ; b) Dispersidad de Exp. 5

7.3.2 Distribución de Pesos Moleculares

Como puede observarse en la *Figura 60 a, c, e, g, i* para las reacciones Exp. 1, 3, 4 y 5, respectivamente, en las etapas iniciales de la polimerización con un sistema catalítico ternario basado en Nd, tiene lugar una polimerización de coordinación convencional; en donde la concentración de DIBAH (también agente de transferencia de cadena) es alta, por lo que la transferencia de cadena (irreversible) al DIBAH es rápida, lo que produce una distribución de pesos moleculares (DPM) amplia con altos pesos moleculares. La transferencia de cadena al DIBAH genera cadenas que permanecen en un estado latente, sin sufrir terminación, y que pueden transferirse de manera reversible con las cadenas propagantes. En las etapas iniciales de polimerización la conversión y N_p (número promedio de cadenas poliméricas producidas por un solo átomo de metal primario) son bajos (conversión = 2,6 % con $N_p = 0,1$ para Exp. 1, conversión = 5 % con $N_p = 0,8$ para Exp. 5). Sin embargo, a medida que aumenta la conversión, la competencia entre la transferencia de cadena al DIBAH y la transferencia de cadena reversible comienza a ser relevante, especialmente porque la concentración de DIBAH disminuye notablemente junto con la transferencia de cadena al DIBAH. Esto se puede evidenciar por un incremento en el N_p , el cual alcanza un valor constante de $N_p = 1.1$ cercano al 50 % de conversión para Exp.1, lo que implica claramente que la transferencia de cadena reversible se convierte en el proceso de reacción dominante en la polimerización. En este escenario, el régimen CCTP controla el comportamiento de la polimerización, en el que el crecimiento de la cadena tiene lugar solo a través de las cadenas propagantes. En régimen CCTP, una cadena latente se puede activar para convertirse en una cadena activa a través de la transferencia de cadena reversible con una cadena propagante, por lo que en un momento dado una cadena se está propagando (es activa) mientras la otra cadena está en estado latente, y en otro momento dado la cadena que estaba latente pasa a propagarse y la cadena propagante pasa a estado latente, por lo que este proceso de desactivación y activación de cadenas propagantes y cadenas latentes a través de la transferencia de cadena reversible, produce cadenas de polímeros que crecen sincrónicamente y se produce una DPM estrecho, [37, 38, 40, 42, 83] lo que implica una DPM unimodal con un hombro a altos pesos moleculares, *Figura 60 b, d, f, h y j*. Por lo tanto, una DPM bimodal obtenida mediante desconvolución y atribuida a la presencia de dos poblaciones, observada a bajas conversiones, desaparece a altas conversiones. Esto se debe a la generación de una mayor cantidad de cadenas latentes, originadas en el régimen CCTP, a la reacción de transferencia reversible, y a la producción de una menor cantidad de polímero muerto en comparación con una polimerización vía coordinación convencional.



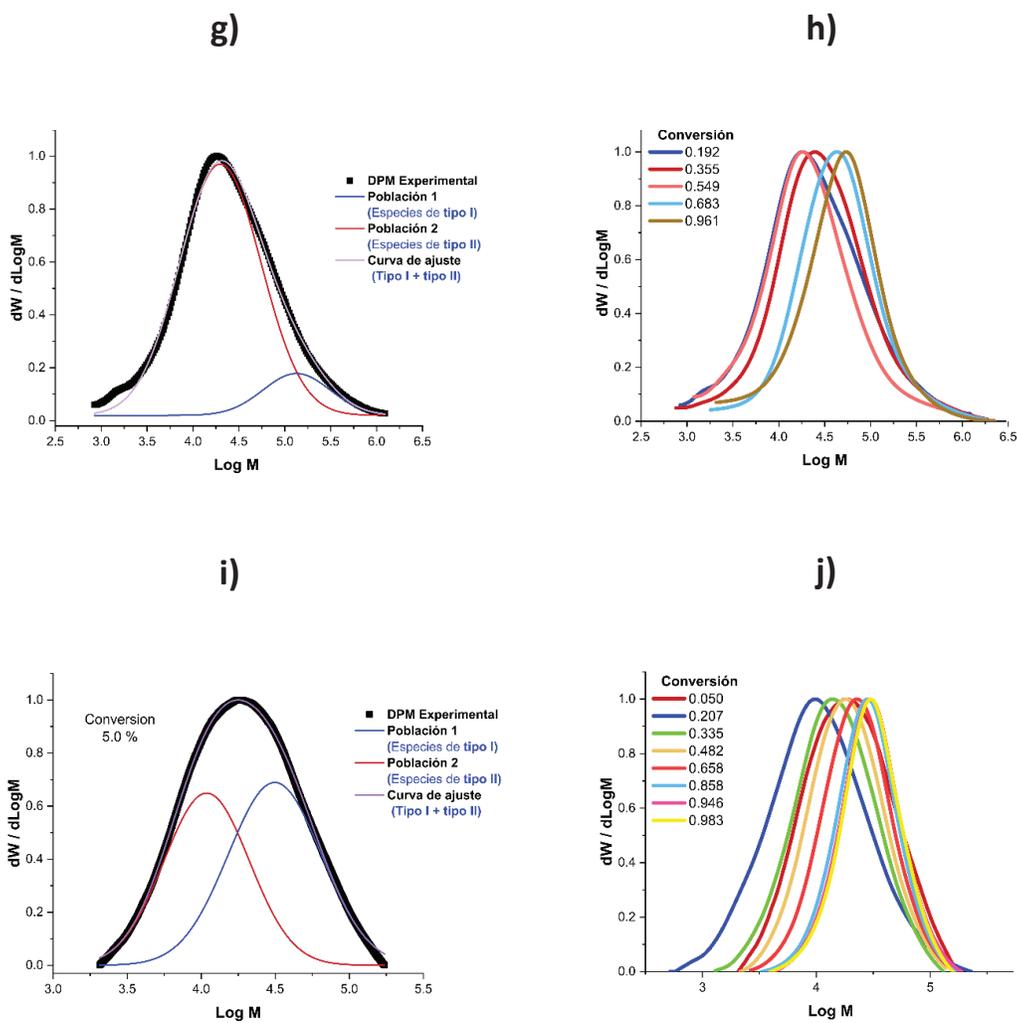


Figura 60. Distribuciones de pesos moleculares: a) DPM y la deconvolución para Exp. 1 al 2,6 % de conversión, b) Evolución de la DPM en conversión para Exp. 1, c) DPM y la deconvolución para Exp. 2 al 4.7% de conversión, d) Evolución de la DPM en conversión para Exp. 2, e) DPM y la deconvolución para Exp. 3 al 9,9 % de conversión, f) Evolución de la DPM en conversión para Exp. 3, g) DPM y la deconvolución para Exp. 4 al 1,9 % de conversión, y h) Evolución de la DPM en conversión para Exp. 4., i) DPM y la deconvolución para Exp. 5 al 5 % de conversión. j) Evolución del DPM en conversión por Exp. 5.

7.3.2.1 Etapa inicial de la polimerización a partir de la DPM

En la *Figura 61* se analiza el desarrollo de la DPM frente a la conversión del Exp. 1, y en la *Figura 62* se analiza el desarrollo de la DPM del Exp. 5. En ambas, las *Subfiguras a)* presentan las curvas de las DPM para las tres conversiones más bajas, con el fin de analizar la etapa de temprana del proceso de polimerización.

En la *Figura 61 a)*, la curva que describe la DPM a la conversión de $X=0.026$ (curva de color morado) presenta los mayores pesos moleculares, a pesar de que esta es la muestra con menor conversión en el Exp. 1. De manera similar, en la *Figura 62 a)*, la curva para la conversión de $X=0.050$ (curva de color rojo) en el Exp. 5, que representa la menor conversión de las tres muestras, también muestra los mayores pesos moleculares. En contraste, la curva para $X=0.207$ (curva de color azul) en la misma figura (*Figura 62 a)*) es la que exhibe los menores pesos moleculares.

En la *Figura 61 b)* se observa que, a partir de $X = 0.046$, los pesos moleculares aumentan y la DPM disminuye conforme aumenta la conversión. Un comportamiento similar se presenta en la *Figura 62 b)*, donde se nota esta tendencia a partir de $X = 0.207$.

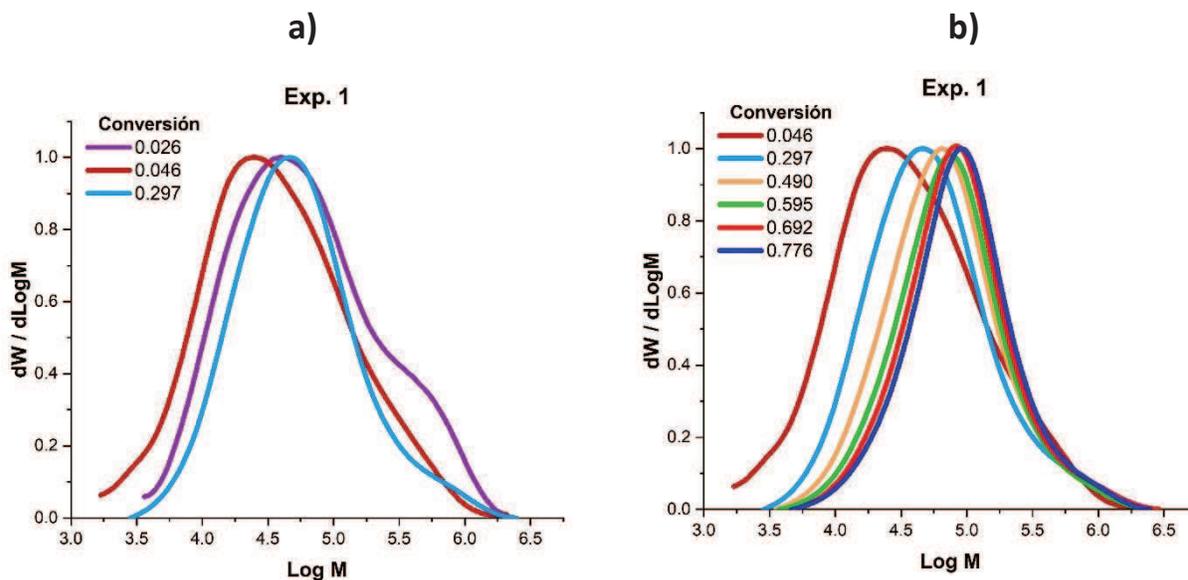


Figura 61. DPM frente a conversión de Exp. 1

- a) Perfiles de GPC en las primeras tres conversiones: $X=0.026$, $X=0.046$ y $X=0.297$.
- b) DPM en frente de conversión a partir de conversión $X=0.046$. Los pesos moleculares aumentan, y la DPM se estrecha, conforme aumenta la conversión.

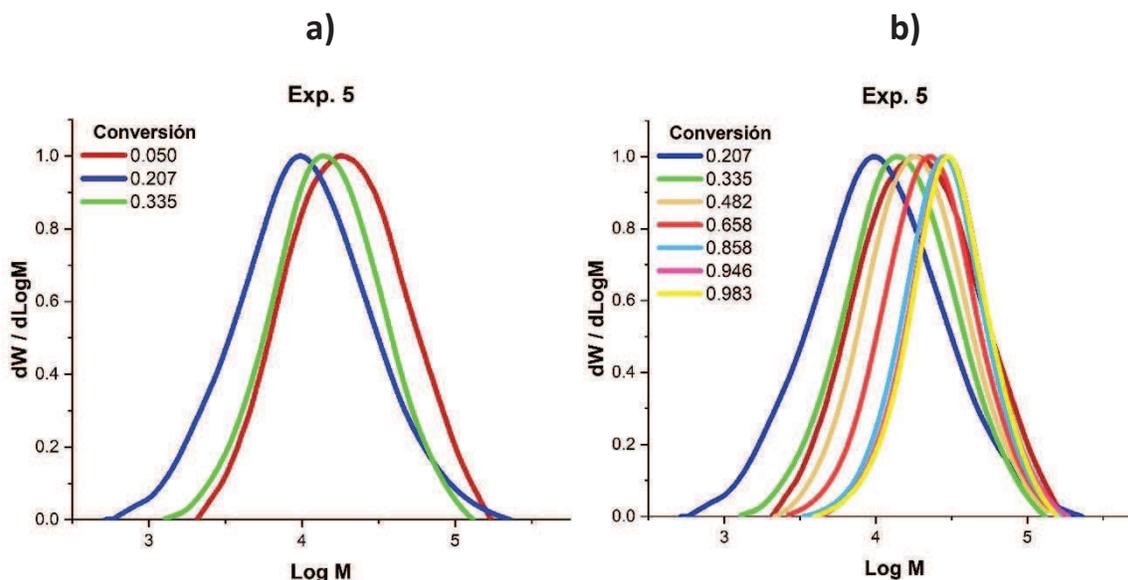


Figura 62. DPM frente a conversión de Exp. 5

- a) Perfiles de GPC en las primeras tres conversiones: $X=0.050$, $X=0.207$ y $X=0.335$.
- b) DPM en frente de conversión a partir de conversión $X=0.207$. Los pesos moleculares aumentan, y la DPM se estrecha, conforme aumenta la conversión.

a) Explicación del fenómeno en la etapa inicial de polimerización.

Este comportamiento, donde se obtienen pesos moleculares elevados al inicio de la reacción, puede explicarse mediante la dinámica de los dos centros activos involucrados en la polimerización. Al inicio de la reacción, el centro activo C^{I*} presenta una alta actividad catalítica, lo que permite una rápida adición de monómeros (sobre C^{I*}), generando cadenas poliméricas de Tipo I con alto peso molecular. En cambio, el centro activo C^{II*} , de menor actividad catalítica, comienza a reaccionar más lentamente y forma cadenas poliméricas de Tipo II de bajo peso molecular. Por lo tanto, en etapas de muy baja conversión, la mayoría de las cadenas corresponden a Tipo I, lo que da lugar a un mayor peso molecular promedio. Este punto lo podemos denominar como Punto A.

A medida que la reacción avanza, el centro activo C^{I*} se desactiva rápidamente, y en un momento determinado (todavía a baja conversión), deja de contribuir al crecimiento de nuevas cadenas poliméricas de Tipo I. A este punto lo llamamos Punto B. Durante el intervalo entre los puntos A y B, las cadenas de Tipo II continúan creciendo y se generan nuevas cadenas a partir de los centros activos C^{II*} . Sin embargo, la transferencia de cadena irreversible al DIBAH provoca la formación de cadenas pequeñas, lo que aumenta la dispersión en la DPM. Comparando los puntos A y B, se observa que en el punto B la proporción de cadenas de Tipo I (alto peso molecular) es

menor, mientras que predominan las cadenas de Tipo II (bajo peso molecular). Por lo tanto, aunque en el punto A la conversión es menor, los pesos moleculares son mayores.

b) Comportamiento después de la etapa inicial.

A partir del punto B, el tamaño y número de las cadenas de Tipo I permanecen constantes, mientras que las cadenas de Tipo II continúan creciendo. Con el tiempo, la proporción de cadenas de Tipo I disminuye, y el peso molecular global pasa a depender principalmente del crecimiento de las cadenas de Tipo II. Como se mencionó previamente, la transferencia de cadena al DIBAH genera cadenas en estado latente, es decir, sin tener terminación, que pueden intercambiarse reversiblemente con las cadenas propagantes. A medida que la conversión avanza, la transferencia irreversible al DIBAH disminuye hasta volverse insignificante, momento en el cual la transferencia reversible se convierte en el proceso dominante. Esto provoca que las cadenas comiencen a crecer sincrónicamente, independientemente de las diferencias iniciales de tamaño en las cadenas (resultado de la transferencia irreversible al DIBAH, que genera cadenas muy dispares). Aunque este proceso regula y sincroniza el crecimiento de las cadenas, la DPM no se estrecha tanto como en una polimerización aniónica debido a dos razones:

1. Las cadenas de Tipo II presentan tamaños dispares por la transferencia irreversible al DIBAH.
2. Las cadenas de Tipo I formadas al inicio de la reacción también contribuyen a que la dispersidad sea más alta.

Los incisos **a)** y **b)** de esta sección 7.3.2.1. explican por qué, tras la etapa inicial en la que el peso molecular disminuye con el avance de la conversión, los pesos moleculares comienzan a aumentar a medida que la conversión avanza y la DPM se estrecha progresivamente.

7.4 Modelado y simulaciones

De acuerdo a Friebe *et al.* [42], la relación $[R_HCl_2]_0/[Nd]_0$ tiene un impacto significativo en la k_{app} estimada para la polimerización de butadieno iniciada por el sistema catalítico ternario Ziegler-Natta comprendido por NdV_3 , DIBAH y sesquicloruro de etilaluminio (EASC) a 60 °C. Considerando esta premisa, en esta parte del trabajo, los experimentos seleccionados mantienen constantes las relaciones de $[R_HCl_2]_0/[Nd]_0 = 1$ y $[DIBAH]_0/[Nd]_0 = 20$ con el fin de mantener un bajo grado de libertad, y solo para estudiar el impacto de la relación $[M]_0/[Nd]_0$ y la temperatura. En las siguientes secciones se realiza la estimación de la concentración efectiva de DIBAH actuando como agente de control y las constantes de velocidad cinética, utilizando la herramienta de optimización. Los experimentos seleccionados (Exp 1- 5) serán analizados bajo modelado teórico. Posteriormente, se estiman un conjunto de constantes de velocidad cinética mediante la metodología de optimización.

7.4.1 Estimación de $[AIR_x]_0$

Es bien sabido que el DIBAH no solo activa al catalizador, sino que también actúa como agente de transferencia de cadena para el control de los pesos moleculares promedio durante la polimerización, así como eliminador de impurezas, como la humedad [197]. Esto significa que la concentración efectiva de DIBAH involucrada en la formación de cadenas latentes (P_nAl^m , en el esquema cinético) es algo incierta y puede depender de la inevitable presencia de impurezas en el medio de reacción y de las condiciones de reacción particularmente empleadas [46].

$[DIBAH]_0$ representa la concentración inicial de DIBAH utilizada para preparar el sistema catalítico. Del remanente de DIBAH que se utiliza para activar al catalizador de neodimio, una parte sirve para eliminar las impurezas y otra parte actúa como agente de transferencia de cadena durante la polimerización. Este DIBAH, que actúa como agente de transferencia de cadena, lo denominamos AIR_x . Por lo tanto, $[AIR_x]_0$ representa la concentración efectiva de DIBAH que actúa como agente de transferencia de cadena, es decir, la cantidad de DIBAH que realmente desempeñará este papel durante el proceso de polimerización.

Para estimar la concentración efectiva de DIBAH que actúa como agente de transferencia de cadena, Cavalcante de Sá *et al.* [46] utilizaron una cantidad conciliada de DIBAH, entendiendo por cantidad conciliada, una proporción equivalente relacionada con N_p . Este procedimiento es factible si no se consideran reacciones de desactivación en el mecanismo de reacción. Sin embargo, nuestro esquema cinético propuesto incluye reacciones de desactivación en la cadena propagante, lo que no fue contemplado en el modelo de Cavalcante de Sá *et al.* Por lo tanto, las suposiciones realizadas por estos autores para calcular la concentración efectiva de DIBAH como agente de transferencia de cadena no son suficientes en el contexto de nuestro esquema cinético. En este trabajo, como primera aproximación, estimamos la concentración efectiva de DIBAH ($[AIR_x]_0$) utilizando varios valores como entrada del programa de optimización, desde la concentración total

considerada en las recetas hasta niveles bajos. En la *Figura 63* se grafican los datos experimentales ($[M]$, M_n y M_w) versus los valores optimizados para el Exp. 5, obtenidos por el algoritmo, variando el $[AIRx]_0$ de 2.36×10^{-2} a $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Mientras que valores altos de $[AIRx]_0$ resultaron en fuertes desviaciones en M_n y M_w principalmente, el valor de $[AIRx]_0 = 2.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ proporcionó el mejor ajuste con el valor más bajo de SSE. Utilizando un $[AIRx]_0$ alto se reduce el estado de activación de las cadenas, predominando el estado latente en la polimerización, y el número de monómeros añadidos a las cadenas en propagación se hace menor y por lo tanto el M_n y el M_w también son bajos. La coincidencia más cercana entre los valores experimentales y simulados para el conjunto de Exps. 1, 2 y 3 se encuentra para el valor medio resultante de $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Los valores encontrados para Exps. 4 y 5 son $L^{-1} 3.5 \times 10^{-3}$ y $2.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$, respectivamente.

Los porcentajes de $[AIRx]_0$ con respecto a $[DIBAH]_0$, son 5.08, 11.95% y 16.09%. Estos valores se encuentran dentro del mismo intervalo reportado por Cavalcante de Sá *et al.* (del 10 al 40%) para los experimentos CCTP de isopreno utilizando otras concentraciones iniciales de reactivo ($[RHCl_2]_0/[Nd]_0 = 0,5$) y temperaturas [46]. Como se mencionó anteriormente, los pasos de terminación, las condiciones de operación y las proporciones de los reactivos considerados en este trabajo no permiten una comparación estricta con ese trabajo, pero podemos resaltar la baja concentración efectiva de DIBAH involucrada en el CCTP para ambos sistemas.

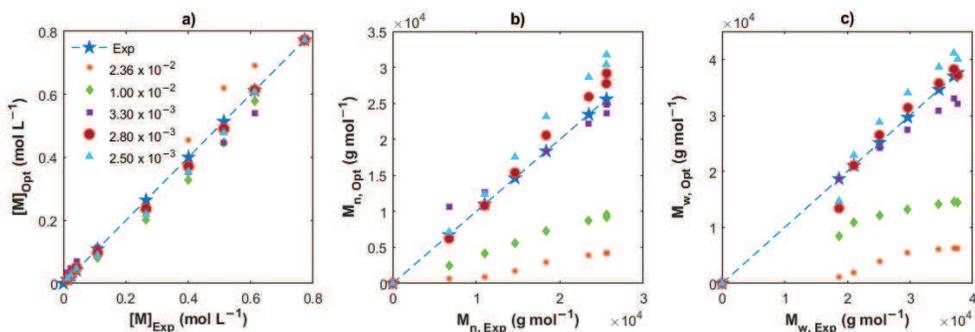


Figura 63. Comparación entre valores experimentales y valores optimizados para Exp. 5, variando $[AIRx]_0$: a) Concentración de Monómero, b) M_n , y c) M_w .

7.4.2 Estimación de constantes de velocidad cinética

7.4.2.1 Constantes de velocidad cinética estimadas para el CCTP de β -mirceno

Como se describe en las secciones 3.1, 3.4 y 4.1, se distinguen dos poblaciones de cadenas poliméricas durante la polimerización de β -mirceno: i) el polímero de Tipo I con una velocidad de polimerización rápida, pero con un corto tiempo de vida y ii) el polímero de Tipo II, que gobierna el proceso CCTP, presentando una velocidad de polimerización más lenta y longitudes de cadena homogéneas. El comportamiento cinético de esos tipos de polímeros está desacoplado; por lo tanto, la metodología de optimización para estimar las constantes de velocidad cinética solo se usa para el polímero Tipo II. Los puntos experimentales a tiempos de reacción cortos son despreciables, generalmente por debajo de los 1000 s, y se considera que el resto de los datos experimentales no se ven afectados por la baja concentración del polímero de Tipo I.

La optimización implementada en el modelado cinético de la polimerización minimiza la función objetivo, *Ecuación (120)*, buscando los mejores valores de las constantes de velocidad cinética ($k's$). La diferencia de la suma de los cuadrados del error (SSE) toma la contribución de tres características medidas, como la conversión de monómero, M_n y M_w de los valores estimados y los datos experimentales. Se requiere un conjunto de valores de estimación de las constantes de velocidad cinética para inicializar el algoritmo. Estos valores de estimación utilizados como entrada del algoritmo de optimización se estimaron inicialmente mediante un ajuste manual.

La *Figura 64* muestra los resultados de optimización de la constante de velocidad cinética para el Exp. 1 al 5. Se obtiene un buen ajuste entre los datos experimentales (símbolos) y la solución optimizada (líneas continuas) para las tres características con los valores de $k_{in,II}$, $k_{p,II}$, $k_{trc,II}$, k_{tr} , $k_{da1,II}$, y $k_{da2,II}$. Los valores optimizados para los cinco experimentos se muestran en la Tabla 7. El tiempo vinculado invertido por el programa fue de alrededor de 6 a 7 s, lo que resultó en una minimización de SSE desde valores altos para el valor de estimación inicial (líneas punteadas) a valores bajos para la solución optimizada (líneas continuas). Se encontraron mínimos locales durante el procedimiento, pero los límites inferior y superior de los parámetros cinéticos se cambiaron para encontrar el valor mínimo de SSE. Para la serie de Exp. 1, 2 y 3 con la misma receta y solo cambiando la temperatura a 50, 60 y 70 °C, los límites inferiores se establecieron al valor optimizado de la constante de velocidad cinética a una temperatura más baja, previamente calculado; es decir, los valores optimizados para Exp. 1 y 2 se utilizaron como límites inferiores para el Exp. 2 y 3, respectivamente.

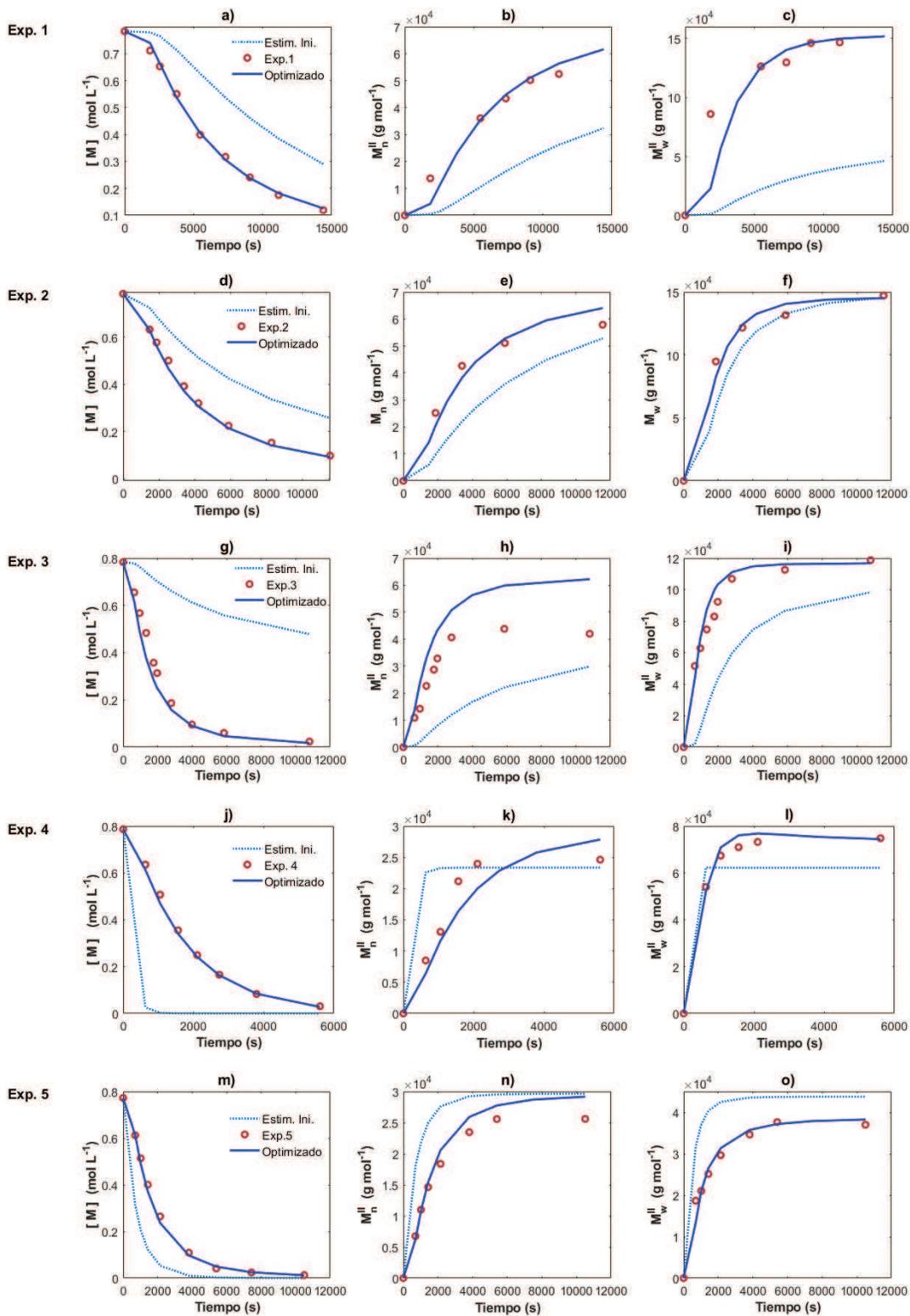


Figura 64. Comparación entre los datos experimentales (círculos), la solución que usa los valores de suposición (líneas punteadas) y la solución que usa los valores optimizados (líneas rojas) para Exps. 1 (a–c), Exp. 2 (d–f), Exp. 3 (g–i), Exp. 4 (j–l) y Exps. 5 (m–o). Concentración de monómero restante (a,d,g,j,m), M_n (b,e,h,k,n) y M_w (c,f,i,l,o).

Los valores optimizados se utilizaron para resolver el sistema de ODE, las Ecuaciones (82-85, 88-107 y 184-187). Los valores de $k_{in,I}$, $k_{p,I}$, $k_{trc,I}$, $k_{da1,I}$, y $k_{da2,I}$ para el polímero de Tipo I se estimaron ajustando las soluciones del modelo y los datos experimentales mediante un enfoque de prueba y error (Sección 6.4.2). Debe mencionarse que para Exp. 2, 3 y 5 no se obtuvieron los datos experimentales a tiempos de reacción bajos y en la estimación de los parámetros para las especies de Tipo I solo se ajustó el modelo a los perfiles de conversión por simplicidad. Se podría recomendar otro método para la recopilación de datos, como RMN en línea y técnicas de GPC en línea, para aumentar la cantidad de datos experimentales y mejorar la estimación de esos parámetros de velocidad cinética.

La Tabla 7 muestra los valores de los parámetros cinéticos obtenidos después de este paso para todos los casos y en las Figuras 65 a 69 muestran una comparación entre los datos experimentales (símbolos) y la solución del modelo matemático (líneas) para Exp. 1, Exp. 2, Exp. 3, Exp. 4 y 5, respectivamente. Respecto a los pesos moleculares, experimentalmente, solo se determinaron los pesos moleculares globales o totales M_n y M_w . Sin embargo, en las simulaciones, en base en el mecanismo cinético propuesto que considera dos centros activos, se separaron las contribuciones de cada tipo de polímero a los pesos moleculares, considerando M_n^I y M_w^I para el polímero de Tipo I, y M_n^{II} , M_w^{II} para el polímero de Tipo II. En la reacción Exp. 1 y Exp. 5 se consideró que la contribución para el M_n y M_w a las menores conversiones provenía principalmente del polímero del Tipo I, el cual se considera que predomina en las etapas iniciales de la polimerización.

Se obtuvo una buena descripción de los perfiles de conversión, de M_n y M_w , dispersidades y Np , para todos los casos. Los resultados de las simulaciones de M_n^I , M_w^I para el polímero de Tipo I, y de las simulaciones M_n^{II} , M_w^{II} para el polímero de Tipo II, muestran un comportamiento coherente y razonable con respecto al mecanismo cinético propuesto, lo que sugiere que el modelo refleja adecuadamente las tendencias esperadas.

Según Hustad *et al.* [197] las polimerizaciones de β -mirceno llevadas a cabo se pueden categorizar como un proceso de transferencia de cadena semireversible ya que la condición $k_{trc,II} > k_{tr}$ se cumple para todos los casos. Aunque la condición $k_{trc,II} > k_{tr}$ no necesariamente indica que existe semi reversibilidad en la transferencia de cadena, más bien depende de qué tan grande es el valor de k_{tr} comparado con el valor de $k_{p,II}$. Entonces, si $k_{p,II} > k_{tr}$, no se logra el alto grado de homologación en los tamaños de cadena que se alcanza cuando $k_{tr} > k_{p,II}$, ya que si $k_{p,II} > k_{tr}$ unas cadenas pueden propagarse por más tiempo e incorporar más unidades monoméricas que otras, porque la reacción de transferencia reversible compite con la reacción de propagación, y si $k_{tr} > k_{p,II}$ las cadenas solo pueden propagarse incorporando una unidad monomérica antes de transferirse, lo que ocasiona cadenas con longitudes más homologadas.

Tabla 7. Constantes de velocidad cinética estimadas para el CCTP de β -mirreno.

Experimentos	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
Constantes					
$k_{in,I}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	20	27	36.45	15	80
$k_{p,I}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	50000	55000	60500	20000	90
$k_{trc,I}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	45000	58500	75465	10000	120
$k_{da1,I}$ (s ⁻¹)	100	150	222	40	0.16
$k_{da2,I}$ (s ⁻¹)	20	32	50.2	20	0.20
$k_{in,II}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	2×10^{-3}	4.2×10^{-3}	8.8×10^{-3}	3.2×10^{-2}	1.6×10^{-2}
$k_{p,II}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0.75	1.2	1.7	3.0	1.02
$k_{da1,II}$ (s ⁻¹)	7.00×10^{-4}	1.45×10^{-3}	1.80×10^{-3}	6×10^{-3}	1.25×10^{-10}
$k_{da2,II}$ (s ⁻¹)	4.60×10^{-5}	1.00×10^{-4}	1.70×10^{-4}	7×10^{-6}	1.4×10^{-4}
$k_{trc,II}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	200	280	384	500	30
k_{tr} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0.44	0.75	1	1.55	2.3

Además, se calcularon el coeficiente de determinación *Ecuación (121)* y la raíz del error cuadrático medio (*RMSE*), *Ecuación (124)*, para los datos correspondientes de $[M]$, M_n y M_w , y los valores se muestran en la Tabla 8. Los perfiles de $[M]$ presentan valores de R^2 alrededor de la unidad y valores bajos de *RMSE* para todos los experimentos, atribuibles a la mayor cantidad de medidas experimentales y al buen ajuste. Los valores R^2 y *S* también muestran el buen ajuste para las otras dos características, siendo Exp. 2 mejor para M_n , y el Exp. 4 la mejor opción para M_w .

Tabla 8. Valores de R^2 y la raíz del error cuadrático medio (*RMSE*) para la predicción del modelo de datos de $[M]$, M_n y M_w .

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
$R^2_{[M]}$	0.97	0.97	0.98	0.98	0.99
$RMSE_{[M]}$	0.04	0.06	0.04	0.03	0.02
R^2_{Mn}	0.88	0.91	0.78	0.91	0.89
$RMSE_{Mn}$	13635.0	9017.4	17000.0	3048.70	5725.4
R^2_{Mw}	0.79	0.87	0.87	0.97	0.96
$RMSE_{Mw}$	21892.0	13150.0	15439.0	2118.90	3788.3

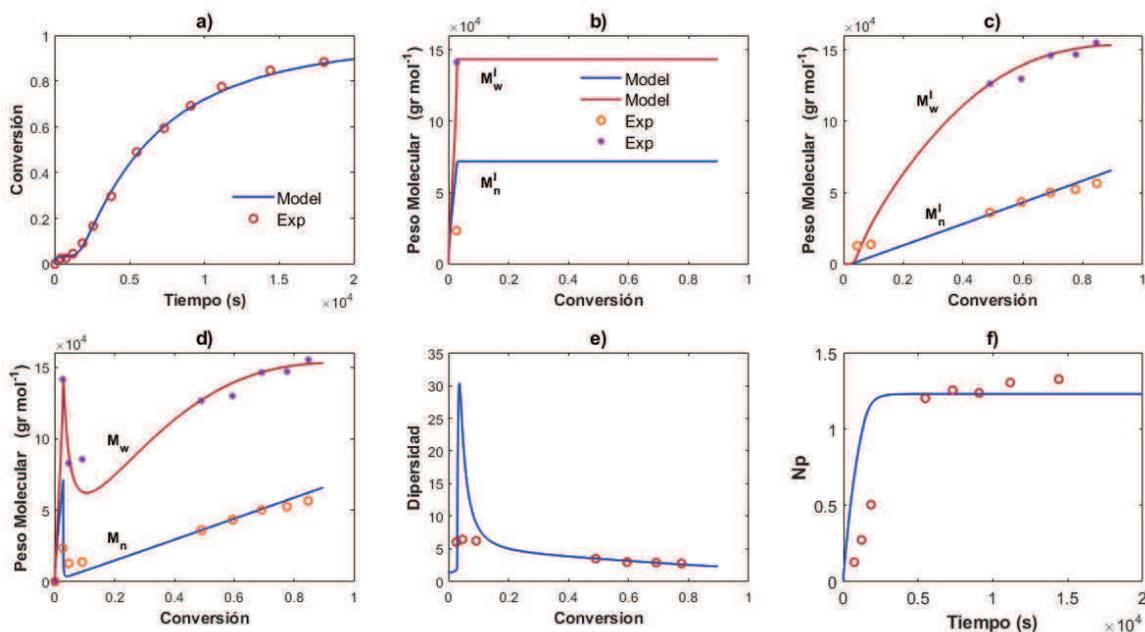


Figura 65. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y las soluciones del modelo (líneas) para el Exp 1 – Simulación 50°C: (a) Perfil de conversión, (b) Variación de M_n^I y M_w^I versus conversión, (c) Variación de M_n^{II} y M_w^{II} versus conversión, (d) M_n y M_w (Globales) versus conversión. (e) Dispersión versus conversión, (f) N_p versus tiempo.

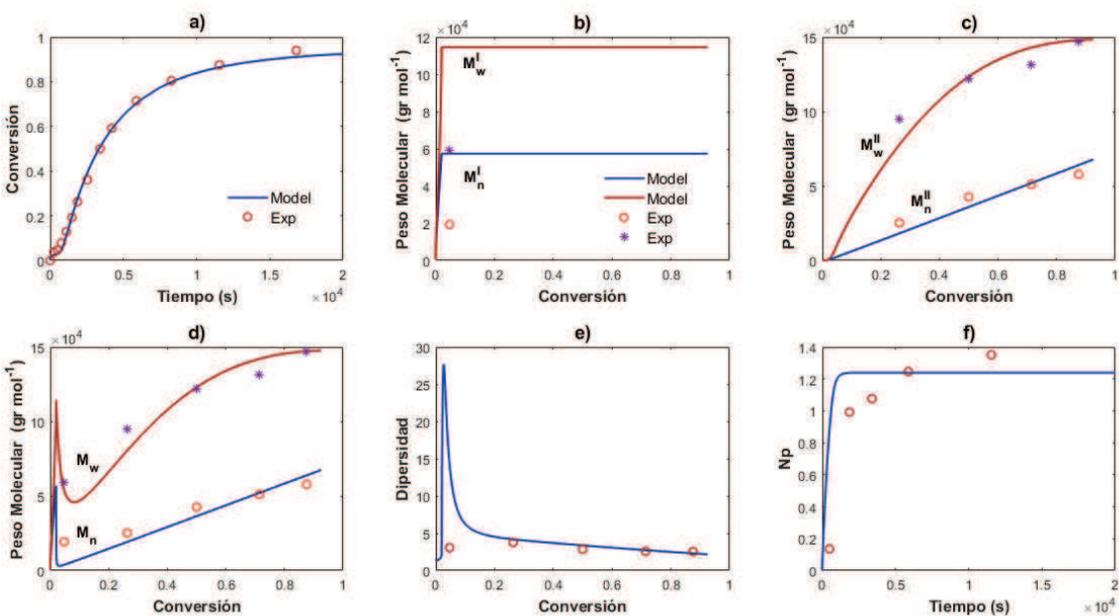


Figura 66. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y las soluciones del modelo (líneas) para el Exp 2 – Simulación 60°C: (a) Perfil de conversión, (b) M_n^I y M_w^I versus conversión, (c) M_n^{II} y M_w^{II} versus conversión, (d) M_n y M_w (Globales) versus conversión. (e) Dispersión versus conversión, (f) N_p versus tiempo.

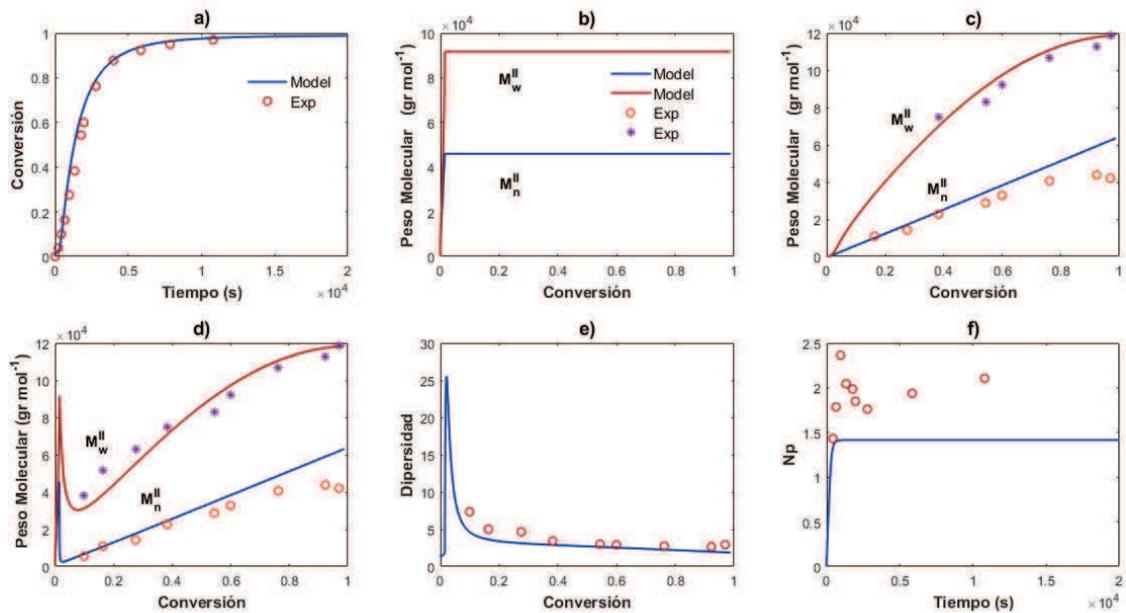


Figura 67. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y las soluciones del modelo (líneas) para el Exp 3 – Simulación 70°C: (a) Perfil de conversión, (b) M_n^I y M_w^I versus conversión, (c) M_n^{II} y M_w^{II} versus conversión, (d) M_n y M_w (Globales) versus conversión. (e) Dispersión versus conversión, (f) N_p versus tiempo.

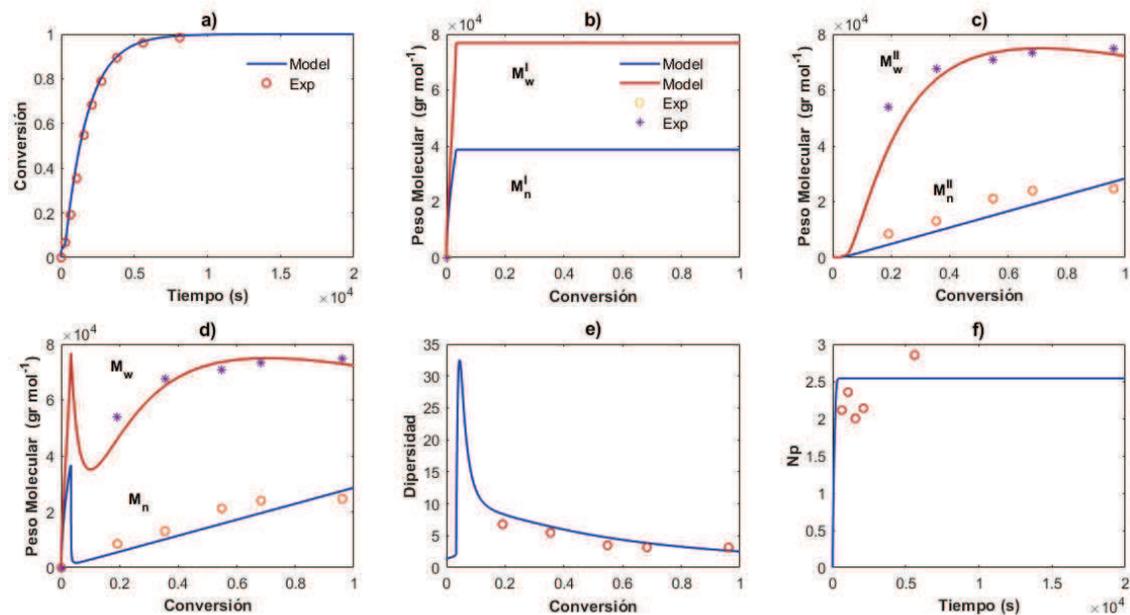


Figura 68. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y las soluciones del modelo (líneas) para el Exp 4: (a) Perfil de conversión, (b) M_n^I y M_w^I versus conversión, (c) M_n^{II} y M_w^{II} versus conversión, (d) M_n y M_w (Globales) versus conversión. (e) Dispersión versus conversión, (f) N_p versus tiempo. Exp 4 – Simulación 60°C (Relación M/Cat = 600).

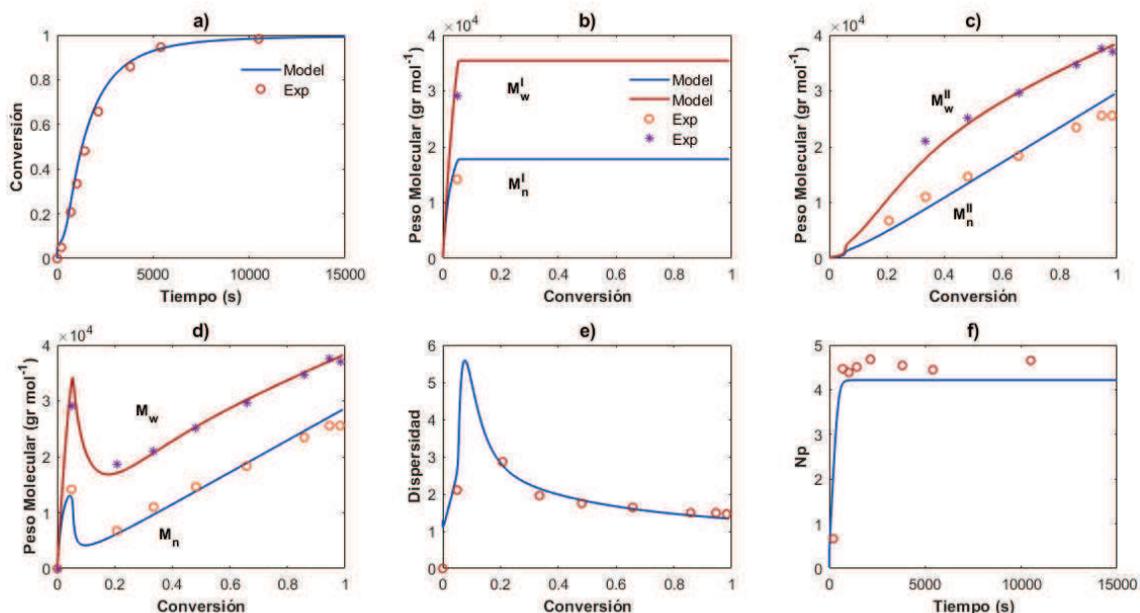


Figura 69. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y las soluciones del modelo (líneas) para el Exp 5: (a) Perfil de conversión, (b) M_n^I y M_w^I versus conversión, (c) M_n^{II} y M_w^{II} versus conversión, (d) M_n y M_w (Globales) versus conversión. (e) Dispersión versus conversión, (f) N_p versus tiempo. Exp 5 – Simulación 60°C (Relación M/Cat = 1000).

7.4.2.2 Parámetros de Arrhenius para las especies poliméricas del Tipo II

Las constantes de velocidad cinética son muy susceptibles de cambiar con la relación $[M]_0 / [Nd]_0$, como se observa en los valores estimados para experimentos a la misma temperatura (Exp. 2, 4 y 5) en la Tabla 7. Los coeficientes de velocidad cinética estimados del Exp. 1, 2 y 3 (con una temperatura de 50, 60 y 70 °C, respectivamente), se utilizaron en el cálculo de la energía de activación (E_a) y el factor estérico (también conocido como factor pre-exponencial) (A_0). En la Figura 70 se muestra un diagrama de Arrhenius ($\ln(k_j)$ frente a $(1/T)$) y los resultados de la regresión lineal para todos los valores de k_j del Tipo II, con valores de R^2 aceptables que indican una buena calidad de ajuste.

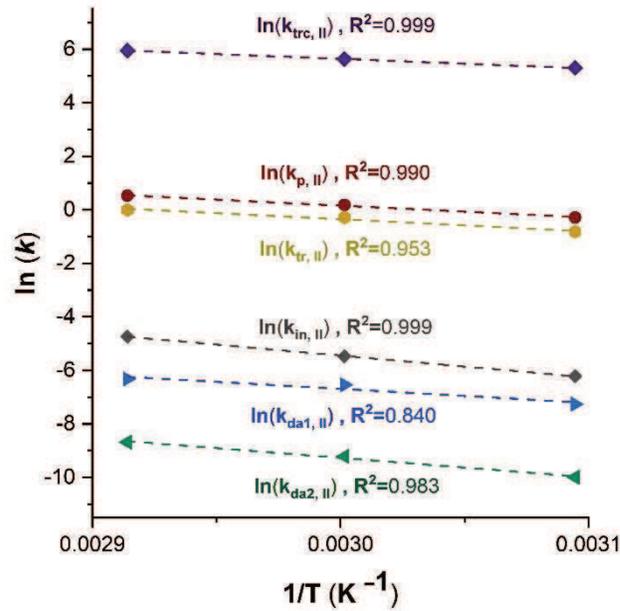


Figura 70. Diagrama de Arrhenius para un conjunto de valores k_j para especies poliméricas del Tipo II, en la CCTP de β -mirceno para Exp. 1, 2 y 3.

Se calculó la siguiente expresión para los coeficientes cinéticos de velocidad

$$k_{in,II}(\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 2.16 \times 10^8 \exp\left(\frac{-6.83 \times 10^4(\text{J mol}^{-1})}{RT}\right) \quad (147)$$

$$k_{tr,II}(\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 6.22 \times 10^5 \exp\left(\frac{-3.80 \times 10^4(\text{J mol}^{-1})}{RT}\right) \quad (148)$$

$$k_{da1,II}(\text{s}^{-1}) = 8.96 \times 10^3 \exp\left(\frac{-4.38 \times 10^4(\text{J mol}^{-1})}{RT}\right) \quad (149)$$

$$k_{da2,II}(\text{s}^{-1}) = 2.71 \times 10^5 \exp\left(\frac{-6.04 \times 10^4(\text{J mol}^{-1})}{RT}\right) \quad (150)$$

donde R es la constante de los gases ideales ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta, expresada en Kelvin (K).

Cavalcante de Sá *et al.* [46] estimaron las constantes de velocidad cinética para la solución CCTP de isopreno, iniciada por un sistema catalítico tipo Ziegler-Natta (compuesto por Nd, DIBAH y $RHCl_2$) utilizando una relación de $[DIBAH]_0/[Nd]_0 = 20$ y de $[RHCl_2]_0/[Nd]_0 = 0.5$, en una polimerización isotérmica a 60 y 70 °C, con relaciones de $[M]_0/[Nd]_0 = 146, 250$ y 460.

Asimismo, desarrollaron un modelo para un sistema de sitio único, y los valores obtenidos para el factor preexponencial y la energía de activación fueron para el $k_{p,II}$, $A_0(k_p) = 4.54 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $E_a(k_p) = 2.14 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$, y para el $k_{trc,II}$, $A_0(k_{trc}) = 7.65 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $E_a(k_{trc}) = 4.84 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$. Los valores de las energías de activación, $E_a(k_p)$ y $E_a(k_{trc})$, son similares a los parámetros estimados en este trabajo para los polímeros del Tipo II (se encuentran en el mismo orden de magnitud), como se muestra en las Ecuaciones (117) y (118), aunque los valores de los factores preexponenciales, $A_0(k_p)$ y $A_0(k_{trc})$, son diferentes.

$$k_{p,II} (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 9.65 \times 10^5 \exp\left(\frac{-3.78 \times 10^4 (\text{J mol}^{-1})}{RT}\right) \quad (151)$$

$$k_{trc,II} (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 1.45 \times 10^7 \exp\left(\frac{-3.01 \times 10^4 (\text{J mol}^{-1})}{RT}\right) \quad (152)$$

Ambos parámetros, el factor preexponencial y la energía de activación, son esenciales para una comprensión completa del comportamiento cinético de los pasos de reacción. Es importante destacar que la similitud en las energías de activación $E_a(k_p)$ y $E_a(k_{trc})$ en ambos sistemas (el estudiado por Cavalcante de Sá y el estudiado aquí) podría reflejar que en ambos sistemas existe una barrera energética similar para que ocurran la reacción de propagación y una barrera energética similar para que ocurran la reacción de transferencia al cocatalizador. Por otro lado, las diferencias en los factores preexponenciales $A_0(k_p)$ y $A_0(k_{trc})$ podrían atribuirse a variaciones en la frecuencia y orientación de las colisiones moleculares en los dos sistemas, debido a las variaciones de condiciones experimentales y el uso de otro monómero.

La energía de activación determina la sensibilidad de la velocidad de una reacción a los cambios de temperatura. Si dos sistemas tienen energías de activación similares para una misma etapa de reacción, sugiere que la naturaleza de esa etapa de reacción es comparable en ambos sistemas. Por otro lado, el factor preexponencial está relacionado con la frecuencia de las colisiones entre moléculas y con la orientación adecuada para que ocurra una reacción, pero no afecta directamente cómo cambia la velocidad con la temperatura. Sin embargo, sí influye en el valor absoluto de la constante de velocidad. En otras palabras, el factor preexponencial mide la frecuencia de colisiones sin considerar su energía, mientras que la energía de activación indica la cantidad de energía necesaria para que una colisión resulte en una reacción química.

El uso de un monómero diferente y las diferentes relaciones de $[R\text{HCl}_2]_0/[Nd]_0$ y de $[M]_0/[Nd]_0$ podrían haber causado que los factores preexponenciales calculados en este estudio sean diferentes a los obtenidos por Cavalcante de Sá. No obstante, la naturaleza intrínseca de los pasos de reacción estudiados (propagación y transferencia al cocatalizador) dio lugar a valores de energía de activación similares. La similitud en las energías de activación puede sugerir que las moléculas deben atravesar una barrera energética similar para que la propagación ocurra en ambos casos. Esta comparación sugiere que, aunque las condiciones experimentales pueden variar, la naturaleza intrínseca de las reacciones estudiadas es comparable, lo cual proporciona confianza en la validez de los datos calculados. En la *Figura 71* se muestra un diagrama de Arrhenius ($\ln(k_j)$) frente a $(1/T)$ en el que se grafican los valores de $k_{p,II}$ y $k_{trc,II}$, para las temperaturas de 50, 60 y 70°C, que se obtuvieron para la polimerización CCTP de β -mirceno. Estas se comparan con los valores de k_p y k_{trc} obtenidos por Cavalcante de Sá *et al.* para la CCTP de isopreno.

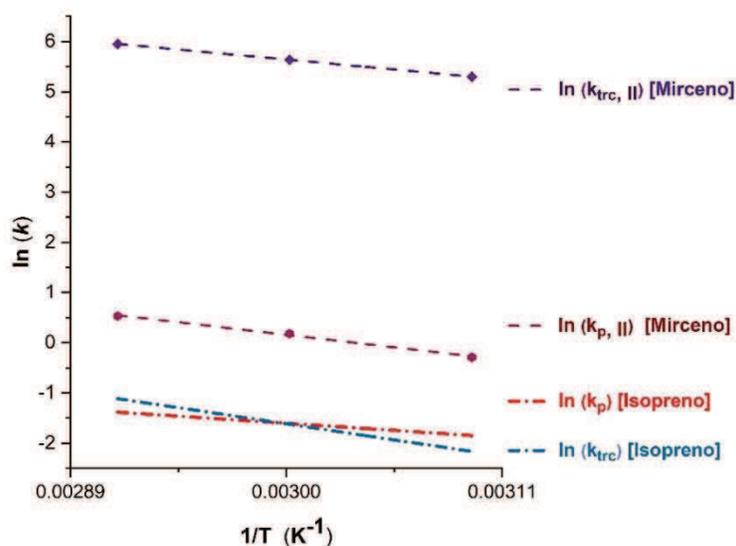


Figura 71. Diagrama de Arrhenius para los valores de $k_{p,II}$ y $k_{trc,II}$ para la CCTP de β -mirceno (indicados como $\ln(k_{p,II})[\text{mirceno}]$ y $\ln(k_{trc,II})[\text{mirceno}]$), y para los valores de k_p y k_{trc} obtenidos por Cavalcante para la CCTP de isopreno (indicados como $\ln(k_p)[\text{mirceno}]$ y $\ln(k_{trc})[\text{mirceno}]$).

7.4.2.3 Parámetros de Arrhenius para las especies poliméricas del Tipo I

La gráfica de Arrhenius para los valores k_j de los polímeros de Tipo I y los resultados de la regresión lineal para los valores k_j se muestran en la *Figura 72*. En este caso, se calcularon las constantes de velocidad cinética para el polímero Tipo I, Ecuaciones (153) a (157).

$$k_{in,I}(\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 5.91 \times 10^5 \exp\left(\frac{-2.77 \times 10^4(\text{J mol}^{-1})}{RT}\right) \quad (153)$$

$$k_{p,I}(\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 1.32 \times 10^6 \exp\left(\frac{-8.78 \times 10^3(\text{J mol}^{-1})}{RT}\right) \quad (154)$$

$$k_{trc,I}(\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 3.19 \times 10^8 \exp\left(\frac{-2.38 \times 10^4(\text{J mol}^{-1})}{RT}\right) \quad (155)$$

$$k_{da1,I}(\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 8.78 \times 10^7 \exp\left(\frac{3.68 \times 10^4(\text{J mol}^{-1})}{RT}\right) \quad (156)$$

$$k_{da2,I}(\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}) = 1.46 \times 10^8 \exp\left(\frac{-4.25 \times 10^4(\text{J mol}^{-1})}{RT}\right) \quad (157)$$

Mientras que las energías de activación ($E_a(k_{in,II})$) estimadas para la CCTP de β -mirceno (relación $[M]_0/[Nd]_0 = 750/1$) en este trabajo son del mismo orden o magnitud (10^4 J mol^{-1}), los factores estéricos pueden variar por órdenes, de 10^3 a 10^8 . Un aumento en el factor preexponencial significa que las cadenas mejoran su movilidad y los grados de libertad de rotación se ven menos obstaculizados; por lo tanto, la reacción para la formación de latentes conduce a una mayor movilidad de las cadenas. Llama la atención que la energía de activación para $k_{p,II}$ es igual a k_{tr} y la diferencia radica en el factor estérico, siendo mayor para este último. Sin embargo, estas conclusiones se basan en el ajuste optimizado de las constantes de velocidad cinética a los datos experimentales, las cuales son parámetros dependientes del modelo. Se recomienda realizar una estimación experimental para mejorar o confirmar los valores reportados en este trabajo. Por ejemplo, la polimerización por láser pulsado en combinación con GPC (PLP-GPC) es una técnica de referencia para determinar los coeficientes cinéticos en polimerización por radicales libres. No obstante, tal objetivo está fuera del alcance de esta investigación.

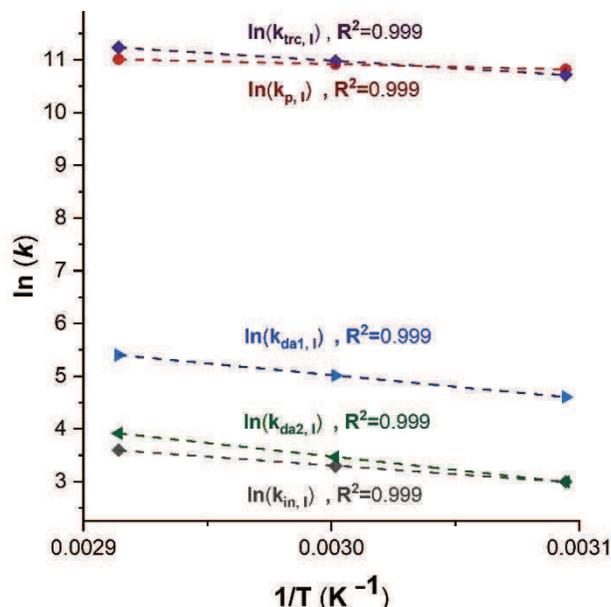


Figura 72. Diagrama de Arrhenius para un conjunto de valores k_j para las especies de Tipo I, para el CCTP de β -mirceno para Exp. 1, 2 y 3.

7.4.2.4 Ecuación de Arrhenius en el modelo

Las expresiones de Arrhenius, Ecuaciones (147-157), fueron incorporadas en el modelo matemático en la serie de $[M]_0/[Nd]_0 = 660$ para el Exp. 1, 2 y 3 y las predicciones cinéticas se comparan con los datos experimentales, como se muestra en las Figuras 73, 74 y 75, respectivamente. Se obtiene una excelente descripción del comportamiento experimental para las tres temperaturas y se calculan valores prácticamente iguales a los mostrados en la Tabla 8 para los coeficientes de determinación y las desviaciones estándar en comparación con las medidas experimentales. Los incisos a) para cada Figura muestran los perfiles de conversión de los datos experimentales (puntos) y las simulaciones. Está claro que un aumento de temperatura da lugar a una velocidad de polimerización más rápida, lo que afecta de manera importante las características moleculares como M_n , M_w , dispersidad y N_p , los cuales se discuten en las siguientes secciones. Aunado a lo anterior, se espera que el contenido de isomería de las cadenas de polímero no se vea afectado por el cambio de temperatura, como se discutió anteriormente.

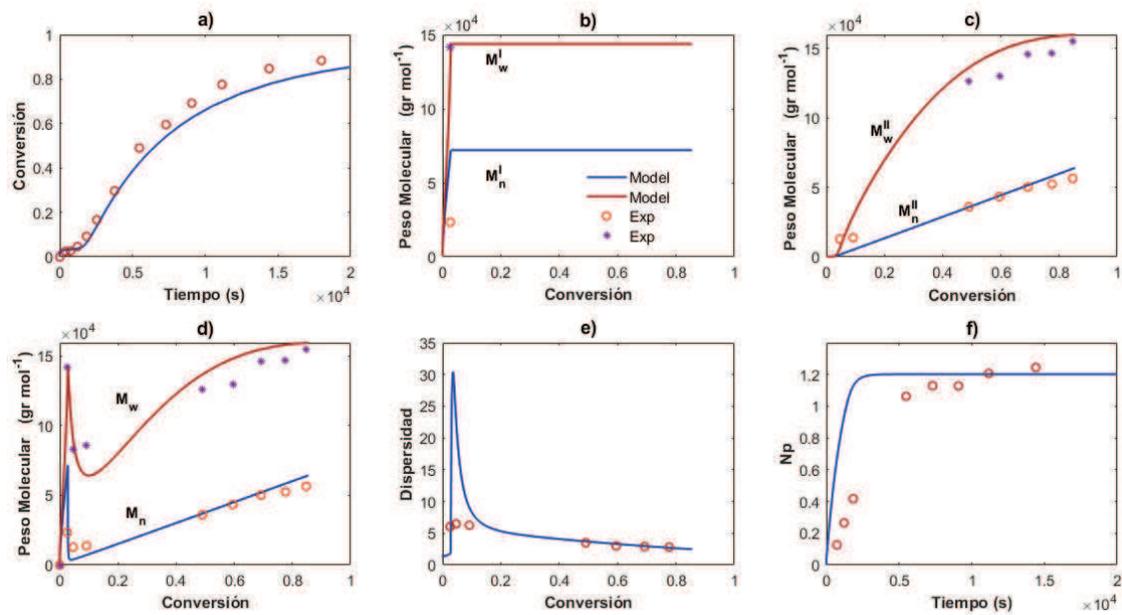


Figura 73. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y las soluciones del modelo (líneas) para el Exp 1: (a) Perfil de conversión, (b) M_n^I y M_w^I versus conversión, (c) M_n^{II} y M_w^{II} versus conversión, (d) M_n y M_w (Globales) versus conversión. (e) Dispersión versus conversión, (f) N_p versus tiempo.

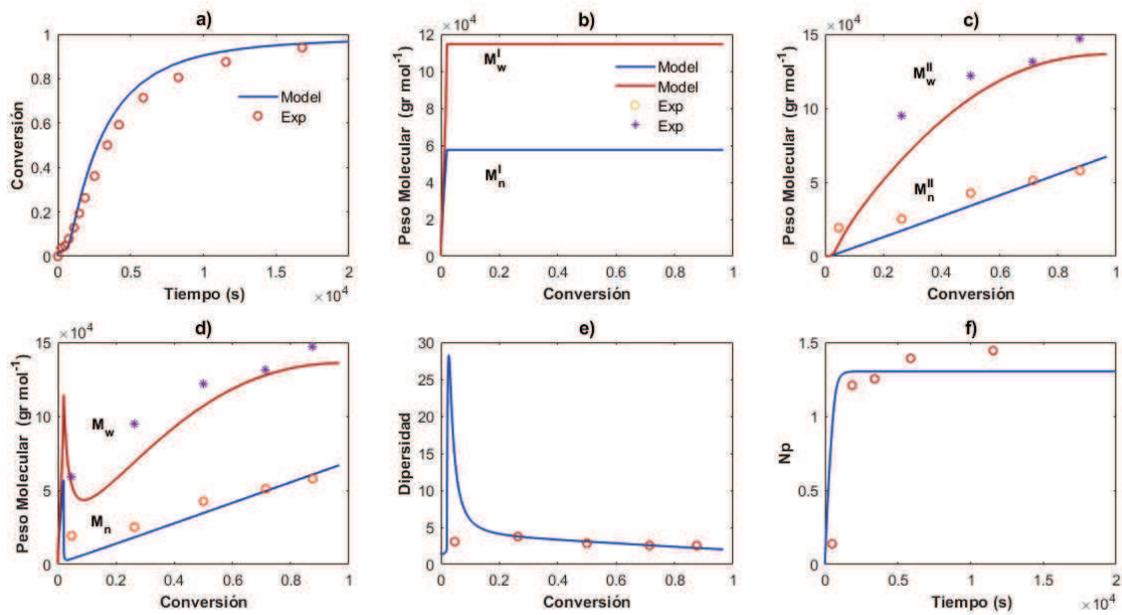


Figura 74. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y las soluciones del modelo (líneas) para el Exp 2: (a) Perfil de conversión, (b) M_n^I y M_w^I versus conversión, (c) M_n^{II} y M_w^{II} versus conversión, (d) M_n y M_w (Globales) versus conversión. (e) Dispersión versus conversión, (f) N_p versus tiempo.

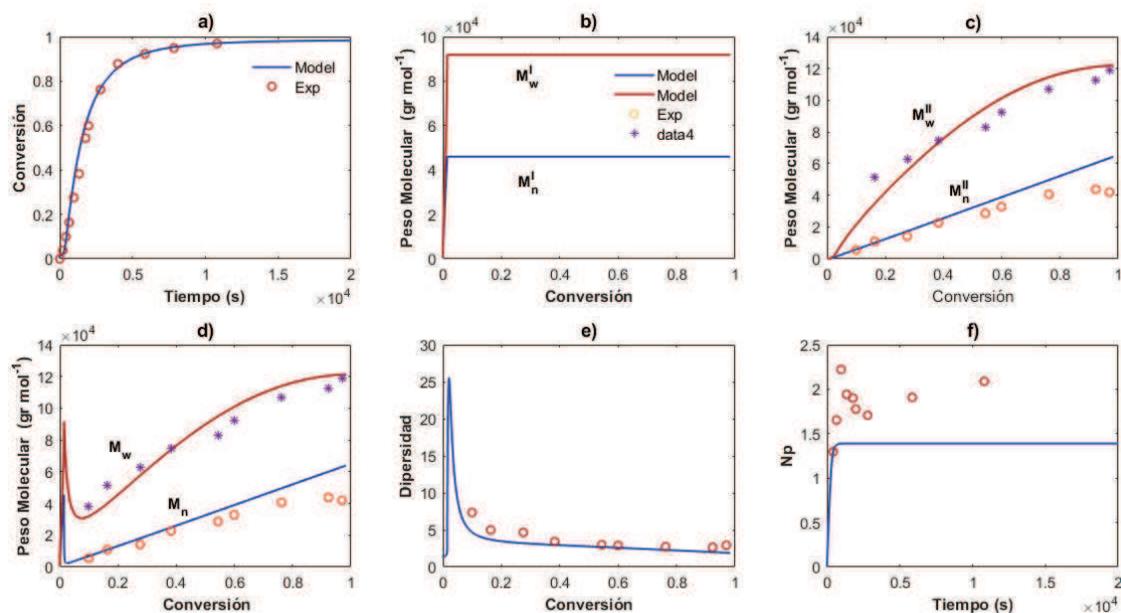


Figura 75. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y las soluciones del modelo (líneas) para el Exp 3: (a) Perfil de conversión, (b) M_n^I y M_w^I versus conversión, (c) M_n^{II} y M_w^{II} versus conversión, (d) M_n y M_w (Globales) versus conversión. (e) Dispersidad versus conversión, (f) N_p versus tiempo.

7.4.3. Análisis cinético

7.4.3.1 Especies de cadenas poliméricas

El modelo matemático desarrollado fue utilizado para estudiar la cinética de las reacciones que intervienen en la polimerización y las especies poliméricas de Tipo I y II durante la reacción. Las constantes de velocidad previamente estimadas se utilizaron como entrada del programa. Las concentraciones totales de las especies para Exp. 2 (temperatura de operación de 60°C) se muestran en la Figura 76, con una escala logarítmica (Log-Log) en la subfigura 76 a) y escala semilogartimica (Lin-Log) en la subfigura 76 b). La cinética del sistema se divide en tres etapas, la primera a conversión por debajo del 2 % (80 s), seguido de un breve período de transición entre 2 a 3 % (900 s) y un equilibrio final de transferencia de cadenas para los polímeros de Tipo II. La figura 76 b es un acercamiento de la 76 a) (acercamiento en el rango de conversión de 1.5 a 4%) para observar mejor los cambios de concentración de las especies en el periodo de transición.

La primera etapa corresponde al crecimiento de las cadenas poliméricas de Tipo I denominadas μ^I , las cuales alcanzan un máximo al 0.7 % (7 ms) y su concentración cae bruscamente a niveles muy bajos. La cadena de polímero muerto formada durante este período (ν^I) es análoga

a un producto generado por una polimerización donde se emplea un sistema catalítico convencional con adición no controlada de monómero a las cadenas que se encuentran en propagación. En el período de transición, la concentración total de μ_o^I se agota y, por el contrario, μ_o^{II} se acumula fuertemente, aumentando en ocho órdenes de magnitud, lo que genera una alta probabilidad de que Pn^{II} reaccione con AlR_x para formar cadenas latentes β_o^{II} . Aquí, la velocidad de polimerización es muy lenta, casi como una etapa de inhibición, lo que se pudo observar en tiempos de reacción cortos en la *Figura 74*. El período de equilibrio se establece cuando β_o^{II} alcanza la meseta con una concentración constante, siendo $\beta_o^{II} \approx [AlR_x]_0$. El objetivo de CCPT, similar a la polimerización por radicales de desactivación reversible (RDRP), es evitar los eventos de terminación; por lo tanto, la concentración de ν_o^{II} se mantiene en niveles bajos, tan bajos como 1,5 mM, dos órdenes de magnitud por debajo de β_o^{II} .

El comportamiento cinético del Exp. 4 y 5 es similar a las descritas anteriormente, pero para estas últimas la concentración de las especies poliméricas muertas solo alcanza niveles bajos (10^{-5} mol L⁻¹).

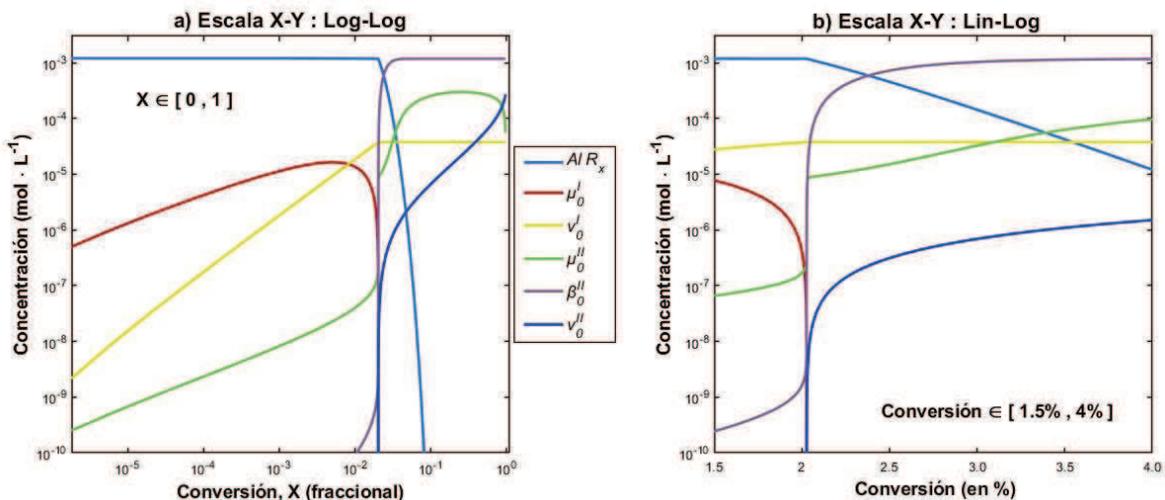


Figura 76. Análisis del comportamiento Cinético para el Exp 1: **a)** Perfiles de concentración versus conversión en escala Log-Log, y **b)** Perfiles de concentración versus conversión en escala Lin-Log, con acercamiento en el rango de conversión de 1.5 a 4.0%.

7.4.3.2 Pesos moleculares y dispersidad

Las comparaciones de los valores de M_n , M_w y dispersidad para predicciones parciales y generales y datos experimentales se muestran en las Figuras 68 (Exp. 4), 69 (Exp. 5), 73 (Exp. 1), 74 (Exp. 2) y 75 (Exp. 3). En los incisos *b*) de las figuras mencionadas, se simulan valores de M_n^I y M_w^I . En estas simulaciones se observa que M_n^I y M_w^I presentan un incremento repentino al inicio de la polimerización para todos los casos, correspondiente a la primera etapa donde se realiza una polimerización convencional con catalizador de coordinación. Posteriormente, se calcula un valor constante ya que las cadenas inactivadas del Tipo I (polímero muerto) subsisten y no interactúan con otras especies en las etapas posteriores. El mayor valor de M_n^I se obtiene con la relación $[M]_0/[Nd]_0=750$.

Se observa un aumento lineal de M_n^{II} frente a la conversión para todas las predicciones (incisos *c* en las Figuras 68, 69, 73, 74 y 75) y se puede observar una buena descripción de los datos experimentales. Este comportamiento confirma el buen control en la adición del monómero a la cadena de propagación y además que el polímero de Tipo II gobierna la polimerización en condiciones CCTP. Cuanto mayor sea la temperatura, mayor será el valor esperado de M_n^I . Después de un corto período, en el que la masa de polímero del Tipo I es mayor que la del Tipo II, prácticamente el valor de M_n^{II} describe el M_n global (incisos *d*). Las curvas de dispersidad simulada (incisos *e* de las Figuras 68, 69, 73, 74 y 75) describen cualitativamente los datos experimentales a baja conversión, mostrando un máximo en las primeras etapas debido a la población descontrolada de polímero de Tipo I. Posteriormente, los valores de dispersión caen continuamente y la simulación predice adecuadamente los datos experimentales, como se puede observar en las subfiguras *e*.

7.4.3.3 Análisis de la etapa inicial de la polimerización mediante el modelo matemático

En las reacciones de polimerización a 50°C y 60°C con relación $[M]_0/[Nd]_0=750$ (Exp.1 y Exp. 2), se detectó un fenómeno en la etapa inicial de la polimerización que también evidencia la presencia de dos especies activas en la etapa temprana de la reacción. Al inicio de la polimerización, la conversión aumenta 2 a 3% en un periodo de tiempo muy corto, sin embargo, después de este punto, la conversión empieza a aumentar muy lentamente. Después de algunos minutos la velocidad de conversión aumenta y muestra un comportamiento normal. Este fenómeno se observó principalmente en Exp.1 y Exp. 2.

Se sugiere que la pequeña conversión inicial es generada, principalmente, por la adición de monómero al sitio activo más reactivo, mientras que el sitio menos activo tiene una velocidad de iniciación muy lenta, por lo cual no polimeriza una cantidad importante de monómero en las etapas tempranas de la polimerización. En la Figura 77 se observan las simulaciones de la reacción Exp.1,

en la subfigura a) esta la simulación de conversión frente al tiempo de reacción comparada con los datos experimentales, y en las subfiguras 77 b,c,d,e) se simula el aporte a la conversión que proporciona cada tipo de especie activa. Los parámetros cinéticos de esta simulación no solo proporcionan simulaciones que coinciden con los datos de conversión sino también con los datos de pesos moleculares como se verá en la siguiente sección. Se concluyó que la especie activa de tipo I reacciona muy rápido y termina en un corto periodo de tiempo, generando un poco de polímero que se refleja como un pequeño porcentaje de conversión, sin embargo, en ese mismo lapso de tiempo, debido a que la reacción de iniciación es muy lenta en la especie activa de tipo II, esta escasamente aporta a la conversión global.

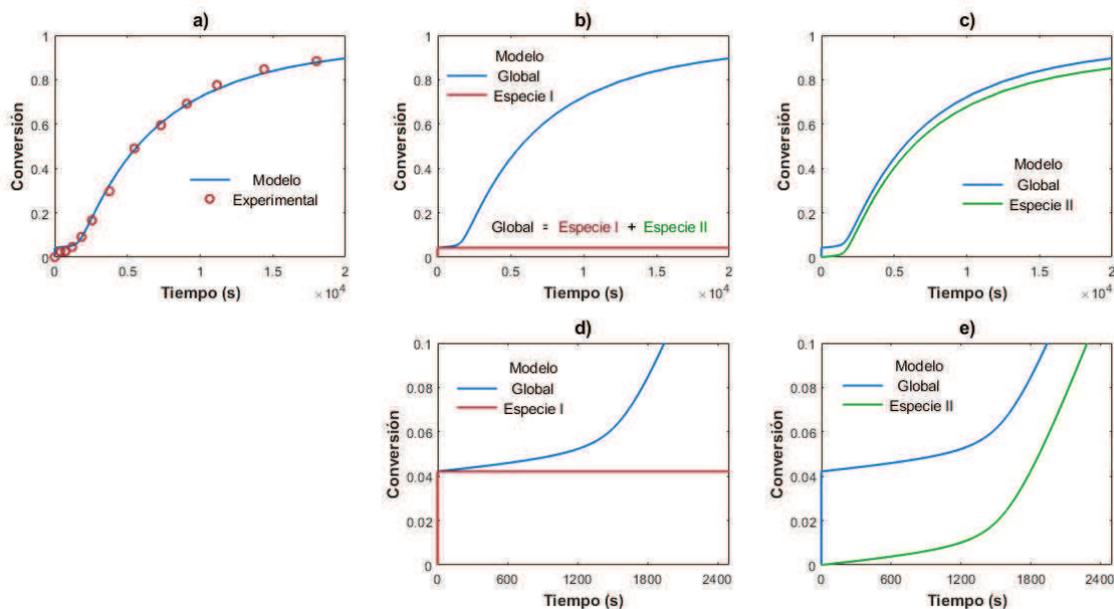


Figura 77. Conversión aportada por cada especie activa al inicio de la polimerización en Exp.1; **a)** Simulación de conversión frente a tiempo comparada con datos experimentales de Exp.1, **b)** Simulación del aporte de la especie I a la conversión, **c)** Simulación del aporte de la especie II a la conversión, **d)** Conversión aportada por la especie I comparada con la conversión global, **e)** Conversión aportada por la especie II comparada con la conversión global.

7.4.3.4 Análisis estequiométrico de la polimerización

En las polimerizaciones vivas (procesos iónicos), las macromoléculas producidas pueden diseñarse con excelente precisión, estimando el valor de M_n con una relación estequiométrica entre la concentración molar inicial del monómero y el iniciador, y sus desviaciones con los datos experimentales son atribuibles a impurezas, reacciones secundarias, etc. Usando esta relación en CCPT se puede calcular un valor teórico de M_n , denominado $M_{n, Theo}$ (Ecuación 118). Sin embargo,

es bien sabido que la relación entre las medidas experimentales de M_n y $M_{n\ Theo}$ calcula el número de cadenas de polímero producidas por átomo de Nd (neodimio), el N_p (Ecuación 119). Según Georges *et al.* [44] la polimerización de β -mirceno vía CCTP utilizando $Cp^*La(BH_4)_2(THF)_2$ combinado con alquilos de magnesio y aluminio da como resultado un amplio rango de valores de N_p de 2.6 a 10.7, dependiendo de la relación molar del reactivo utilizado. En este trabajo se grafica la evolución de N_p frente al tiempo para todos los casos, Figuras 68, 69, 73, 74 y 75 incisos f, y las predicciones concuerdan con los valores experimentales. Durante las primeras etapas de la polimerización se obtienen valores bajos de N_p debido a que la $[Nd]$ es mayor que el número de cadenas generadas. El número total de cadenas poliméricas se incrementa hasta alcanzar el equilibrio del proceso en la última etapa, en la que N_p mantiene un valor constante para cada experimento.

Los valores promedio de N_p (en el tiempo), sus desviaciones estándar para los datos experimentales y la solución matemática frente a la temperatura se muestran en la Figura 78 a) para la serie de Exp. 1-3. Mientras que N_p aumenta linealmente con la temperatura para la serie de predicción, mostrando un buen ajuste del modelo a baja temperatura, para la temperatura más alta (70°C) hay una clara diferencia entre los datos experimentales y los predichos. Por tanto, se observa una relación no lineal de N_p frente a la temperatura en todo el intervalo aquí analizado. Además, el aumento de la relación $[M]_0/[Nd]_0$ de 533 a 885 no muestra una tendencia clara, Figura 78 b). Para la serie de Exp. 3-5, se obtiene una relación estequiométrica de aproximadamente uno, análoga a la polimerización viva. Bajo esas condiciones, se espera la formación de una sola cadena en el complejo catalítico y se pueden generar propiedades moleculares prediseñadas. Sin embargo, para las relaciones molares utilizadas en el Exp. 4 y 5, se incrementa el valor de N_p , dando lugar a una mejora en la eficiencia del catalizador, tal y como afirman Fan *et al.* [43].

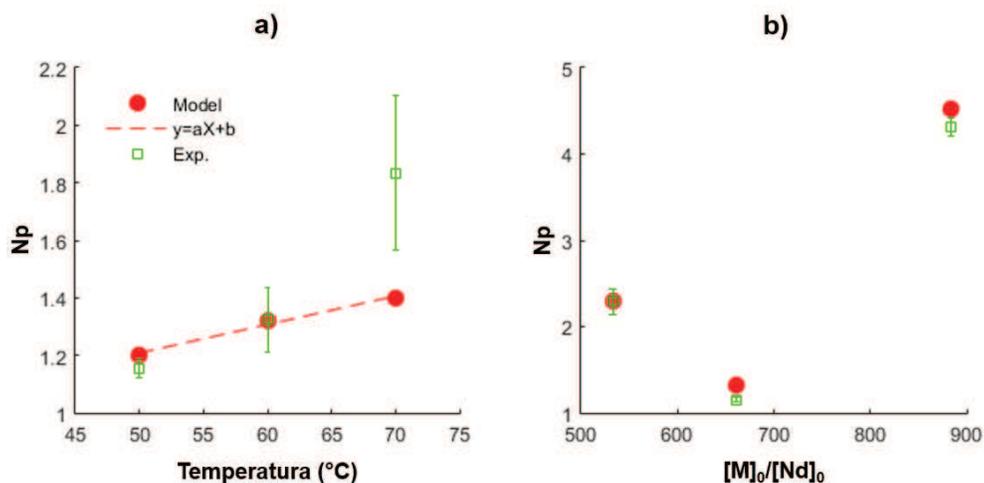


Figura 78. Gráficos del número de cadenas poliméricas producidas por átomo de neodimio, N_p . (a) Efecto de la temperatura, Exp. 1-3, $[M]_0/[Nd]_0 = 660$. (b) Efecto de la relación $[M]_0/[Nd]_0$, Exp. 2, 4 y 5 a 60°C.

7.4.4. Efecto de los pasos de reacción

En los puntos siguientes se describe el efecto que tienen las reacciones iniciación, propagación, transferencia irreversible al cocatalizador, transferencia reversible y la desactivación de las especies del tipo II sobre la polimerización CCTP del β -mirceno, para lo cual se variaron los valores de las constantes cinéticas de las especies del tipo II, utilizando como ejemplos las reacciones Exp. 1 y en Exp. 5. Se evaluó el efecto de las reacciones de las especies del tipo II porque en esta especie se consideró la presencia de la reacción de transferencia reversible, además que esta es la especie predominante la mayor parte del tiempo del proceso de polimerización.

7.4.4.1. Efecto de la velocidad de iniciación

Los efectos de la iniciación de la especie del tipo II sobre la cinética de polimerización global de la reacción Exp. 1 y los pesos moleculares de los polímeros producidos se muestran en la *Figura 79*; *a)* la evolución temporal de la conversión comparada con los datos experimentales del Exp. 1, *b)* la evolución de pesos moleculares promedio frente a la conversión comparada con los datos del Exp. 1, *c)* M_n frente a la conversión, *d)* M_w frente a la conversión, y *e)* la dispersidad frente a la conversión. Para la simulación se utilizaron valores de constante de iniciación, $k_{in,II}$, de 2×10^{-3} , de 4×10^{-3} y 2×10^{-2} ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$), manteniendo constantes todas las demás constantes cinéticas.

Como se indica la *Figura 79 a)*, diferentes velocidades de iniciación producen diferentes velocidades de polimerización; a mayor valor de $k_{in,II}$, la conversión crece a mayor velocidad, esto se debe a dos causas: 1) al iniciarse más rápido la polimerización, más rápidamente existen cadenas poliméricas propagantes y 2) al aumentar la velocidad de iniciación, la desactivación es relativamente más pequeña, por lo que menos centros activos llegan a desactivarse, generando así una mayor cantidad de cadenas poliméricas propagantes.

En la *Figura 79 b)* se muestra la evolución de pesos moleculares promedio M_n y M_w frente a la conversión, y en la figura *c)* se muestra por separado la evolución de M_n y en *d)* la del M_w . En estas figuras se observa que con el mayor valor de $k_{in,II}$ (modelo 3 [$2 \times 10^{-2} L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$]) se obtienen los menores M_n y M_w ; esto debido a que al existir más centros activos que inician (y en consecuencia más cadenas poliméricas) mientras se mantiene la misma cantidad de monómero inicial, el peso molecular debe disminuir. También una iniciación más rápida permite que las cadenas poliméricas crezcan más homogéneamente por lo que los valores M_n y M_w tienen una menor dispersión a mayores valores de $k_{in,II}$. En la figura *e)* se muestra la evolución de la dispersidad frente a la conversión.

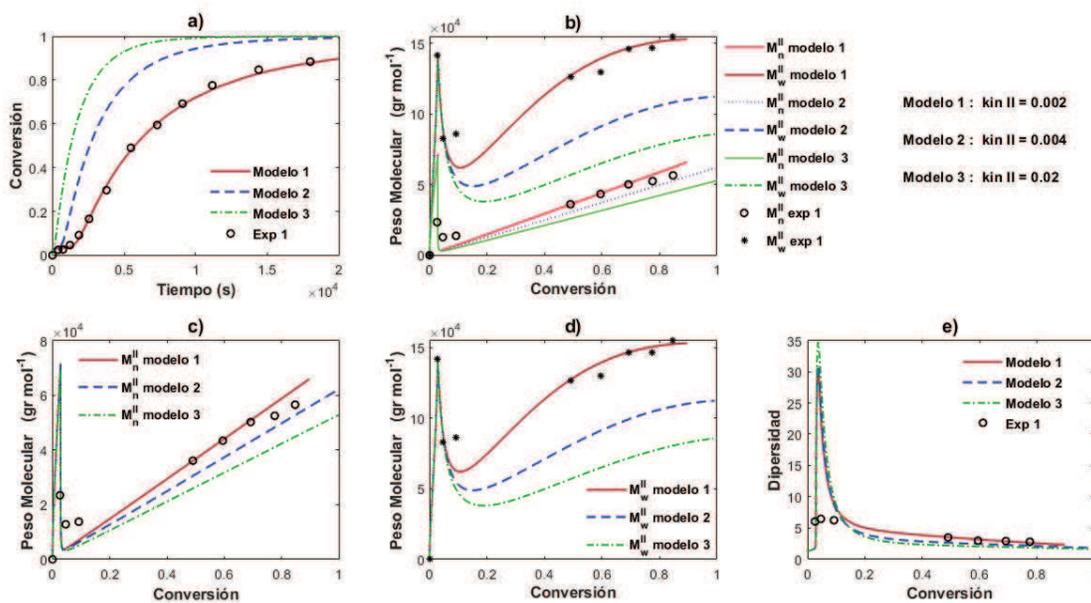


Figura 79. Efectos en la velocidad de iniciación de la especie del tipo II en la polimerización del β -mirceno. Para la simulación se utilizaron valores de $k_{in,II}$ de 2×10^{-3} (modelo 1, línea continua), de 4×10^{-3} (modelo 2, línea discontinua) y $2 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (modelo 3, línea de puntos y guiones). Los círculos vacíos (o) y los asteriscos (*) representan los datos experimentales obtenidos de la reacción Exp. 1.

7.4.4.2. Efecto de la velocidad de Propagación

Los efectos de la propagación de la especie del tipo II sobre la cinética de polimerización global de la reacción Exp. 1 y los pesos moleculares de los polímeros producidos se muestran en la Figura 80. En la simulación se utilizaron valores de $k_{p,II}$ de 0.75, de 0.5 y 1.5 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), manteniendo constantes todas las demás constantes cinéticas.

En la Figura 80 a) se muestra la evolución de la conversión frente al tiempo del Exp.1. En esta gráfica se puede observar que a mayor valor de $k_{p,II}$ se produce la mayor velocidad de polimerización (en el modelo 3 [$1.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] que la conversión aumenta más rápido y en el modelo 2 [$0.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] aumenta más lento), porque la velocidad de propagación es mayor.

En la Figura 80 b) se muestra la evolución de pesos moleculares promedio M_n y M_w frente al tiempo, y en la Figura 80 c) se muestra por separado la evolución de M_n y en d) la del M_w . En estas figuras se observa que a mayor valor de $k_{p,II}$ se obtienen mayores valores de M_w (en el modelo 3, línea azul, se obtienen los mayores M_w y en el modelo 2, línea verde, se obtienen los menores M_w), sin embargo el M_n no es afectado de manera visible; la variación de la evolución de M_n observada de en b) se debe a que la evolución de la conversión es afectada por $k_{p,II}$, por lo que

evolución de M_n frente al tiempo varía, pero frente a la conversión no varía. Esto se debe porque la cantidad de cadenas poliméricas permanece prácticamente constante.

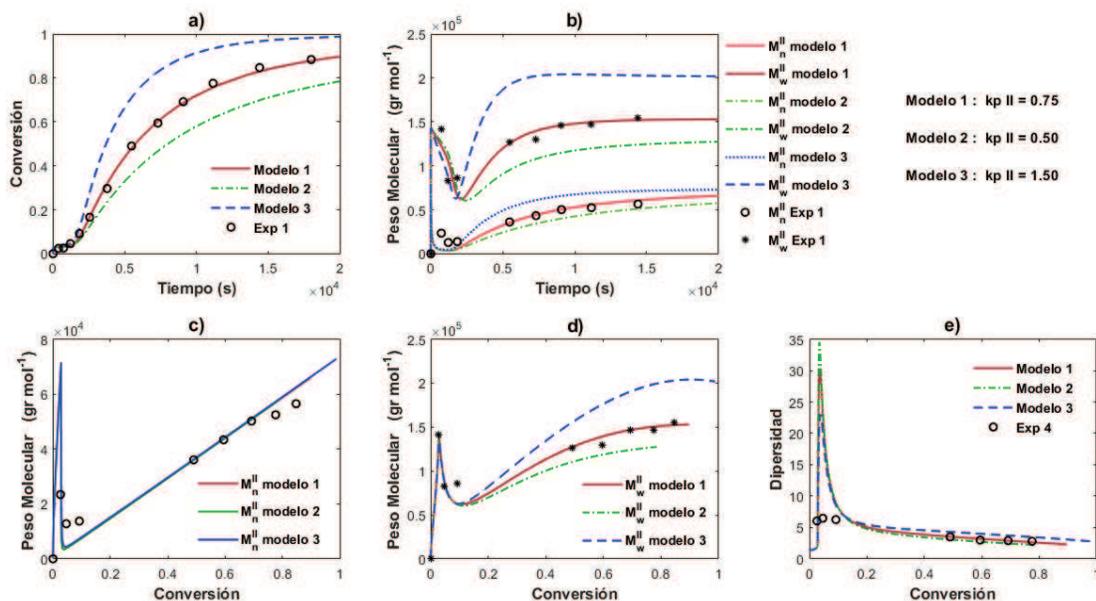
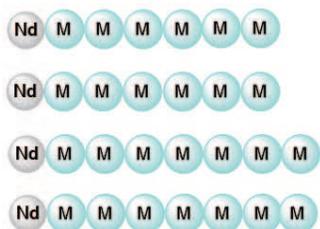


Figura 80. Efectos en la velocidad de propagación de la especie del tipo II en la polimerización del β -mirceno. En la simulación se utilizaron valores de $k_{p,II}$ de 0.75 (modelo 1, línea punteada), de 0.5 (modelo 2, línea de puntos y guiones) y 1.5 $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ (modelo 3, línea discontinua). Los círculos vacíos (o) y los asteriscos (*) representan los datos experimentales obtenidos de la reacción Exp. 1.

Por su parte la variación de $k_{in,II}$ afecta el M_n , mientras la variación de $k_{p,II}$ no lo afecta, M_n porque la reacción de iniciación compite con la reacción de desactivación de centros activos; si aumenta el valor de la constante de iniciación mientras se mantienen constantes las demás constantes cinéticas, la velocidad de la reacción de iniciación aumenta mientras la velocidad de desactivación permanece constante, por lo que un mayor número de centros activos pueden iniciar, generando un mayor número de cadenas poliméricas mientras la cantidad de monómero permanece constante, dando como resultado un menor M_n , y viceversa, con una constante de iniciación menor hay menos centros activos que pueden iniciar, generando un mayor M_n . En la Figura 81 se ejemplifica cómo, mientras el número de cadenas poliméricas y la cantidad de unidades monoméricas permanezca constante, la forma en que se desarrolle la polimerización cambiara el M_w pero no afectara el M_n .



$$N_6 = 2 \quad ; \quad M_6 = 610$$

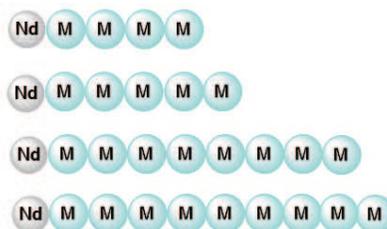
$$N_7 = 2 \quad ; \quad M_7 = 710$$

$$M_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i}$$

$$M_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i}$$

$$M_n = 660$$

$$M_w = 663.78$$



$$N_5 = 1 \quad ; \quad M_6 = 510$$

$$N_6 = 1 \quad ; \quad M_7 = 610$$

$$N_7 = 1 \quad ; \quad M_8 = 710$$

$$N_8 = 1 \quad ; \quad M_7 = 810$$

$$M_n = 660$$

$$M_w = 678.93$$

Figura 81. Esquemización del efecto de la dispersidad en un mismo número cadenas poliméricas con un mismo número de unidades poliméricas.

La velocidad de la reacción de propagación no afecta el M_n porque esta reacción compite con la reacción de desactivación de cadenas poliméricas, y esta desactivación es muy pequeña, además la propagación de manera global es una reacción lenta porque requiere de un proceso secuencial, por lo que para notarse el efecto de la desactivación la $k_{p,II}$ debe aumentar o disminuir enormemente. Por lo anterior, aunque varíe la $k_{p,II}$ el número de cadenas poliméricas permanece prácticamente constante (en este caso que la desactivación es relativamente pequeña).

7.4.4.3. Efecto de la Desactivación de centros activos

Para realizar las simulaciones que se plasman en la *Figura 82* se utilizaron valores de $k_{da1,II}$ de 7×10^{-4} , de 0 y $9 \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$, manteniendo constantes todas las demás constantes cinéticas.

En la *Figura 82 a)* se muestra la evolución de la conversión frente al tiempo para el Exp.1; en esta gráfica se puede apreciar que a mayor valor de $k_{da1,II}$, se produce una menor velocidad de polimerización para Exp. 1 (el modelo 3 es el más lento [$k_{da1,II} = 09 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$], el modelo 1 [$k_{da1,II} = 07 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$] está en medio, y el modelo 2 [$k_{da1,II} = 0 \text{ s}^{-1}$] es el más rápido), porque al aumentar la desactivación, existen un menor número de centros activos que inician, y en consecuencia menos cadenas propagándose.

En la *Figura 82 b)* se muestra la evolución de pesos moleculares promedio M_n y M_w frente a la conversión en Exp. 1, y en la *Figura 82 c)* se muestra por separado la evolución de M_n y en *d)* la del M_w . En estas figuras se observa que con el mayor valor de $k_{da1,II}$ (modelo 3, líneas amarillas) se obtienen los mayores M_n y M_w ; esto se debe a que al existir menos centros activos que inician mientras se mantiene la misma cantidad de monómero inicial, habrá menos cadenas poliméricas, pero con mayor peso molecular que con valores menores de $k_{da1,II}$. En contraparte, con valores menores de $k_{da1,II}$, a parte de valores menores de M_n y M_w , se tendrá una dispersidad menor como se observa en la *Figura 82 e)*.

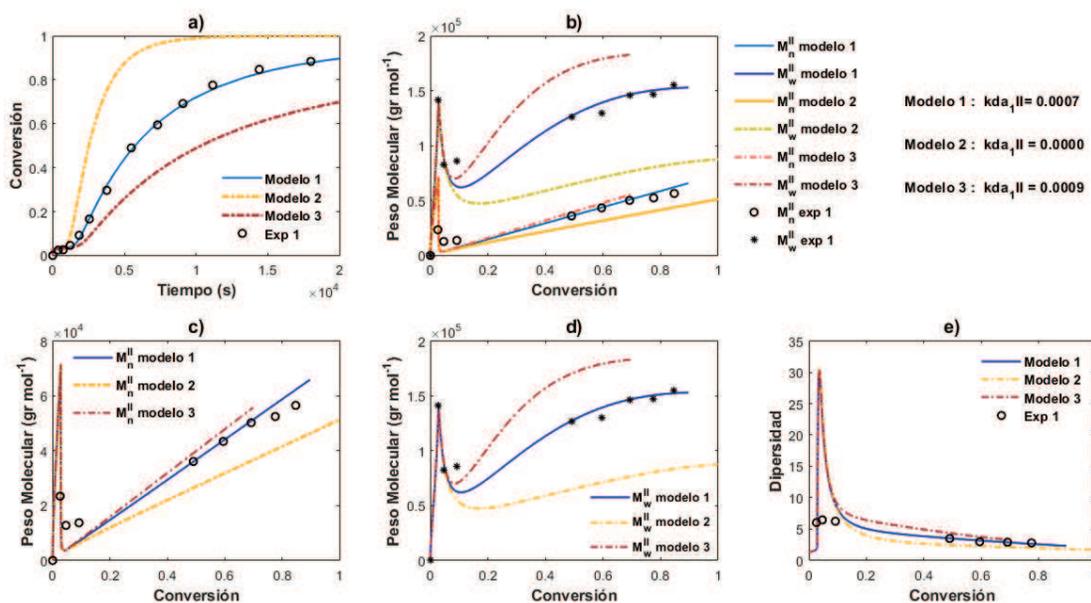


Figura 82. Efectos en la velocidad de propagación de la especie del tipo II en la polimerización del β -mirceno. Para la simulación se utilizaron valores de $k_{da1,II}$ de 7×10^{-4} (modelo 1), de 0 (modelo 2) y $9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (modelo 3). Los círculos vacíos (o) y los asteriscos (*) representan los datos experimentales obtenidos de la reacción Exp. 1.

7.4.4.4. Efecto de la Transferencia Irreversible

Para realizar las simulaciones que se plasman en la *Figura 83* se utilizaron valores de $k_{trc,II}$ de 200, de 20 y 2000 ($L \cdot mol^{-1} s^{-1}$), manteniendo constantes todas las demás constantes cinéticas. Se utilizó una $k_{trc,II}$ de 200 para describir mediante simulaciones el comportamiento obtenido experimentalmente de Exp. 1.

En la *Figura 83 a)* se muestra la evolución de la conversión frente al tiempo para el Exp.1; en esta gráfica se puede apreciar que estos diferentes valores de $k_{trc,II}$ generaron curvas similares de conversión frente al tiempo, aunque la simulación con un valor de $k_{trc,II}$ de 20 difiere un poco, especialmente en bajas conversiones.

En la *Figura 83 b)* se muestra la evolución de pesos moleculares promedio M_n y M_w frente a la conversión para Exp. 1; la simulación con un valor de $k_{trc,II}$ de 20 generó valores de M_w menores. El valor de 200 para $k_{trc,II}$ se utilizó para describir mediante simulación el comportamiento de los datos experimentales de Exp. 1; sin embargo, se puede observar que se si utilizan valores mayores a 200, no se tendrá un cambio en el comportamiento de las simulaciones generadas. Por el otro lado, si se utilizan valores de $k_{trc,II}$ menores a 200 si se tiene impacto en los datos y curvas generadas en las simulaciones, y no coinciden con los datos experimentales. Todo lo anterior indica que la reacción de transferencia reversible es una reacción muy rápida, por lo cual termina a bajas conversiones.

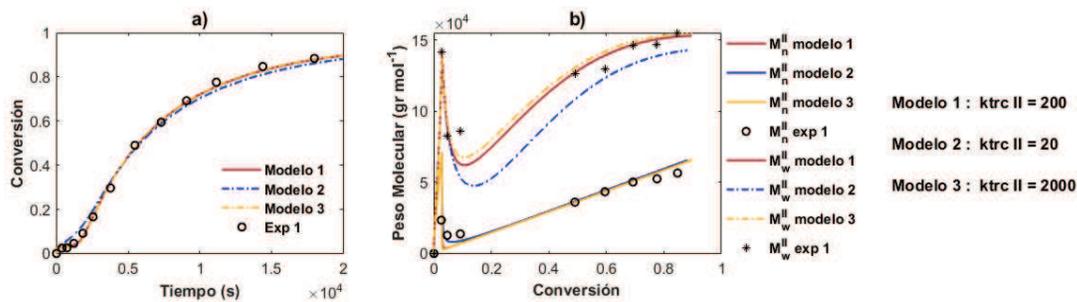


Figura 83. Efectos en la velocidad de propagación de la especie del tipo II en la polimerización del β -mirceno. Para la simulación se utilizaron valores del $k_{trc,II}$ de 200 (modelo 1), de 20 (modelo 2) y 2000 $L \cdot mol^{-1} s^{-1}$ (modelo 3).

Debido a que se obtuvieron comportamientos similares en las simulaciones donde se utilizó una $k_{trc,II}$ de 200 $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ y una $k_{trc,II}$ de 2000 $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, se generaron nuevas simulaciones con valores para $k_{trc,II}$ de 200, y 0 $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, manteniendo constantes todas las demás constantes cinéticas. Con estas nuevas $k_{trc,II}$ se generaron las simulaciones de la cinética de polimerización que se muestran en la *Figura 84* ; a) la evolución temporal de la conversión comparada con los datos experimentales del Exp. 1, b) la evolución de pesos moleculares promedio frente a la conversión

comparada con los datos del Exp. 1, c) M_n frente a la conversión, d) M_w frente a la conversión, y e) la dispersidad frente a la conversión del Exp. 1.

En la *Figura 84 a)* se muestra la evolución de la conversión frente al tiempo para el Exp.1; en esta gráfica se puede apreciar que estos valores de $k_{trc,II}$ generaron diferentes curvas. Por ejemplo, cuando se utilizó para la simulación un valor de $0.2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ para $k_{trc,II}$, la conversión fue más rápida desde el inicio hasta el final y se llegó a una conversión final mayor. Con la $k_{trc,II}$ igual a $2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ el avance de la conversión fue más rápida al inicio, pero posteriormente disminuyó conforme aumentaba la conversión. Esto se debe a que existe una mayor competencia entre las reacciones de propagación y de transferencia al cocatalizador a bajos valores de $k_{trc,II}$, y cuando la reacción de transferencia es mayor a la de propagación, la conversión avanza con mayor lentitud al inicio, pero por otra parte, la reacción de transferencia agota el cocatalizador a conversiones más bajas, por lo que posteriormente las cadenas se propagan sin tener una reacción de transferencia con la cual competir; por esto es más lento el avance de reacción a bajas conversiones al utilizar $k_{trc,II}$ igual a $200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ que al utilizar $k_{trc,II}$ igual a $2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, pero después de pasar las bajas conversiones, la simulación con $k_{trc,II}$ igual a $200 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ avanza más rápido que la $k_{trc,II}$ igual a 2, porque ya no hay reacción de transferencia que compita con la propagación. La reacción con $k_{trc,II}$ igual a $0.2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ es la más rápida desde bajas hasta altas conversiones, debido a que en este caso la reacción de transferencia es muy lenta para competir con la reacción de propagación.

Cabe mencionar que cuando la reacción de transferencia es mucho más rápida, se generan los centros activos resultantes de la transferencia al cocatalizador a muy bajas conversiones por lo que existen un mayor número de cadenas propagantes desde el inicio. Por ello, se obtienen M_n menores con la $k_{trc,II}$ más alta (*Figura 84 b y c*) pero M_w mayores (*Figura 84 b y d*), ya que la reacción de transferencia rápida ocasiona que existan muchas diferencias en los tamaños de cadena desde conversiones tempranas, generando cadenas muy grandes que favorecen un M_w mayor y a una dispersidad mayor como se observa en la *Figura 84 e*).

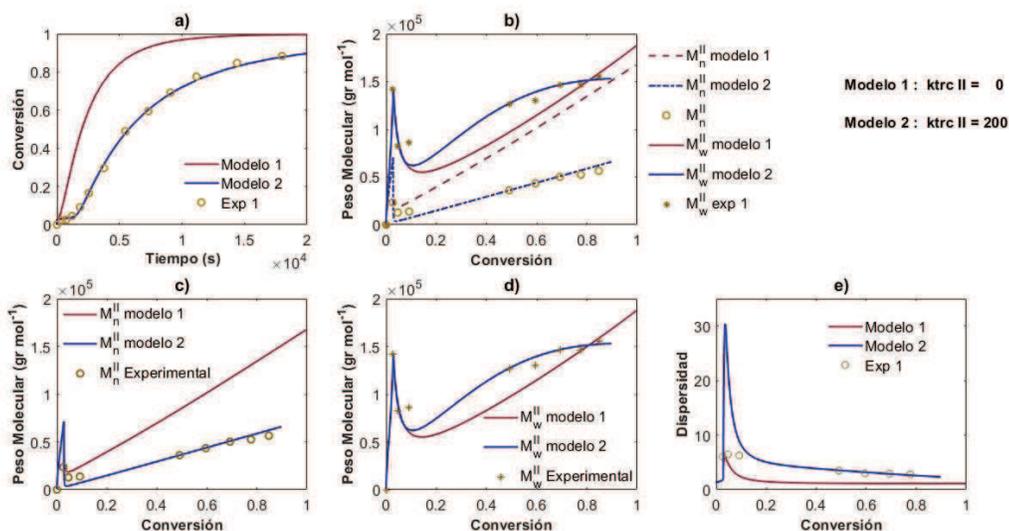


Figura 84. Efectos en la velocidad de transferencia irreversible de la especie del tipo II en la polimerización del β -mirceno. Para la simulación se utilizaron valores de $k_{trc,II}$ de 0 (modelo 1) y de 200 (modelo 2).

7.4.4.5. Transferencia Reversible

La reacción de transferencia reversible propicia que los tamaños de las cadenas poliméricas se homologuen conforme avanza la reacción por el proceso de activación e inactivación. Al final de la polimerización, se generan un número de cadenas poliméricas superior al número de centros activo iniciales (C^{II}_0) debido a la reacción de transferencia irreversible, y la dispersidad disminuye conforme avanza la reacción debido a la presencia de la reacción transferencia reversible. Para realizar las simulaciones que muestran el efecto de la reacción de transferencia reversible entre las especies activas e inactivas sobre la polimerización CCTP del β -mirceno, se utilizaron valores de k_{tr} de 0.44, de 0 y 4.4 ($L \cdot mol^{-1} s^{-1}$), manteniendo constantes todas las demás constantes cinéticas. El valor de k_{tr} que describe el comportamiento obtenido experimentalmente de Exp. 1 es de 0.44 $L \cdot mol^{-1} s^{-1}$.

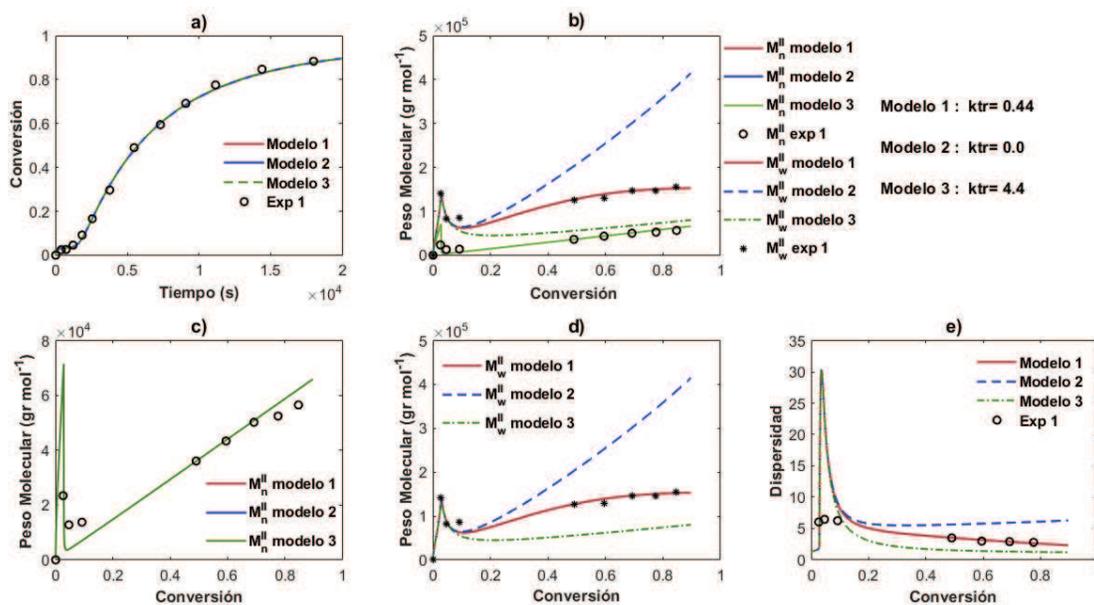


Figura 85. Efectos en la velocidad de propagación de la especie del tipo II en la polimerización del β -mirceno. Para la simulación se utilizaron valores de k_{tr} de $0.44 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (modelo 1), de 0 (modelo 2) y $4.4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (modelo 3).

En la Figura 85 a) se puede observar que en las simulaciones la reacción de transferencia reversible no afecta la evolución temporal de la conversión, y en la Figura 85 b) y c) se observa que la velocidad de transferencia reversible no afecta el M_n , porque el número de cadenas poliméricas permanece igual con o sin la reacción de transferencia (todas las líneas de M_n generadas por los tres valores de k_{tr} en el modelo quedan traslapadas); en contraparte, los valores de M_w son afectados por la velocidad de la reacción de transferencia reversible. En la Figura 85 b) y d) se puede ver que se obtienen los menores valores de M_w cuando la k_{tr} es mayor (modelo 3, línea de guiones y puntos en amarillo) y se obtienen los mayores M_w cuando la k_{tr} es igual a 0 (modelo 1, línea discontinua en azul). Respecto a la dispersidad, en la Figura 85 e) se muestra que a mayor k_{tr} , la dispersidad es menor (dispersidad final aproximada a 1.2), y cuando k_{tr} es igual a 0, la dispersidad aumenta significativamente (dispersidad final aproximada a 6).

En base a la simulación de la Figura 85, se puede concluir que si $k_{tr} > k_{p,II}$ se homologan las longitudes de cadenas, debido a que en ese caso las cadenas solo pueden propagarse incorporando una unidad monomérica antes de transferirse.

7.4.4.6. Desactivación del polímero

Para las simulaciones que se plasman en la *Figura 86* se utilizaron valores de $k_{da2,II}$ de $4.60 \times 10^{-5} \text{ (s}^{-1}\text{)}$, de 1.84×10^{-4} y $0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$, manteniendo constantes todas las demás constantes cinéticas.

En la *Figura 86 a)* se muestra la evolución de la conversión frente al tiempo para el Exp.1; en esta gráfica se puede apreciar que a mayor valor de $k_{da2,II}$ (se produce una menor velocidad de polimerización para Exp. 1, en la simulación con $k_{da2,II} = 1.84 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ [línea azul] la conversión es menor que la simulación 0 s^{-1} [línea amarilla]) porque al aumentar la desactivación, existen un menor número de cadenas (activas) propagándose y aumenta el número de cadenas muertas.

En la *Figura 86 b)* se muestra la evolución de pesos moleculares promedio M_n y M_w frente a la conversión en Exp. 1, y en la figura *c)* se muestra por separado la evolución de M_n y en *d)* la del M_w . En estas figuras se observa que con el valor menor para $k_{da2,II}$ se obtienen los mayores M_w , pero el M_n permanece igual porque el número de cadenas poliméricas totales (propagantes, durmientes y muertas) permanece constante. En la figura *e)* se muestra la gráfica de la dispersidad, y se observa que en estas condiciones cinéticas no se aprecia notablemente el efecto sobre las dispersidades obtenidas.

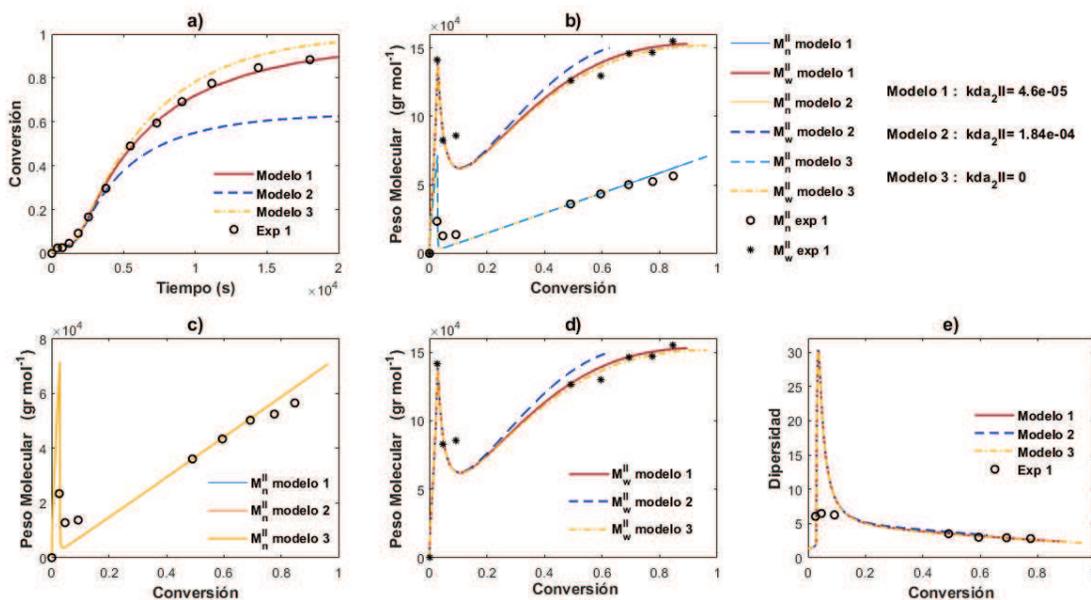


Figura 86. Efectos en la velocidad de propagación de la especie del tipo II en la polimerización del β -mirceno. Para la simulación se utilizaron valores de $k_{da2,II}$ $4.60 \times 10^{-5} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ para el modelo 1, de 1.84×10^{-4} para modelo 2 y $0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ para modelo 3.

7.5 Reocinética de Mirceno

Se empleo el modelo reocinético descrito por la Ecuación 39 ($\eta_0 = K_1 M_w^a X^b$) para relacionar la viscosidad η_0 que tiene el sistema en proceso de polimerización con el peso molecular M_w y la conversión del monómero X . Para calcular los parámetros b , K_1 y a de dicho modelo, se utilizaron los procedimientos descritos en las secciones 6.5.2.1 y 6.5.2.2. Primero se mostrarán los resultados utilizando una regresión múltiple (método descrito en 6.5.2.2) en 7.5.1 y después se mostrarán los resultados asumiendo un valor de a y utilizando una regresión lineal simple (método descrito en 6.5.2.1) en 7.5.2.

7.5.1 Determinación de las constantes K_1 , a , y b mediante una regresión lineal múltiple.

En la sección 6.5.2.2 se describió como determinar las constantes K_1 , a , y b mediante una regresión lineal múltiple aplicada a los logaritmos de los valores experimentales de M_w , X y η_0 . Para linealizar la Ecuación 39 ($\eta_0 = K_1 M_w^a X^b$), se aplican logaritmos a los valores de M_w , X y η_0 de cada punto de muestreo i , generando ecuaciones lineales de la forma (Ecuación 158, igual a la Ecuación 128):

$$\log(\eta_0) = \log(K_1) + a \cdot \log(M_w) + b \cdot \log(X) \tag{158}$$

En cuanto a los datos experimentales para el análisis reocinético, se utilizaron los datos experimentales de M_w , X y η_0 obtenidos del Exp. 5 (Ver Tabla 9). Las viscosidades η_0 se determinaron en reómetro con configuración de cilindros concéntricos, a una temperatura de 25°C. Se consideró que las η_0 medidas a 25°C se pueden relacionar con el proceso de polimerización, por lo que los parámetros K_1 , a , y b del modelo reocinético se calcularon utilizando la viscosidad η_0 experimental a 25°C, junto con los valores de M_w y X obtenidos durante la polimerización a 60°C.

Tabla 9. Valores de viscosidad η_0 a su correspondiente conversión X .

X	η_0 (Pa · s)	X	η_0 (Pa · s)
0.050	0.0015	0.658	0.0102
0.207	0.0024	0.858	0.0175
0.335	0.0035	0.946	0.0214
0.482	0.0058	0.983	0.0222

El sistema de ecuaciones lineales generado por aplicar logaritmos a los valores experimentales de M_w , X y η_0 se resolvió mediante un algoritmo en Matlab®, proporcionando los valores de K_1 , a , y b :

$$K_1 = 5.7906 \times 10^{-10} \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1} \tag{158.1}$$

$$a = 1.656 \tag{158.2}$$

$$b = 0.747 \tag{158.3}$$

En la *Figura 87 a)* se muestra una representación 3D de los logaritmos de los valores (experimentales) de M_w , X y η_0 y el plano de la regresión, definido por la *Ecuación 158*. En la *Figura 87 b)* se muestra una representación 3D de los valores de M_w , X y η_0 y la curva de regresión, definida por $\eta_0 = K_1 M_w^a X^b$. En la *Tabla 10* se presentan los valores obtenidos de los parámetros K_1 , a , y b , mediante la regresión lineal múltiple, así como valores de R^2 y la raíz del error cuadrático medio (*RMSE*) para la predicción de η_0 mediante el modelo $\eta_0 = K_1 M_w^a X^b$.

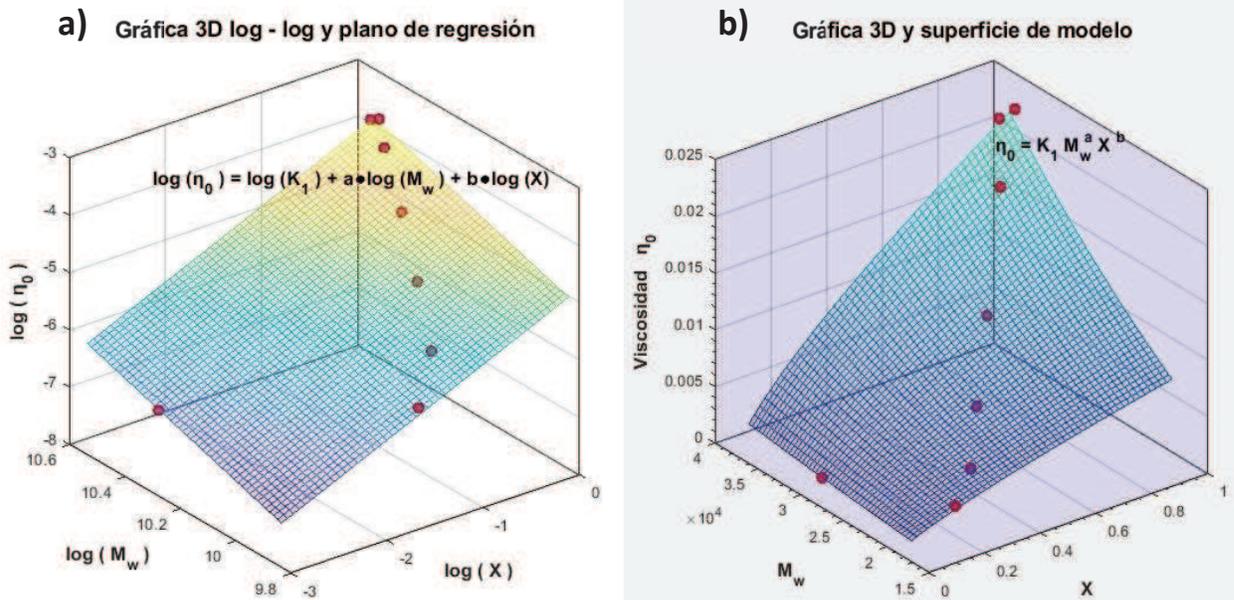


Figura 87. a) Plano de regresión de la ecuación linealizada del modelo reocinético y los logaritmos de los valores de datos experimentales, y b) Superficie del modelo reocinético y valores de datos experimentales.

Tabla 10. Resultados de la regresión lineal múltiple.

a	1.656
b	0.747
K_1 (Pa · s · g ⁻¹)	5.7906×10^{-10}
$R^2_{[\eta_0]}$	0.988
$RMSE_{[\eta_0]}$ (Pa · s · g ⁻¹)	0.0010

7.5.2 Determinación de las constantes K_1 y b asumiendo un valor de a .

En la Sección 6.5.2.1 se explicó cómo determinar las constantes mediante un enfoque de prueba y error, asumiendo valores de a para realizar regresiones lineales simples (utilizando la Ecuación 160, que es igual a la Ecuación 127 de la Sección 6.5.2.1), y evaluando cuáles valores de K_1 , a y b describen mejor los datos experimentales.

$$\log \left(\frac{\eta_0}{M_w^a} \right) = \log K_1 + b \cdot \log (X) \tag{160}$$

Como se mencionó en la Sección 7.5.1, se utilizaron los datos experimentales de M_w , X y η_0 obtenidos en el experimento 5 para calcular los parámetros. Se realizó regresión lineal al gráfico de $\log (\eta_0/M_w^a)$ frente al $\log (X)$, asumiendo, inicialmente, un valor de $a=1$ (Ver Figura 88 a). A partir del valor de la intercepción con el eje y ($\log K_1$) se obtiene el valor de K_1 y el valor de la pendiente es el valor de b . Los valores de a , b , y K_1 se sustituyen en el modelo reocinético $\eta_0 = K_1 M_w^a X^b$. Se simuló el modelo reocinético, utilizando el modelo que se estableció para la cinética de la polimerización (Capítulo 6), para obtener la viscosidad η_0 a partir de parámetros cinéticos ($k_{in,I}$, $k_{p,I}$, $k_{trc,I}$, $k_{in,II}$, etc.), las concentraciones iniciales de los reactivos (monómero, catalizador, etc.) y el tiempo de polimerización. Los valores obtenidos mediante la simulación se compararon con los valores obtenidos experimentalmente.

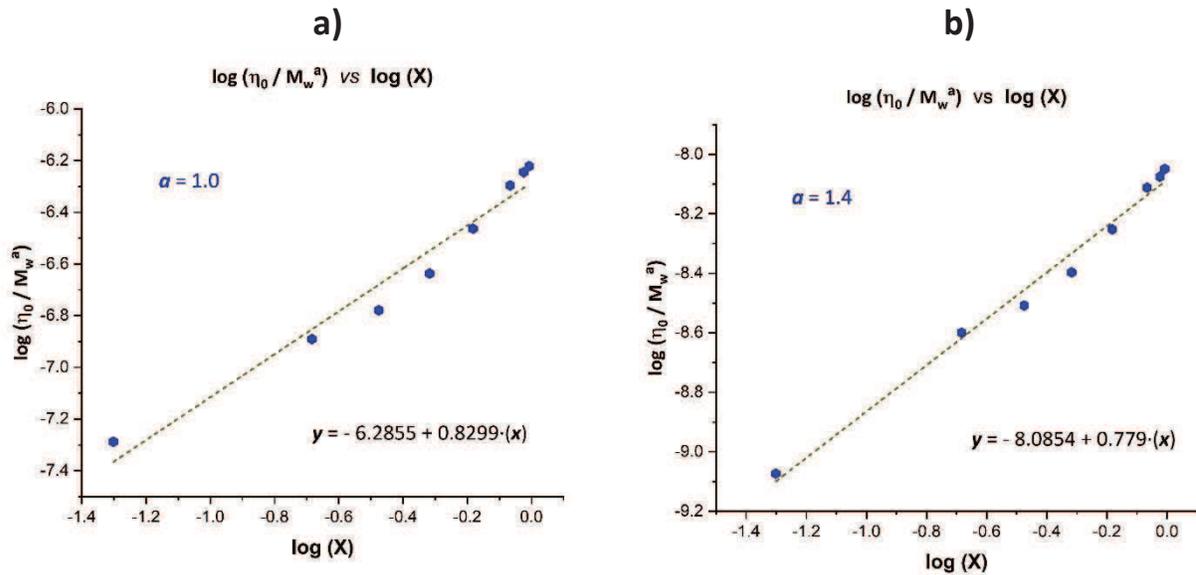


Figura 88. $\log(\eta_0/M_w^a)$ frente a $\log(X)$ de Exp. 5 : a) asumiendo valor de $a = 1.0$, y b) asumiendo valor de $a = 1.4$.

Se asumieron valores de a desde 1 hasta 1.7, incrementando en 0.1 cada vez (En la Figura 88 b se observa la regresión cuando un valor de $a=1.4$), y se siguió el procedimiento antes descrito, es decir, para cada valor a asumido de se calculo de b , y K_1 , y con esos valores se simuló el modelo reocinético, y se obtuvieron mediante la simulación valores de η_0 y se compararon con los datos experimentales η_0 . También se asumió un valor de a de 3.4 y valores cercanos a este, pero el ajuste fue mejor en valores en el rango de 1 a 1.7. El modelo $\eta_0 = K_1 M_w^a X^b$ empezó a tener un buen ajuste con los datos experimentales cuando se calcularon b y K_1 con $a=1.4$, obteniendo el máximo ajuste cuando se utilizó un valor de $a=1.6$.

En la Figura 89 se muestra la simulación de la viscosidad η_0 frente al tiempo (Figura 89a) y frente a la conversión (89b), al utilizar en el modelo reocinético los parámetros b y K_1 calculados al asumir un valor de $a=1.0$. La viscosidad η_0 predicha por la simulación se compara con la viscosidad medida experimentalmente. En esta Figura, la viscosidad η_0 predicha mediante la simulación del modelo reocinético se representa con una línea continua, mientras que la viscosidad η_0 experimental se indica círculos rojos. En la Figura 90 se muestra la simulación de la viscosidad η_0 frente al tiempo (Figura 90a) y frente a la conversión (Figura 90b), comparada con los datos experimentales, al asumir un valor de $a=1.4$. En la Figura 91 se muestra la simulación de la viscosidad η_0 frente al tiempo (Figura 91a) y frente a la conversión (Figura 91b), comparada con los datos experimentales, al asumir un valor de $a=1.6$. De los tres valores de a , el valor de $a=1.6$ fue el que generó una mejor la coincidencia de la regresión lineal de $\log(\eta_0/M_w^a)$ frente a

$\log (X \cdot f_{Mon})$ con los logaritmos valores experimentales, y el que, evidentemente, ajustó mejor la simulación del modelo reocinético con los datos experimentales.

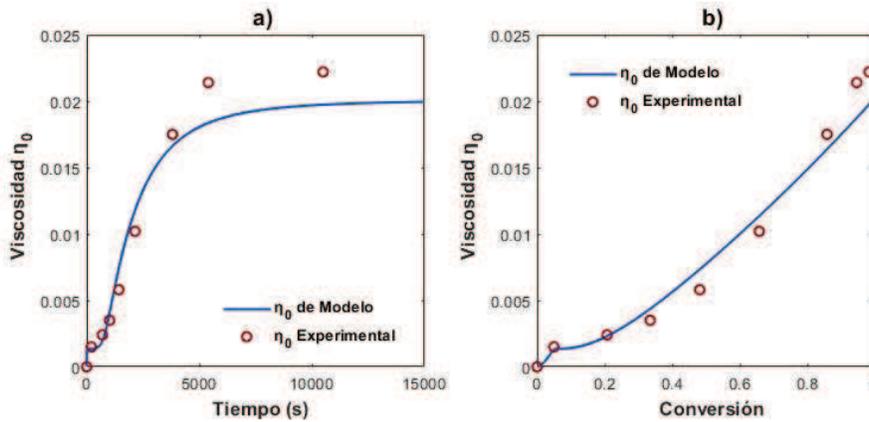


Figura 89. Simulación con el modelo reocinético utilizando un valor de $a = 1.0$

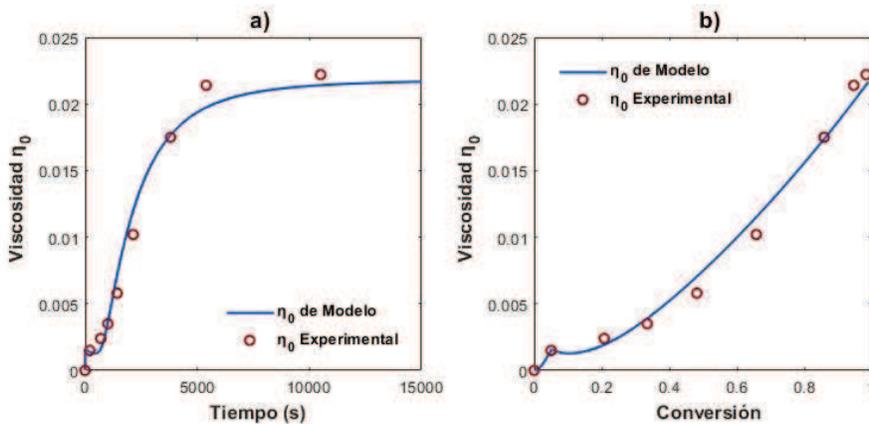


Figura 90. Simulación con el modelo reocinético utilizando un valor de $a = 1.4$

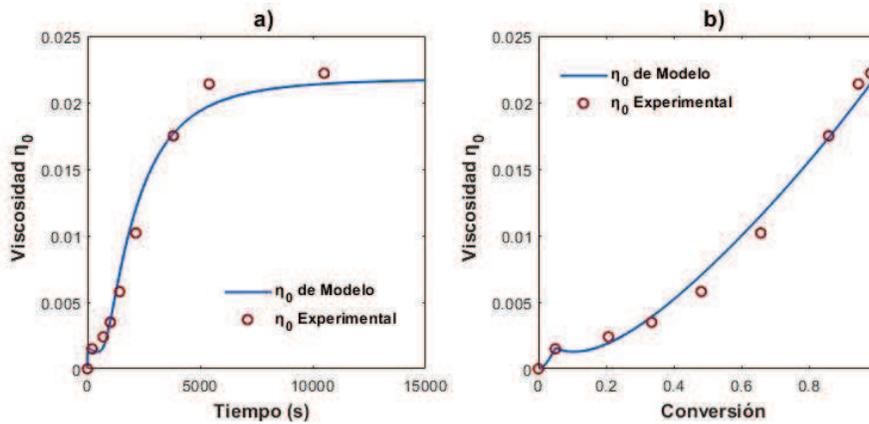


Figura 91. Simulación con el modelo reocinético utilizando un valor de $a = 1.6$

El mejor ajuste se obtenía al asumir un $a=1.6$ (Ver Tabla 11), muy cercano al valor obtenido mediante la regresión lineal múltiple ($a=1.656$). La Tabla 11 Muestra los valores de R^2 y la raíz del error cuadrático medio ($RMSE$) para las simulaciones al utilizar los distintos parámetros (K_1 , a y b) calculados a partir de la regresión lineal simple (asumiendo un valor de a). Los parámetros del modelo reocinético, K_1 , a y b , se obtuvieron por regresión lineal múltiple y por regresión lineal simple (donde se asume un valor del parámetro a y se usa prueba y error), para añadir una capa de seguridad en el cálculo de los datos, aunque esto no elimina la necesidad de considerar otros aspectos como determinar el parámetro a de manera independiente mediante experimentos en los que se mantenga constante la variable conversión X .

Tabla 11. Valores de R^2 y la raíz del error cuadrático medio ($RMSE$) para la predicción de η_0 por el modelo, con los diferentes valores de a .

a	1.0	1.4	1.5	1.6	1.7
b	0.830	0.779	0.767	0.754	0.741
K_1	5.1820×10^{-07}	8.2149×10^{-09}	2.9147×10^{-09}	1.0342×10^{-09}	3.6693×10^{-10}
$R^2_{[\eta_0]}$	0.954	0.982	0.985	0.987	0.986
$RMSE_{[\eta_0]}$	0.0018	0.0011	0.0011	0.0010	0.0011

7.5.3 Discusión del valor obtenido de α . Consideración del rango de transición alrededor de M_c para la determinación precisa de α .

Mediante el modelo reocinético $\eta_0 = K_1 M_w^\alpha X^b$ se puede predecir la viscosidad η_0 del sistema de polimerización, utilizando el peso molecular M_w y conversión X obtenidos a partir de los parámetros cinéticos ($k_{in,I}$, $k_{p,I}$, $k_{trc,I}$, $k_{in,II}$, etc.), las concentraciones iniciales y el tiempo de polimerización. Por otra parte, también se puede calcular M_w a partir de la η_0 experimental y la conversión X experimental mediante el modelo reocinético, si se expresa de la forma:

$$M_w = \sqrt[a]{\frac{\eta_0}{K_1 \cdot X^b}} = \left(\frac{\eta_0}{K_1 \cdot X^b}\right)^{\frac{1}{a}} \tag{161}$$

Los valores de $R^2_{[\eta_0]}$ y $RMSE_{[\eta_0]}$ que se obtienen al predecir la η_0 a partir del modelo reocinético y los valores de $R^2_{[M_w]}$ y $RMSE_{[M_w]}$ que se obtienen al predecir la M_w , cuando se utiliza $\alpha=1.6$ y sus parámetros correspondientes (obtenidos por regresión lineal simple) y cuando utiliza $\alpha=1.656$ y sus parámetros correspondientes (obtenidos por regresión lineal múltiple), se muestran en la Tabla 12. Dado que ambos juegos de parámetros proporcionaron valores muy similares de $R^2_{[\eta_0]}$ y $RMSE_{[\eta_0]}$ y de $R^2_{[M_w]}$ y $RMSE_{[M_w]}$, si se debe elegir un valor de α , se seleccionaría el juego de parámetros de $\alpha=1.656$, ya que ofrece una ligera mejora en las predicciones de M_w , como se observa en los valores de $RMSE_{[M_w]}$ en la Tabla 12. Para utilizar un valor cercacano a $\alpha=1.656$ con menos decimales (o más redondeado) se calcularon los parámetros b y K_1 para un valor de $\alpha=1.65$ (Ver Tabla 12).

Tabla 12. Valores de R^2 y la raíz del error cuadrático medio ($RMSE$) para la predicción de η_0 y M_w por el modelo.

	R. L. Simple	R. L. Multiple	Calculados
α	1.6	1.656	1.65
b	0.754	0.747	0.75
K_1	1.0342×10^{-09}	5.7906×10^{-10}	6.16×10^{-10}
$R^2_{[\eta_0]}$	0.987	0.988	0.988
$RMSE_{[\eta_0]}$	0.0010	0.0010	0.0010
$R^2_{[M_w]}$	0.990	0.992	0.992
$RMSE_{[M_w]}$	1213	1108	1116

Con base en el análisis de los datos experimentales disponibles, el valor del exponente a que presento el mejor ajuste en la relación $\eta_0 = K M_w^a$ fue para el valor de $a=1.65$. Aunque se obtuvo un buen ajuste en el rango de $a = 1.5-1.7$, incluso valores cercanos a $a = 1.4$ presentaron ajustes relativamente aceptables. En cuanto al valor de $a = 1.65$, este es más alto que el esperado para la mayoría de polímeros (en el régimen de $M_w < M_c$), que generalmente se encuentra alrededor de $a \approx 1.2 \pm 0.2$ cuando se utiliza la ecuación $\eta_0 = K M_w^a$ (que contempla los regímenes reológicos por separado). No obstante, los valores de a entre 1.4 y 1.5 describen razonablemente bien los datos experimentales, y se encuentran todavía dentro del rango de valores esperados. El hecho de que el valor de $a=1.65$ ofrezca el mejor ajuste podría deberse a la necesidad de contar con un mayor número de datos experimentales para determinar simultáneamente los parámetros a y b , o también podría estar relacionado con pequeños errores experimentales. Sin embargo, este valor elevado del parámetro a también podría deberse a que, a medida que aumenta el peso molecular M_w de las cadenas, el tamaño de estas se aproxima al umbral en que las cadenas comienzan a enredarse (Peso molecular crítico, M_c). Dado que se trabaja en polimerizaciones solución, difícilmente llegara o se sobrepasará el valor de M_c , no obstante, podría acercarse al valor de M_c . Si se considera todo el rango de M_w dentro del mismo régimen reológico, incluidos los valores más altos de M_w , podría obtenerse un valor del exponente a mayor al valor del régimen monomérico, que generalmente se encuentra alrededor de $a \approx 1.2 \pm 0.2$.

Para esta investigación, se consideró suficiente desarrollar modelos y obtener parámetros que describieran con precisión los datos experimentales, reconociendo las áreas de oportunidad para futuras mejoras. Por este motivo, se acepta el valor calculado de $a \approx 1.65$ para el modelo reocinético. Sin embargo, en la sección 7.5.3.1 se describe el efecto que se puede tener sobre el cálculo del exponente a del modelo reológico $\eta_0 = K M_w^a$ cuando los valores de M_w se acercan al valor de M_c . Además, en la sección 7.5.3.2 se proponen algunas mejoras experimentales a considerar en estudios futuros.

7.5.3.1 Efecto de la transición gradual entre regímenes (antes y después del M_c).

En soluciones a muy bajas concentraciones, difícilmente se alcanzará el valor de M_c , por lo que prácticamente el comportamiento reológico que presentará la solución estará prácticamente en el régimen monomérico ($a \approx 1.2 \pm 0.2$). Ahora, conforme se aumenta la concentración de polímero en una solución, el peso molecular M_w necesario para alcanzar el M_c va disminuyendo, alcanzándose el mínimo M_w necesario para alcanzar el M_c cuando se tiene un polímero fundido. De manera resumida, a alta concentración de polímero en la solución, el valor de M_c se alcanza a un M_w menor que a baja concentración de polímero (Ver Figura 92: Repetición de la Figura 34, sección 2.5: Reocinética).

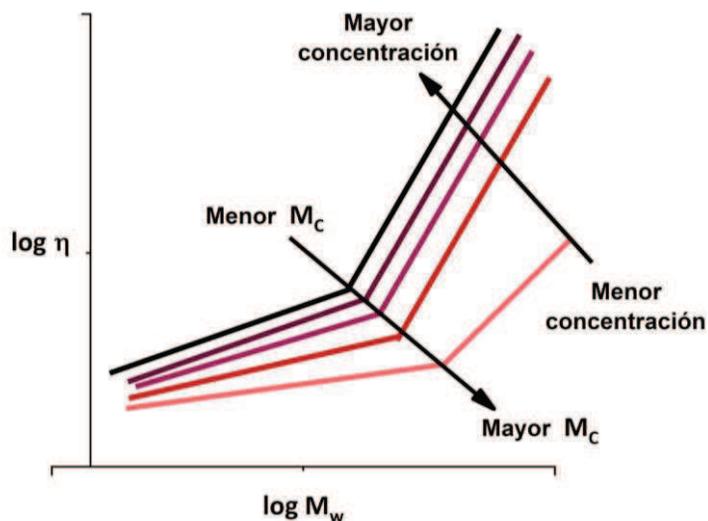


Figura 92. Doble régimen de η_0 frente a M_w en soluciones con diferentes concentraciones (Repetición de la **Figura 34**, sección: **2.5 Reocinética**).

En polimerizaciones donde la relación monómero/solvente sea muy baja, ya que la concentración final de polímero será muy baja para alcanzar el M_c en la solución, especialmente con los pesos moleculares M_w que generalmente se obtienen en la CCTP, sin embargo, a ciertas relaciones monómero/solvente, se podrían alcanzar valores de M_w lo suficientemente altos para alcanzar el M_c . Además, en un sistema donde tanto el peso molecular M_w como la concentración (o conversión, X) varían, se requiere un gran número de mediciones experimentales para determinar, a una concentración específica de polímero en el sistema, a partir de qué M_w las cadenas poliméricas alcanzan tamaños suficientes para que comiencen a ocurrir enredos entre cadenas. Incluso si no se llega al M_c y las cadenas aún no están completamente enredadas, puede haber un ligero aumento en la viscosidad debido a estas interacciones iniciales, lo que afectaría el valor obtenido de a si se toman todos los valores de M_w dentro del mismo régimen reológico. Lo cual hace impotante poder determinar el valor de M_c del sistema que se está estudiando, ya que si el M_c no se determina correctamente, el valor de a podría ser inexacto, lo que afectaría la predicción del comportamiento reológico del polímero.

Como se vio en la sección 2.4, el M_c , el peso molecular crítico, es un valor teórico o representativo dentro de un rango de pesos moleculares M_w , donde el tamaño de las cadenas poliméricas es suficiente para que se produzcan enredos significativos entre ellas, y ocurra un cambio en el comportamiento reológico. Antes del M_c , la relación entre la viscosidad η_0 con el peso molecular M_w es casi lineal, por lo cual el valor del exponente a de la ecuación $\eta_0 = K M_w^a$ es 1. Después del M_c la relación entre η_0 y M_w cambia; al aumentar el peso molecular M_w la viscosidad η_0 aumenta más drásticamente, con un valor del exponente a aproximadamente de 3.4. El comportamiento de la viscosidad η_0 en función del peso molecular M_w se puede representar en los regímenes reológicos por separado, utilizando la ecuación $\eta_0 = K M_w^a$, donde $a \approx 1.2 \pm 0.2$ para M_w menor que el M_c y $a \approx 3.4 \pm 0.2$ para M_w mayor que el M_c . Sin embargo, este comportamiento de viscosidad se puede representar en todo el rango de pesos moleculares M_w también mediante una única Ecuación 162 (Igual a la Ecuación 35 de la Sección 2.4.4), y en consecuencia, se pueden representar los tres regímenes de flujo (régimen monomérico, régimen de transición y régimen de alto enredo) mediante esta única ecuación.

$$\eta_0 \approx K_1 M_w^{(a_1)} + K_2 M_w^{(a_2)} \approx K_1 M_w + K_2 M_w^{3.4} \quad (162)$$

Donde:

$$a_1 \approx 1.0 \quad \text{para } M_w < M_c, \quad (162.1)$$

$$a_2 \approx 3.4 \quad \text{para } M_w > M_c, \quad (162.2)$$

Es importante destacar que, al estudiar un polímero y utilizar la Ecuación 34 ($\eta_0 = K M_w^a$) para describir su comportamiento, se debe identificar en qué rango de pesos moleculares M_w se encuentra cada régimen: régimen monomérico, régimen de transición y régimen de alto enredo. Además, es necesario calcular el valor específico del exponente a para el polímero, tanto en el régimen monomérico ($M_w < M_c$) como en el régimen de alto enredo ($M_w > M_c$), así como determinarse los valores de las constantes K_1 y K_2 .

Aunque la Ecuación 162 describe el comportamiento de la viscosidad η_0 en función del peso molecular M_w en todo el rango de M_w y en los tres regímenes de flujo, es más fácil analizar el comportamiento reológico en un solo régimen de flujo (ya sea el régimen monomérico o el de alto entrelazado) utilizando la ecuación simplificada $\eta_0 = K M_w^a$, con valores distintos de K_1 y a para cada régimen.

Los valores del exponente a correspondientes a los diferentes regímenes son:

$a \approx 1.2 \pm 0.2$, para el régimen monomérico ($M_w \ll M_c$),

$a \approx 3.4 \pm 0.2$, para el régimen de alto enredo ($M_w \gg M_c$), y

para el régimen de transición, a varía desde 1.2 a 3.4.

Es importante notar que en el régimen monomérico el valor de a es ligeramente mayor a 1 cuando se utiliza la ecuación $\eta_0 = K M_w^a$ (que separa el comportamiento reológico en cada régimen a diferencia de la Ecuación 163), lo que se debe a una ligera contribución del término $K_2 M_w^{3.4}$ antes de alcanzar M_c . Esto sugiere que existen interacciones entre las cadenas poliméricas incluso antes de llegar al peso molecular crítico M_c .

En la Figura 93 a y la Figura 93 b se representa los tres regímenes de flujo utilizando diferentes valores de a .

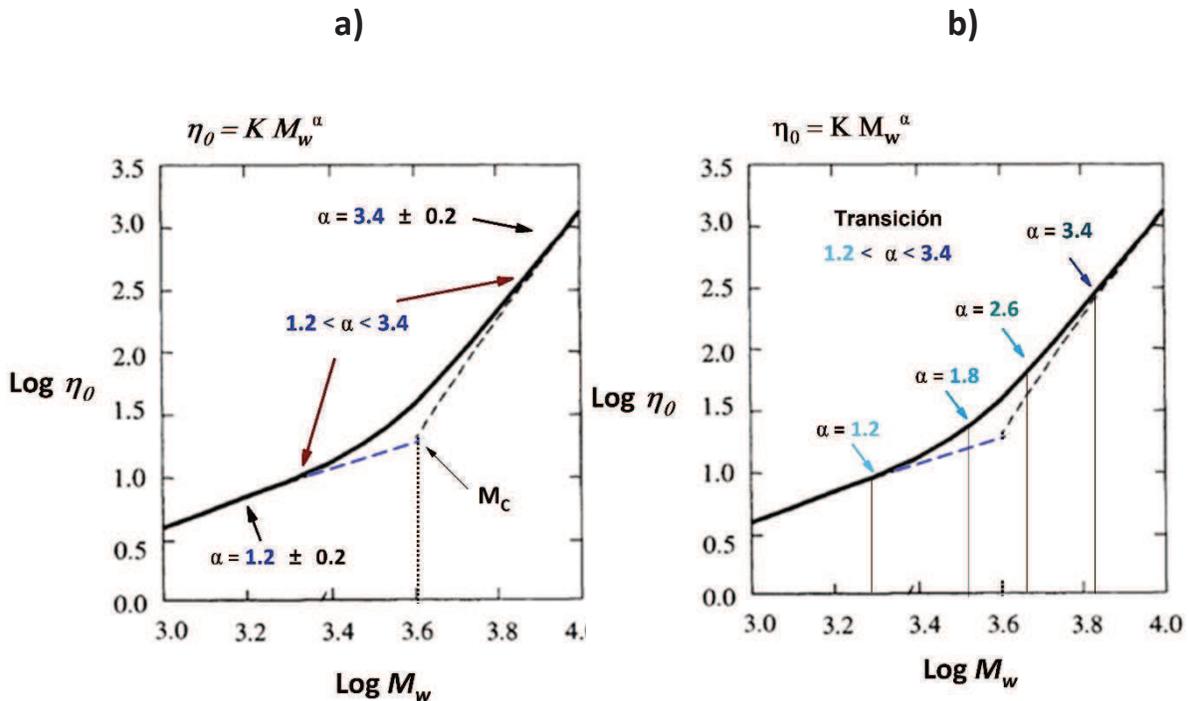


Figura 93. Comportamiento de η_0 frente a M_w : a) Valores de exponente a en el régimen monomérico, de transición y de alto enredo, y b) Valores variables de exponente a en el régimen de transición.

Como se ha descrito, el rango de M_w donde las cadenas poliméricas comienzan a enredarse no es muy estrecho. Por lo tanto, si se dispone de pares de datos de pesos moleculares M_w y sus

respectivos valores de viscosidad η_0 , con pesos M_w que van desde valores muy bajos hasta valores altos, es posible que los últimos valores más altos de M_w comiencen a mostrar algunos enredos de cadena, incluso si el polímero está en solución. Esto podría ocasionar que, al calcular el valor del exponente a para todos los datos, dicho valor sea ligeramente mayor al correspondiente en el régimen newtoniano (régimen monomérico), ya que los valores más altos de M_w están en el régimen de transición.

7.5.3.2 Consideraciones para experimentos futuros para la determinación de a

Para obtener un valor más confiable del parámetro a , lo ideal sería determinar el valor de a de manera independiente (manteniendo constante la concentración de polímero), tanto para $M_w \ll M_c$ como para $M_w \gg M_c$. Asimismo, sería útil implementar un método para medir la viscosidad η_0 de manera *inline* (dentro del reactor, durante el proceso de polimerización), con el fin de recolectar más datos de η_0 y tomar un mayor número de muestras para obtener información adicional sobre los pesos moleculares. Esto facilitaría el seguimiento adecuado de la evolución de la viscosidad η_0 en función del peso molecular M_w en todos los regímenes de flujo, y determinar con precisión el valor de a correspondiente a la evolución de M_w y conversión X del sistema de polimerización que se está estudiando.

Una posible implementación para la medición *inline* de la viscosidad, sería la adaptación de un viscosímetro vibratorio, que mide la viscosidad en tiempo real a través de la resonancia de un sensor vibrante, dentro del reactor. Este método permite obtener datos continuos sobre la viscosidad durante el proceso de polimerización, proporcionando una visión detallada de las interacciones reológicas a medida que el sistema evoluciona. Otra opción complementaria sería la adquisición de un reactor equipado con un sistema de medición de torque, el cual permite registrar la resistencia que ofrece el fluido al movimiento del agitador. El torque es un indicador directo de la viscosidad del fluido, especialmente útil en sistemas donde la viscosidad cambia significativamente durante el proceso, como ocurre en la polimerización. La medición simultánea de torque y viscosidad mediante vibración ofrecería una comprensión más completa del comportamiento reológico del sistema.

7.5.4 Predicción de η_0 mediante modelo reocinético.

A partir de los datos experimentales del Exp. 5, se calcularon los valores de los parámetros K_1 , a y b que dentro del modelo reocinético mejor describen los datos experimentales. Los valores de los parámetros K_1 , a y b que se utilizaron en el modelo reocinético, se muestran en la Tabla 12 (columna denominada "Calculados"). La ecuación reocinética para simular y predecir el η_0 mediante la cinética de polimerización, sustituida con los valores de los parámetros K_1 , a y b , está dada por la Ecuación 163. Por otro lado, la ecuación para calcular M_w a partir de los datos experimentales de η_0 y la conversión X está dada por la Ecuación 164.

$$\eta_0 = \left(6.16 \times 10^{-10} \left[\frac{\text{Pa} \cdot \text{s}}{\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)^{1.65}} \right] \right) \cdot M_w^{1.65} \cdot (X)^{0.75} \quad (163)$$

$$M_w = \left(\frac{\eta_{0[Exp]}}{\left(6.16 \times 10^{-10} \left[\frac{\text{Pa} \cdot \text{s}}{\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)^{1.65}} \right] \right) \cdot (X_{[Exp]})^{0.75}} \right)^{\frac{1}{1.65}} \quad (164)$$

Donde:

M_w es el peso molecular promedio en peso, predicho por el modelo de la cinética de polimerización, en [g/mol].

X es la conversión predicha por el modelo de la cinética de polimerización.

$\eta_{0[Exp]}$ es la viscosidad a corte cero, determinada experimentalmente, en [Pa · s].

$X_{[Exp]}$ es la conversión, determinada experimentalmente.

El M_w utilizado en la Ecuación 164 se calculó mediante la Ecuación 115 y la solución numérica de las ecuaciones de los balances de población del modelo cinético. M_w puede expresarse como una función de las constantes cinéticas, las concentraciones iniciales y el tiempo. Asimismo, X es calculado a través de la solución numérica de $d[M]/dt$ (Ecuación 77) simultáneamente con las demás ecuaciones de los balances de población del modelo cinético, obteniendo $[M]$ como una función del tiempo, es decir, $[M]_t$. Entonces, a partir de $[M]_t$ se calcula X_t mediante la Ecuación 165. Al igual que M_w , X se puede representar como una función de las constantes cinéticas, las concentraciones iniciales y el tiempo.

$$X_t = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0} \tag{165}$$

En la gráfica de la Figura 94 a) se muestra la predicción y simulación de la viscosidad η_0 frente a la conversión X (utilizando la Ecuación 163), comparada con los datos experimentales. En esta Figura, la viscosidad η_0 predicha mediante la simulación del modelo reocinético (Ecuación 163) se representa con una línea continua, mientras que la viscosidad η_0 experimental se indica círculos rojos. De manera similar, la Figura 94b presenta la predicción y simulación del M_w frente a la conversión X (utilizando la Ecuación 164), también comparada con los datos experimentales. En esta gráfica, el peso molecular M_w que es predicho mediante la simulación de la Ecuación 164, se representa con una línea continua, y el M_w que es determinado por GPC, se muestra con círculos rojos.

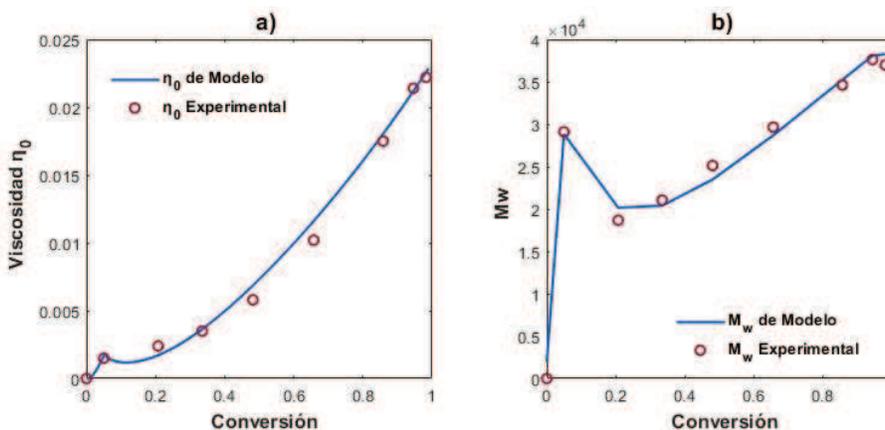


Figura 94. Simulación con el modelo reocinético utilizando un valor de $\alpha = 1.65$.

Capítulo 8. Conclusiones

El modelo matemático desarrollado para la descripción de la cinética y las características moleculares promedio permitió estimar el conjunto de constantes de velocidad cinética y concentraciones desconocidas de DIBAH, el cual actúa como agente de transferencia de cadena. Los resultados mostraron una buena concordancia con los datos experimentales, (valores del coeficiente R^2 cercanos a 1). Se consideraron dos poblaciones en el mecanismo de reacción y esto fue respaldado por las curvas de GPC. La concentración efectiva de DIBAH se estimó entre 1.2 y 3.5×10^{-3} M, por lo tanto, un bajo porcentaje de cocatalizador participa en la reacción de transferencia de cadena degenerativa (entre 5 y 12 % de la concentración inicial). Las constantes de velocidad cinética estimadas dependen fuertemente de la concentración de Nd y, obviamente, de la temperatura. El valor más alto del factor preexponencial para la formación de especies latentes indicó que las cadenas mejoran su movilidad y los grados de libertad rotacionales están menos obstaculizados, siendo un paso clave para el control de la adición de monómero a la cadena propagante.

Los perfiles de concentración total mostraron tres etapas del proceso: (i) la primera implica el crecimiento del polímero de Tipo I mediante una polimerización catalítica convencional a bajas conversiones, (ii) seguida de un período de transición con un alto consumo del polímero de Tipo I y acumulación del polímero de Tipo II, y (iii) una etapa final con el establecimiento del equilibrio en la reacción de transferencia de cadena. El modelo logró predecir adecuadamente N_p para todos los experimentos seleccionados, mostrando un claro incremento en función de la temperatura, aunque no se encontró una correlación directa con el incremento de la relación $[M]_0/[Nd]_0$.

También se obtuvo una buena predicción de la viscosidad a corte cero (η_0) a partir del modelo reocinético y el modelo de la cinética de polimerización. Asimismo, el modelo reocinético permitió predecir con buena precisión el peso molecular promedio en peso (M_w) a partir de datos experimentales de viscosidad η_0 y conversión (X).

En conclusión, se desarrolló un modelo que describe la cinética de polimerización y los pesos moleculares promedios, considerando dos tipos de centros activos catalíticos. La integración de este modelo con un modelo reocinético permitió describir η_0 en función de M_w y X , y modelar ambos como función de la cinética de polimerización, constantes de reacción, concentraciones iniciales de monómero y catalizador, y tiempo de reacción. Esto demostró que la combinación de ambos modelos permite expresar η_0 en términos de parámetros cinéticos y tiempo de polimerización.

Aunque los modelos fueron efectivos en su propósito, se identificaron áreas de mejora. Se sugiere optimizar el ajuste de parámetros cinéticos y profundizar en el estudio de las etapas tempranas de polimerización para investigar la causa de la bimodalidad y validar la hipótesis sobre múltiples centros activos, para mejorar el planteamiento del mecanismo cinético. En el modelo reocinético, se recomienda mejorar la obtención de las constantes a y b en la ecuación $\eta_0 = K_1 M_w^a X^b$, tanto experimentalmente como en la optimización de parámetros.

Para este trabajo, se consideró suficiente obtener modelos y parámetros que describieran adecuadamente los datos experimentales, cumpliendo el objetivo principal de expresar η_0 como una función de los parámetros cinéticos y del tiempo de polimerización a partir de la combinación de un modelo cinético y un modelo reocinético.

Capítulo 9. Sugerencias de trabajos futuros

9.1 Mejoras en la determinación del valor de α

Para obtener un valor más confiable del parámetro α , sería ideal determinarlo independientemente manteniendo constante la concentración de polímero y variando M_w en un amplio rango, evaluando así α tanto para $M_w \ll M_c$ como para $M_w \gg M_c$. Es fundamental conocer el peso molecular crítico M_c para identificar el régimen reológico adecuado, y poder calcular el valor preciso de α en la relación $\eta_0 = K_1 M_w^\alpha$. Por ejemplo, se podrían mantener constantes concentraciones de 5%, 10%, 15%, 20% y 25% y medir la viscosidad η_0 en función de M_w para estimar en qué punto se aproxima a M_c . Esto resalta la importancia de realizar mediciones de viscosidad y reología en un amplio rango de pesos moleculares y concentraciones.

También se recomienda realizar polimerizaciones adicionales en distintas relaciones monómero/solvente. Como se indicó en la sección 7.5.3.2, sería útil implementar una medición de η_0 en línea durante la polimerización, recolectando más datos y mejorando el seguimiento de la evolución de η_0 en función de M_w y la conversión X en diferentes regímenes de flujo, optimizando así la precisión del valor de α .

9.2 Técnicas de optimización para la determinación de parámetros: reparametrización óptima del modelo de función potencia multivariable

Se recomienda el uso de técnicas de reparametrización para obtener los parámetros K_1 , α y b del modelo reocinético de manera confiable, explorando la relación entre ellos para reducir la multicolinealidad. Además, se debe desarrollar un programa de reparametrización específicamente diseñado para estos ajustes.

9.3 Estudios de la etapa inicial de polimerización para verificar causas de la bimodalidad.

Para estudiar las etapas iniciales de la polimerización y explorar la causa de la bimodalidad, se podría pensar en emplear un enfoque experimental con pulso láser acoplado a cromatografía de permeación en gel (PLP-GPC). Sin embargo, la técnica PLP-GPC se usa principalmente para estudiar cinéticas de polimerización por radicales libres, mientras en la polimerización vía cadena coordinativa (CCTP), intervienen sitios activos específicos en el catalizador en lugar de radicales libres. Pero se podría tratar de emular este enfoque, realizando reacciones CCTP a la menor temperatura, recolectando muestras cada minuto tras el inicio de la reacción, para posteriormente determinar los pesos moleculares mediante GPC.

Capítulo 10. Bibliografía

1. Rivero, P. & Herrera, R. “Análisis de modelos cinéticos de polimerización vía simulación matemática”. *Información Tecnológica* **2008**, Vol. 19, pp. 25-34.
2. Schwaab, M. & Pinto, J.C. “Princípios básicos de estatística”, en *Análise de dados experimentais – Volume I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*, E-papers **2007**, pp. 461.
3. Hungenberg, K. D. & Wulkow, M. “Parameter Estimation”, en *Modeling and simulation in polymer reaction engineering. A modular approach*. Wiley-VCH, **2018**. pp. 227-249.
4. Mastan, E. & Zhu, S. “Method of moments: A versatile tool for deterministic modeling of polymerization kinetics”, *Eur. Polym. J.* **2015**, Vol. 68, pp. 139-160.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.018>
5. Bamford, C. H. & Tompa, H. “On the calculation of molecular weight distributions from kinetic schemes” *J. of Polym. Sci.* **1953**, Vol. 10, Núm. 3, pp. 345–350.
<https://doi.org/10.1002/pol.1953.120100306>
6. Ray, W.H. “On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors”, *J. of Macromol. Sci.* **1972**, Part C, 8:1, pp. 1-56.
<http://dx.doi.org/10.1080/15321797208068168>
7. Rosa, R. P.; *et al.* “Modeling of ring opening polymerization: A short review with insights on how to develop the method of moments”, *Chem. Eng. Sci.* **2021**, Vol. 246.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116934>
8. Zhou, Y.N. & Luo, Z.H. “State-of-the-art and progress in method of moments for the model-based reversible-deactivation radical polymerization”, *Macromol. React. Eng.* **2016**, Vol. 10, Núm. 6, pp. 516-534. <https://doi.org/10.1002/mren.201500080>
9. Curteanu, S. “Direct and inverse neural network modeling in free radical polymerization”, *Cent. Eur. J. of Chem.* **2004**, Vol. 2, pp. 113–140. <https://doi.org/10.2478/BF02476187>

10. Fernandes, F. A. N. & Lona, L. M.F. "Neural network applications in polymerization processes", *Braz. J. of Chem. Eng.* **2005**, Vol. 22, No. 03, pp. 401 – 418.
<https://doi.org/10.1590/S0104-66322005000300009>
11. Mat Noor, R. A. ; *et al.* "Modelling and Control of Different Types of Polymerization Processes Using Neural Networks Technique: A Review", *Canadian Society for Chemical Eng.* **2010**, Vol. 88, pp. 1065-1084. <https://doi.org/10.1002/cjce.20364>
12. Oller Nascimento, C. A. ; *et al.* "Neural network based approach for optimization of industrial chemical processes", *Comp. & Chem. Eng.* **2000**, Vol. 24, pp. 2303–2314.
[https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(00\)00587-1](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(00)00587-1)
13. Roudsari, S. F. ; *et al.* "Use of CFD in modeling MMA solution polymerization in a CSTR", *Chem. Eng. J.* **2013**, Vol. 219, pp. 429–442. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.049>
14. Roudsari, S. F. ; *et al.* "Using a Novel CFD Model to Assess the Effect of Mixing Parameters on Emulsion Polymerization" *Macromol. Reac. Eng.* **2016**, Vol. 10, No. 2, pp. 108-122
<https://doi.org/10.1002/mren.201500019>
15. McKenna, T.F.; *et al.* "CFD Modelling of heat transfer during gas phase olefin polymerization", *Comp. & Chem. Eng.* **1998**, Vol. 22, pp. S285-S292.
[https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(98\)00066-0](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(98)00066-0)
16. Choi, B. S. ; *et al.* "Residence Time Distributions in a Stirred Tank: Comparison of CFD Predictions with Experiment" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, Vol. 43, pp. 6548-6556.
<https://doi.org/10.1021/ie0308240>
17. Xu, C ; *et al.* "Integration of CFD and polymerization for an industrial scale cis-polybutadiene reactor", *Chem. Eng. Commun.* **2018**, pp. 857-870.
<https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1423062>
18. Patel, H. "Computational fluid dynamics (CFD) analysis of mixing in styrene polymerization". *Theses and dissertations* **2007**, Toronto Metropolitan University (Ryerson University).
https://rshare.library.torontomu.ca/articles/thesis/Computational_fluid_dynamics_CFD_analysis_of_mixing_in_styrene_polymerization/14644479
19. Fogler, H. S. "Multiple Steady States (MSS)", en *Essentials of chemical reaction engineering*, Prentice Hall **2018**, Segunda Edición, pp. 602-608.

20. Roberts, G. W. "Continuous Stirred-Tank Reactors (General Treatment)", en *Chemical Reactions and Chemical Reactors*, John Wiley & Sons **2009** , pp. 271 – 283.
21. Conesa, J. A. "Unsteady State Regime Simulation in Reactor Design", en *Chemical Reactor Design. Mathematical Modeling and Applications*, Wiley-VCH **2020** , pp. 111-124.
22. Lopez-Serrano, F. & Mendizabal, E. "Introducción a la ciencia de los polímeros" Universidad de Guadalajara **2015** , primera edición, pp. 1-148.
23. Matyjaszewski, K. & Davis, T. P. "Handbook of Radical Polymerization", Wiley **2002**, pp. 1-920.
24. Soares, J. B. P. & McKenna, T. F. L. "Polymerization Catalysis and Mechanism", en *Polyolefin Reaction Engineering*, Wiley-VCH **2012**, pp. 53-86.
25. Friebe, L. ; *et al.* "Neodymium-Based Ziegler/Natta Catalysts and their Application in Diene Polymerization", en: Nuyken, O. (editor), *Neodymium Based Ziegler Catalysts – Fundamental Chemistry*, Adv. in Polym. Sci. **2006**, vol 204. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1–154. https://doi.org/10.1007/12_094
26. Aminova, G. A. ; *et al.* "Mathematical Modeling of Butadiene Rubber Synthesis Process on Neodymium-Containing Catalyst System", *Polym. Sci. Ser. A* **2006**, Vol. 48, No. 8, pp. 881–886. <https://doi.org/10.1134/S0965545X06080153>
27. Aminova, G.A. ; *et al.* "Optimal parameters of butadiene polymerization in the synthesis of rubber on a neodymium-containing catalytic system", *Theor. Found. of Chem. Eng.* **2006**, Vol. 40, No. 1, pp. 59–67. <https://doi.org/10.1134/S004057950601009X>
28. Grigoryev, I.V. & Mustafina, S.A. "Simulation of the polymerization process of butadiene per neodymium catalytic system" *J. of Phys. : Conf. Ser.* **2018**, 1096, 012152. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1096/1/012152>
29. Iovu, H. ; *et al.* "Modelling of the butadiene and isoprene polymerization processes with a binary neodymium-based catalyst" , *Eur. Polym. J.* **1999** , Vol. 35, No. 2, pp. 335-344. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(98\)00126-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(98)00126-8)

30. Honig, J. A. J. ; *et al.* "A Mathematical Model for the Ziegler-Natta Polymerization of Butadiene", *J. of Appl. Polym. Sci.* **1987**, Vol. 34, pp. 829-845.
<https://doi.org/10.1002/app.1987.070340232>
31. Manuiko, G.V. ; *et al.* "Mathematical modeling of 1,3-butadiene polymerization over a neodymium-based catalyst in a batch reactor with account taken of the multisite nature of the catalyst and chain transfer to the polymer", *Theor. Found. of Chem. Eng.*, **2010**, Vol. 44, No. 2, pp. 139–149.
<https://doi.org/10.1134/S0040579510020041>
32. Vasconcelos, M. ; *et al.* "Modeling of high-cis 1,3-butadiene polymerizations with neodymium versatate", *São Paulo: Blucher*, **2018**, p. 1137-1140.
<https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/28695>
33. Vasconcelos, M. ; *et al.* "Modeling of 1,3-butadiene solution polymerizations catalyzed by neodymium versatate", *Polym. eng. and sci.*, **2019**, Vol. 59, No. 11, pp. 2290-2300.
<https://doi.org/10.1002/pen.25232>
34. Hollfelder, C.O. ; *et al.* "1,3-Diene Polymerization Mediated by Homoleptic Tetramethylaluminates of the Rare-Earth Metals". *Catalysts* **2018**, Vol. 8, pp. 61.
<https://doi.org/10.3390/catal8020061>
35. Liu, B.; *et al.* "Isoprene Polymerization with Iminophosphonamide Rare-Earth-Metal Alkyl Complexes: Influence of Metal Size on the Regio- and Stereoselectivity". *Organometallics* **2015**, Vol. 34, pp. 4063-4068.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00502>
36. Martins, N.; *et al.* "Highly efficient *cis*-1,4 polymerisation of isoprene using simple homoleptic amido rare earth-based catalysts." *Polymer* **2014**, Vol. 55, pp. 5013-5016.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.07.056>
37. Tang, Z. ; *et al.* "Reversible Coordinative Chain Transfer Polymerization of Butadiene Using a Neodymium Phosphonate Catalyst", *Macromol. Res.*, **2019**, Vol. 27, pp. 789–794.
<https://doi.org/10.1007/s13233-019-7105-5>
38. Göttker, S.I.; *et al.* "Coordinative Chain Transfer Polymerization of Butadiene with Functionalized Aluminum Reagents". *Angew. Chemie. Int. Ed.* **2019**, 58, pp. 17777-17781.
<https://doi.org/10.1002/anie.201909843>

39. Zheng, W ; *et al.* "Highly trans-1,4-stereoselective coordination chain transfer polymerization of 1,3-butadiene and copolymerization with cyclic esters by a neodymium-based catalyst system.", *Polym. Chem.* **2015**, 6, pp. 6088-6095. <https://doi.org/10.1039/C5PY00877H>
40. Wang, F. ; *et al.* "Fully-reversible and semi-reversible coordinative chain transfer polymerizations of 1,3-butadiene with neodymium-based catalytic systems.", *Polymer* **2013**, 54, pp. 6716-6724.
41. Wang, F. ; *et al.* "Synthesis of Block Copolymers Containing Polybutadiene Segments by Combination of Coordinative Chain Transfer Polymerization, Ring-Opening Polymerization, and Atom Transfer Radical Polymerization" *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, 216, pp. 321-328.
42. Friebe, L. ; *et al.* "Polymerization of 1,3-Butadiene Initiated by Neodymium Versatate/Diisobutylaluminium Hydride/Ethylaluminium Sesquichloride: Kinetics and Conclusions About the Reaction Mechanism", *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, Vol. 203, No. 8, pp. 1055-1064. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20020501\)203:8%3C1055::AID-MACP1055%3E3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20020501)203:8%3C1055::AID-MACP1055%3E3.0.CO;2-H)
43. Fan, C. ; *et al.* "Preparation of high cis-1,4 polyisoprene with narrow molecular weight distribution via coordinative chain transfer polymerization", *J. of Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem.* , **2010** , Vol. 48, pp. 4768–4774. <https://doi.org/10.1002/pola.24268>
44. Georges, S. ; *et al.* "Coordinative Chain Transfer Copolymerization and Terpolymerization of Conjugated Dienes", *Macromol.* **2014**, Vol. 47, No. 14, pp. 4538–4547. <https://doi.org/10.1021/ma5008896>
45. Zhang, M. ; *et al.* "In-situ block copolymerization of 1,3-butadiene with cyclohexene oxide and trimethylene carbonate via combination of coordinative chain transfer polymerization and ring opening polymerization by neodymium-based catalyst system", *Eur. Polym. J.* , **2021** , Vol. 148, 110355. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110355>
46. Cavalcante de Sá, M.C. ; *et al.* "Modeling of Isoprene Solution Coordinative Chain Transfer Polymerization." *Macromol. React. Eng.* **2021**, 15, pp. 1 – 22.

47. González-Zapata, J. L. ; *et al.* "Introducing random bio-terpene segments to high cis-polybutadiene: making elastomeric materials more sustainable" *RSC Adv.* , 2020 , Vol. 10 , pp. 44096-44102.
<https://doi.org/10.1039/D0RA09280K>
48. Banda-Villanueva, A.; *et al.* "Synthesis and Vulcanization of Polymyrcene and Polyfarnesene Bio-Based Rubbers: Influence of the Chemical Structure over the Vulcanization Process and Mechanical Properties." *Polymers* **2022**, Vol. 14, p. 1406.
<https://doi.org/10.3390/polym14071406>
49. Valente. A.; *et al.* "Coordinative Chain Transfer Polymerization." *Macromolecules* **2014**, Vol. 47, pp. 4778–4789.
50. Ahmadi, M.; *et al.* "A Perspective on Modeling and Characterization of Transformations in the Blocky Nature of Olefin Block Copolymers." *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, pp. 8867-8873.
51. Mohammadi, Y.; *et al.* "A Detailed Model on Kinetics and Microstructure Evolution during Copolymerization of Ethylene and 1-Octene: From Coordinative Chain Transfer to Chain Shuttling Polymerization." *Macromolecules* **2014**, 47, pp. 4778–4789.
52. Mohammadi, Y.; *et al.* "Toward Olefin regresionblock Copolymers with Tailored Properties: A Molecular Perspective." *Macromol. Theory Simul.* **2021**, 30, pp. 2100003.
53. Ahmadi, M. & Nasresfahani, A. "Realistic Representation of Kinetics and Microstructure Development During Chain Shuttling Polymerization of Olefin Block Copolymers." *Macromol. Theory Simul.* **2015**, 24, pp. 311-321.
54. Zhang, M.; *et al.* "Theoretical Modeling of Average Block Structure in Chain-Shuttling α -Olefin Copolymerization Using Dual Catalysts." *Macromolecules* **2013**, 46, pp. 4847–4853.
55. Okuda, J. & Mülhaupt, R. "Transition Metal Catalyzed Olefin, Cycloolefin, and Styrene Polymerization", en : Dieter Schlüte, A. , *Synthesis of Polymers* , Wiley-VCH, **1998**, pp. 123-162.

56. Mülhaupt, R. "Catalytic Polymerization and Post Polymerization Catalysis Fifty Years After the Discovery of Ziegler's Catalysts", *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, Vol. 204, No. 2, pp. 289–327.
57. Peacock, A.J. "Handbook of Polyethylene Structures, Properties, and Applications", *CRC Press*, **2000**, 1er Ed. <https://doi.org/10.1201/9781482295467>
58. Odian, G. "Principles of polymerization", John Wiley & Sons, Inc. **2004**, 4.^a ed.
59. *Karl Ziegler and Giulio Natta*, 2024. <https://www.sciencehistory.org/historical-profile/karl-ziegler-and-giulio-natta>
60. *Olefin Polymerization with Ziegler-Natta Catalyst*. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_\(Inorganic_Chemistry\)/Catalysis/Catalyst_Examples/Olefin_Polymerization_with_Ziegler-Natta_Catalyst](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Catalysis/Catalyst_Examples/Olefin_Polymerization_with_Ziegler-Natta_Catalyst)
61. Galli, P. & Vecellio, G. "Technology: driving force behind innovation and growth of polyolefins"; *Prog. Polym. Sci.* **2001**, Vol. 26, pp. 1287-1336.
62. Kaminsky, W. "Polyolefins: 50 Years after Ziegler and Natta I"; *Advances in Polymer Science*, 1st ed.; Springer: Berlin, Germany, 2013; ISBN: 978-3-642-40808-3.
63. Sinn, H. & Kaminsky, W." *Ziegler-Natta Catalysis*"; Springer: Berlin, Germany, 1988.
64. Cerruti, L. "Historical and Philosophical Remarks on Ziegler-Natta Catalysts". *Int. J. Philos. Chem.* 1999, 5(1), 3–41.
65. Shamiri, A. ; *et al.* "The Influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability. " *Materials* **2014**, 7,pp.5069-5108. <https://doi.org/10.3390/ma7075069>
66. Natta, G. ; *et al.* "Crystalline high polymers of α -olefins" *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, Vol. 77, No. 6, pp. 1708–1710. <https://doi.org/10.1021/ja01611a109> <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01611a109>
67. Wilke, G. "Contributions to homogeneous catalysis 1955–1980" *J. Organomet. Chem.*, **1980**, Vol. 200, No 1, pp. 349-364. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)88655-6](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)88655-6)

68. Wang, H. ; *et al.* "Neodymium catalysts for polymerization of dienes, vinyl monomers, and ϵ -caprolactone ", *Polym. Chem.*, **2021**, Vol. 12, pp. 6790-6823. <https://doi.org/10.1039/D1PY01270C>
69. Salakhov, I.I. ; *et al.* "Polymerization of butadiene during the action of the catalytic system neodymium versatate-diisobutylaluminum hydride-hexachloro-*p*-xylene." *Polym. Sci. Ser. B* **2011**, Vol. 53, 385. <https://doi.org/10.1134/S1560090411070074>.
70. Zaikov, G. ; *et al.* "Multiplicity in ionic-coordinate polymerization processes", en: *Active Sites of Polymerization: Multiplicity: Stereospecific and Kinetic Heterogeneity*, **2005**, 1era ed., CRC Press, pp. 19-249.
71. Friebe, L. ; *et al.* "Neodymium-Based Ziegler/Natta Catalysts and their Application in Diene Polymerization", en: Nuyken, O. (editor), *Neodymium Based Ziegler Catalysts – Fundamental Chemistry*, Adv. in Polym. Sci. **2006**, vol 204. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1–154. https://doi.org/10.1007/12_094
72. Sigaeva, N.N. ; *et al.* "Effect of Organoaluminum Compound on Kinetic Nonuniformity and Structure of Active Centers of Neodymium Catalytic Systems in Butadiene Polymerization", *Russ. J. Appl. Chem.* **2001** , Vol. 74, pp. 1141–1146.
73. Stürzel, M. ; *et al.* "From Multisite Polymerization Catalysis to Sustainable Materials and All-Polyolefin Composites", *Chem. Rev.* **2016**, 116, 3, pp. 1398–1433.
74. Dotson, N.A. ; *et al.* "Heterogeneous Coordination (Ziegler-Natta) Polymerization", en: *Polymerization Process Modeling*; Wiley-VHC Publishers **1996**, Cambridge, UK, pp. 337-348.
75. Atashrouz, S. ; *et al.* "Mathematical modeling of ethylene polymerization over advanced multisite catalysts: an artificial intelligence approach". *SN Appl. Sci.* **2020**, Vol. 2, Art. 356. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2096-6>
76. Monakov, Y.B. ; *et al.* "Relationship between the Stereospecificity of Lanthanide Catalysts and the Structures of Active Sites and Dienes, the Nature of a Cocatalyst, and Preparation Conditions." *Kinet. Catal.* **2001**, 42, 310–316. <https://doi.org/10.1023/A:1010453013151>.
77. Monakov, Y.B. ; Sabirov, Z.M. "Basic Stages of Microstructures Formation in Polydienes upon Lanthanide Catalytic Systems." *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2001**, 50(1), 57–84. <https://doi.org/10.1080/00914030108035091>.

78. Kwag, G. "A Highly Reactive and Monomeric Neodymium Catalyst", *Macromolecules*, **2002**, Vol. 35, pp. 4875–4879.
79. Masliy, A.N. ; *et al.* "DFT and ONIOM Simulation of 1,3-Butadiene Polymerization Catalyzed by Neodymium-Based Ziegler–Natta System." *Polymers*, **2023**, Vol. 15, 1166. <https://doi.org/10.3390/polym15051166>
80. Estrada, J.M.V. & Hamielec, A.E. "Modelling of ethylene polymerization with Cp₂ZrCl₂ MAO catalyst."; *Polymer (Guildf)* , **1994**, 35, 808–818
81. Valencia, L.; *et al.* "Ethylene Polymerization via Zirconocene Catalysts and Organoboron Activators: An Experimental and Kinetic Modeling Study." *Processes* **2021**, Vol. 9, 162. <https://doi.org/10.3390/pr9010162>
82. Guan, Z. "Chain Transfer to Metal in Olefin Polymerization", en: *Topics in Organometallic Chemistry: Metal Catalysts in Olefin Polymerization Volume*, 1era Ed, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 26, **2009**, p. 256.
83. R. A. da Costa Fialho R., "Kinetic study of coordinative chain transfer polymerization of ethylene by neodymium metallocene catalysts", Tesis Maestría en Ciencia en Ingeniería Química, Instituto Superior Técnico, Técnico Lisboa, **2015**, Portugal.
84. Schmal, M. & Pinto, J.C. "Polymerization reactions" en : *Chemical Reaction Engineering. Parameter Estimation, Exercises and Examples*, CRC Press, **2021**, 2da ed., pp. 143 – 166 <https://www.perlego.com/book/3047923/chemical-reaction-engineering-parameter-estimation-exercises-and-examples-pdf>.
85. Córdova, T.; *et al.* "Coordinative Chain Transfer Polymerization of Sustainable Terpene Monomers Using a Neodymium-Based Catalyst System. *Polymers* **2022**, 14, 2907. <https://doi.org/10.3390/polym14142907>
86. Fink, J. K. "Terpene Resins", en: *Reactive Polymers: Fundamentals and Applications. A Concise Guide to Industrial Polymers*, William Andrew Publishing, **2005**, pp. 447-469.
87. T. M. Letcher; "Managing Global Warming : An Interface of Technology and Human Issues" ; 1er ed; *Elsevier Academic Press Inc* (2019); p. 503-525; J. L. Scott y A. Buchard; Capitulo 17. Polymers from plants: Biomass fixed carbon dioxide as a resource.

88. Sahu, P.; *et al.* "Terpene Based Elastomers: Synthesis, Properties, and Applications." *Processes* **2020**, Vol. 8, p. 553.
<https://doi.org/10.3390/pr8050553>
89. Behr, A. & Johnen, L. "Myrcene as a natural base chemical in sustainable chemistry: a critical review." *ChemSusChem*. **2009**, Vol. 2, pp.1072-95.
90. Surendran, S. ; *et al.* "Myrcene-What Are the Potential Health Benefits of This Flavouring and Aroma Agent?" , *Front Nutr.* **2021**, vol. 8, 699666.
<https://doi.org/10.3389/fnut.2021.699666>
91. Eggersdorfer, M. "Terpenes" en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* , Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
92. Runckel ,W. J. & Goldblatt, L. A. "Inhibition of Myrcene Polymerization during Storage" , *Ind. Eng. Chem.* **1946**, Vol. 38, 7, pp. 749–751. <https://doi.org/10.1021/ie50439a028>
93. Hilschmann, J. & Kali, G. "Bio-based polymyrcene with highly ordered structure via solvent free controlled radical polymerization." *Eur. Polym. J.* **2015**, Vol. 73, pp. 363– 373.
94. Bauer, N. & *et al.* "Controlled Radical Polymerization of Myrcene in Bulk: Mapping the Effect of Conditions on the System." *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, Vol. 5 (11), pp. 10084– 10092.
95. Sarkar, P. & Bhowmick, A. K. "Synthesis, characterization and properties of a bio-based elastomer: polymyrcene." *RSC Adv.* **2014**, Vol. 4 (106), pp. 61343– 61354
96. P. Sakar, & A. K. Bhowmick "Green Approach toward Sustainable Polymer: Synthesis and Characterization of Poly(Myrcene-Co-Dibutyl Itaconate)"; *ACS Sustainable Chemistry & Engineerin*; **2016**, Vol. 4; p. 2129-2141.
97. Matic, A. & Schlaad, H. "Thiol-ene photofunctionalization of 1,4-polymyrcene." *Polym. Int.*, **2018**, Vol. 67 (5), pp. 500–505
98. Ávila-Ortega, A. ; *et al.* "Anionic synthesis of amine ω -terminated β -myrcene polymers"; *J. Polym. Res.* , **2015** , Vol. 22.

99. Bolton, J. M. ; *et al.* "Sustainable Thermoplastic Elastomers from Terpene-Derived Monomers"; *ACS Macro Letters*; 3 : 8 (2014) ; p. 717-720.
100. Grune, E. ; *et al.* "Towards bio-based tapered block copolymers: the behaviour of myrcene in the statistical anionic copolymerisation." *Polym. Chem.* **2019**, 10 (10), pp. 1213– 1220.
101. González-Villa, J.; *et al.* "Kinetics of the anionic homopolymerizations of β -myrcene and 4-methylstyrene in cyclohexane initiated by n-butyllithium." *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2019**, 57 (21), 2157– 2165
102. Liu, B. ; *et al.* "Iselective 3,4-(co)polymerization of bio-renewable myrcene using NSN-ligated rare-earth metal precursor: an approach to a new elastomer." *Chem. Commun.* **2015**, 51 (6), 1039– 1041
103. Ren, X. ; *et al.* "Scandium-catalyzed copolymerization of myrcene with ethylene and propylene: convenient syntheses of versatile functionalized polyolefins." *Polym. Chem.* **2018**, 9 (10), pp. 1223– 1233
104. Laur, E. ; *et al.* "Stereoselective Copolymerization of Styrene with Terpenes Catalyzed by an AnsaLanthanidocene Catalyst: Access to New Syndiotactic Polystyrene-Based Materials"; *Catalysts*; 7 (**2017**); p. 361. <https://doi.org/10.3390/catal7120361>
105. Loughmari, S. ; *et al.* "Highly Stereoselective Coordination Polymerization of β -Myrcene from a Lanthanide-Based Catalyst: Access to Bio-Sourced Elastomers"; *Journal of Polymer Science; Part A; Polymer Chemistry*, Vol. 50, **2012**; p. 2898-2905.
106. Loughmari, S.; *et al.* "Highly stereoselective coordination polymerization of β -myrcene from a lanthanide-based catalyst: Access to bio-sourced elastomers." *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, Vol. 50 (14), pp. 2898– 2905
107. Zhang, J. ; *et al.* "Polymerization of Myrcene in Both Conventional and Renewable Solvents: Postpolymerization Modification via Regioselective Photoinduced Thiol–Ene

- Chemistry for Use as Carbon Renewable Dispersants.” *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, Vol. 10, pp. 9654–9664
- 108.** A. Ya Malkin ; “Rheology in Polymerization Process”; *Polymer Engineering and Science*, **1980**, Vol. 20 ; pp. 1035-1044.
- 109.** Moritz, H.U. “Increase in Viscosity and its Influence on Polymerization Processes”, *Chemical Engineering & Technology*, **1989**, Vol. 12; p. 71–87.
- 110.** Cioffi, M. ; *et al.* “Rheokinetics of Linear Polymerization. A Literature Review”, *Polymer Engineering and Science*, 42 (**2002**), p. 2383- 2392.
- 111.** Malkin, A. Ya. & Kulichikhin, S. G ; “Rheokinetics: Rheological Transformations in Synthesis and Reactions of Oligomers and Polymer”; 1er ed.; *Wiley-VCH*, **2008**; p. 326.
- 112.** Fernandez Rivas, D. “Early Turbulence Transition by Polymer Addition”, **2006**, Disertación de tesis de maestría, Dpto. Ingeniería Nuclear, INSTEC (Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas), La Habana, Cuba.
<http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.3486.4408>
- 113.** Yanniotis, S.; *et al.* "Effect of moisture content on the viscosity of honey at different temperatures", *Journal of Food Engineering*, **2006**, vol. 72 (4), pp. 372–377.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.12.017>
- 114.** Bambang, N.; *et al.* “Rheological Properties of Honey and its Application on Honey Flow Simulation through Vertical Tube”, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, **2019**, Vol. 334, 012041. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/334/1/012041>
- 115.** Darby, R. *Chemical Engineering Fluid Mechanics*; *CRC Press*; **2001**; 2da edición; pp. 559.
- 116.** White, F.M. *Fluid Mechanics*, McGraw-Hill, 2010, Séptima Edición, pp. 896.
ISBN-10: 0-07-352934-6 ; **ISBN-13:** 978-0-07-352934-9
- 117.** McCabe, W. L. ; *et al.* “Fenómenos de flujo de fluidos”, en *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*, **2007**, McGraw Hill Interamericana Editores, Séptima Edición (Traducido de la séptima edición de Unit Operations of Chemical Engineering), pp. 47-70.

118. Streeter, V. L.; *et al.* "Mecánica de fluidos" (Juan G. Saldarriaga, Traductor), McGraw-Hill Interamericana, **2000** (Libro original publicada en 1998); novena edición.
119. Geankoplis ; C.J. "Principios de transferencia de momento lineal y balances globales", en *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias* ; Compañía Editorial Continental (CECSA) ; 1998; Tercera edición, pp. 38-129.
120. Bird, R. B. ; *et al.* "Viscosity and the Mechanisms of Momentum Transport", en : *Transport Phenomena* ; segunda edición ; John Wiley & Sons ; 2002 ; pp. 11-39.
121. Morrison, F. A. "Understanding Rheology", *Oxford University Press*, **2001**, pp. 545.
122. Mott, R.L. "Mecánica de fluidos", *Pearson Educación*, **2006**, Sexta edición (J. Enriquez Brito, trad.), pp. 644. **ISBN:** 970-26-0805-8
123. Hauke, G. "An Introduction to Fluid Mechanics and Transport Phenomena" Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2008.
124. Torres, F. G. "Reología de Polímeros: Parte I. Nociones básicas y modelos Reológicos", *Revista de química*, **2000**, 14, p. 35-51.
<https://revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/view/4714>
125. Chhabra, R.P. "Non-Newtonian Fluids: An Introduction." en: *Krishnan, J., Deshpande, A., Kumar, P. (eds) Rheology of Complex Fluids* , Springer-Verlag New York, New York, NY. , **2010**. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6494-6_1
126. Momentum transfer, de "Transport Phenomena", Indian Institute of Technology Delhi, obtendio de <https://nptel.ac.in/courses/103102024>
127. Deshpande, A.P. ; *et al.* "Rheology of Complex Fluids", 1^{era} ed., *Springer-Verlag New York* ,**2010** , p. 258.
128. Mezger, T. G. "The Rheology Handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers", Hannover, Germany: Vincentz Network, **2014**, 4ta Edición, pp. 432.
<https://doi.org/10.1515/9783748603702>
129. Rüdiger Brummer. "Basic Physical and Mathematical Principles." en : *Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions*, Springer, **2006**, Berlin, Heidelberg.
https://doi.org/10.1007/3-540-29087-7_5

130. Wilkes, G. L. "An overview of the basic rheological behavior of polymer fluids with an emphasis on polymer melts", *J. Chem. Educ.* **1981**, Vol. 58, 11, p. 880.
<https://doi.org/10.1021/ed058p880>
131. Rodriguez, F. ; *et al.* "Principles of Polymer Systems", 6^{ta} Edición, CRC Press Taylor & Francis Group, **2015**, pp. 796.
<https://doi.org/10.1201/b17873>
132. Kulicke, W.M., & Kniewske, R. "The shear viscosity dependence on concentration, molecular weight, and shear rate of polystyrene solutions", *Rheol Acta*, **1984**, Vol. 23, pp. 75–83.
<https://doi.org/10.1007/BF01333878>
133. R. Kol ; *et al.* "State-of-the-art quantification of polymer solution viscosity for plastic wasterecycling," *ChemSusChem*, **2021**, vol. 14, pp. 4071–4102.
<https://doi.org/10.1002/cssc.202100876>
134. Bouldin, M. ; *et al.* "Prediction of the non-Newtonian viscosity and shear stability of polymer solutions. *Colloid & Polymer Sci*, **1988**, Vol. 266, pp. 793–805.
<https://doi.org/10.1007/BF01417863>
135. Macosko, C.W. "Rheology : Principles Measurements and Applications." New York: Wiley-VCH, **1994**, pp. 580
136. Kulicke, W.M. ; *et al.* Preparation, characterization, solution properties and rheological behaviour of polyacrylamide. *Prog. Polym. Sci.*, **1982**, Vol. 8(4), pp. 373-468.
137. Fox, T.G. y Flory, P.J. "Further studies on the melt viscosity of polyisobutylene", *J. Phys. Chem.* **1951**, Vol. 55, pp. 221–234.
<https://doi.org/10.1021/j150485a010>
138. Berry, G. C. & Fox, T. G. "The Viscosity of Polymers and their Concentrated Solutions ", *Adv. Polymer Sci.*, **1968**, Vol. 5, pp. 261-357.
<https://link.springer.com/chapter/10.1007/BFb0050985>
139. Porter, R. S. & Johnson, J. F. " The Entanglement Concept in Polymer Systems", *Chem. Rev.* **1966** ; Vol. 66 ; No. 1 ; pp. 1–27.
<https://doi.org/10.1021/cr60239a001>

140. Graessley, W. W. "The Entanglement Concept in Polymer Rheology"; *Adv. Polym. Sci.* ; **1974** ; Vol. 16.
<https://doi.org/10.1007/BFb0031036>
141. Locati, G. ; *et al.* "A model for the zero-shear viscosity"; *Polym. Eng. & Sci.* ; **1999**; Vol. 39. ; pp. 741 - 748.
<https://doi.org/10.1002/pen.11462>
142. Dealy , J. M. ; *et al.* "Structure and Rheology of Molten Polymers. From Structure to Flow Behavior and Back Again." Hanser Publications, 2^{da} Edición , **2018**, pp. 592.
<https://doi.org/10.3139/9781569906125>
143. Bueche , F. "Viscoelasticity of Poly Methacrylates" *J. Appl. Phys.* **1955**, Vol. 26, pp. 738–749 <https://doi.org/10.1063/1.1722082>
144. Malkin, A. Ya ; "Rheology in Polymerization Process"; *Polym. Eng. Sci.*, **1980**, Vol. 20, p. 1035-1044. <https://doi.org/10.1002/pen.760201509>
145. Malkin, A.Ya. ; *et al.* "Rheokinetics of anionic polymerization of caprolactam", *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **1981**, Vol. 23, No. 6 , pp. 1471-1479. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(81\)90116-7](https://doi.org/10.1016/0032-3950(81)90116-7)
146. Malkin, A.Ya. ; *et al.* "Rheokinetics of free-radical polymerization"; *Polymer*, **1984**, Vol. 25, p. 778-784. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(84\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90006-5)
147. A. Ya. Malkin & S. G. Kulichikhin; "Rheokinetics: Rheological Transformations in Synthesis and Reactions of Oligomers and Polymer", *Wiley-VCH*, **2008**, 1er ed., p. 326.
148. M. Cioffi, *et al.* "Rheokinetics and the influence of shear rate on the Trommsdorff (gel) effect during free radical polymerization"; *Polymer Engineering and Science*; 41,3 (2001); p. 595 - 602.
149. Cioffi, M.; *et al.* "A rheokinetic study of bulk free radical polymerization performed with a helical barrel rheometer". *Polym. Eng. Sci.* **2004**, Vol. 44, pp. 179-185.

150. Cioffi, M. *et al.* "Rheokinetics of Linear Polymerization. A Literature Review"; *Polym. Eng. Sci.*; **2002**; Vol. 42 ; p. 2383- 2392.
151. G. Beyer & C. Hopmann; "Reactive Extrusion: Principles and Applications"; 1era ed.; Alemania; Wiley-VCH (2017); p. 432.
152. Madbouly, S. A. ; *et al.* "Rheokinetics of Ring-Opening Metathesis Polymerization of Bio-Based Castor Oil Thermoset"; *Macromol.* **2012**, 45:19; p. 7729-7739.
153. Sangwai, J. S.; Saraf, D. N.; Gupta, S. K., 2006. "Viscosity of bulk free radical polymerizing systems under near-isothermal and non-isothermal conditions." *Polymer* **2006**, vol. 47, pp. 3028-3035.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.007>
154. Bornosuz, N.V.; *et al.* "The Curing Rheokinetics of Epoxyphosphazene Binders." *Materials* **2020**, 13, 5685. <https://doi.org/10.3390/ma13245685>
155. Cuadri, A.A.; *et al.* "Short- and Long-Term Epoxy Modification of Bitumen: Modification Kinetics, Rheological Properties, and Microstructure", *Polymers* **2020**, Vol. 12, 508.
<https://doi.org/10.3390/polym12030508>
156. Dimier, F.; *et al.* "Curing kinetics and chemorheological analysis of polyurethane formation", *Polym Eng Sci* **2004**, Vol. 44, 3, p. 518-527.
157. K. C. Cheng, *et al.* "Chemorheology of epoxy resin : Part II Polyurethane-cross-linked epoxy resin cured with a tertiary amine", *J. Mater. Sci.* **1994** , 29, p. 887-893.
158. M. Ivankovic , *et al.* "Curing kinetics and chemorheology of epoxy/anhydride system", *Applied polymer* **2003**, 90,11, p. 3012-3019.
159. A Ya. Malkin ; *et al.* "Rheokinetics of curing of epoxy resins near the glass transition" , *Polymer Engineering & Science*, 37, 8 (1997), p. 1322-1330.
160. S. G. Kulichikhin ; *et al.* "Rheokinetics of free-radical polymerization of acrylamide in an aqueous solution", *Polym. Eng. Sci.* **1997**, Vol. 37, No. 8, p. 1331-1338.

161. Sun, R. ; *et al.* "Rheology and rheokinetics of triethanolamine modified carboxymethyl hydroxyethyl cellulose", *Journal of Dispersion Science and Technology*, **2018**, Vol. 39, p. 923-928.
162. Lucio, B. & de la Fuente, J. L. "Chemorheology and Kinetics of High-Performance Polyurethane Binders Based on HMDI", *Macromol. Mater. Eng.* **2021**, Vol. 306, 2000617. <https://doi.org/10.1002/mame.202000617>
163. Sankhla, S. ; *et al.* "Altered rheokinetic and mechanical behavior of anhydride cured epoxy resin due to addition of cellulose nano-crystals", *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* , **2021**, Volume 2, 100124.
164. Thoma, C. ; *et al.* "Carbohydrate-hydroxymethylfurfural-amine adhesives: Chemorheological analysis and rheokinetic study", *Polymer*, **2021**, Vol. 231, 124128. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124128>
165. Rosa, R. P.; *et al.* "Modeling of Ring Opening Polymerization: A short review with insights on how to develop the method of moments" , *Chem. Eng. Sci.* **2021**, Vol. 246, pp. 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116934>
166. Zhou, Y.N. & Luo, Z.H. "State-of-the-art and progress in method of moments for the model-based reversible-deactivation radical polymerization", *Macromol. React. Eng.* **2016**, Vol. 10, Núm. 6, pp. 516-534. <https://doi.org/10.1002/mren.201500080>
167. Zapata-González, I. & Saldívar-Guerra, E. "The method of moments used in polymerization reaction engineering for 70 years: An overview, tutorial, and minilibrary" ; *Can. J. Chem. Eng.* **2023**; Vol. 101; pp. 5324–5356. <https://doi.org/10.1002/cjce.24972>
168. Schay, G. "Expectation, Variance, and Moments", en: *Introduction to Probability with Statistical Applications*, Birkhäuser, **2016**, 2da edición, pp. 279-349.
169. Cálculo e Interpretación de Momentos. http://cidecame.uaeh.edu.mx/lcc/mapa/PROYECTO/libro19/34clculo_e_interpretacin_de_momentos.html

170. Method of Moments. <https://online.stat.psu.edu/stat415/lesson/1/1.4>
171. Shardt, Y.A.W. "Theoretical Foundation for Statistical Analysis.", en: *Statistics for Chemical and Process Engineers. A modern Approach*, 2da edición: Springer, Cham, **2022**, pp. 31-88
https://doi.org/10.1007/978-3-030-83190-5_2
172. Probability Mass Functions. <https://online.stat.psu.edu/stat414/lesson/7/7.2>
173. Random variables and probability distributions.
https://www2.econ.iastate.edu/classes/econ500/hallam/documents/RV_Prob_Distributions.pdf
174. Krigbaum, W. R. & Flory, P. J. "Molecular weight dependence of the intrinsic viscosity of polymer solutions" ; *J. Polym. Sci.* ; **1953** ; Vol. 11, No. 1, Pp. 37-51
<https://doi.org/10.1002/pol.1953.120110103>
175. McCrackin, F. L. "Relationship of intrinsic viscosity of polymer solutions to molecular weight"; *Polymer* ; **1987** ; Vol. 28 ; pp. 1847-1850.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90289-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90289-8)
176. Gacén, J. ; *et al.* "Peso molecular y constantes viscosimétricas de las fibras acrílicas.", *Boletín Intexter (U.P.C.)*, **2000** , No. 118 ; pp. 45-48.
https://www.researchgate.net/publication/39427252_Peso_molecular_y_constantes_viscosimetricas_de_las_fibras_acrilicas
177. Teraoka, I. "Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties." *John Wiley & Sons*, **2002**, p. 64 -66.
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0471224510>
178. Lu, W. & Mays, J. "Capítulo 7 - Dilute solution viscometry of polymers", en: Malik, M. I. ; Mays, J. ; Shah, M. R. (Editores); *Molecular Characterization of Polymers. A Fundamental Guide* ; Elsevier; **2021**; pp 261-280.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819768-4.00008-7>

179. Mori, S. & Barth, H.G. "Approaches to Molecular Weight Calibration." en: *Size Exclusion Chromatography*, 1st ed.; Springer, Berlin, Heidelberg. Germany, **1999**; pp. 95-113
180. Hattam, P.; *et al.* "Conformational Characteristics of Some Model Polydienes and Polyolefins.", *Macromolecules* **1991**, 24, pp. 6199–6209.
181. Quirk, R.P. ; *et al.* "Butadiene Polymerization using Neodymium Versatate-Based Catalyst: Catalyst Optimization and Effects of Water and Excess Versatic Acid.", *Polymer* **2000**, 41, pp. 5903-5908.
182. Wilson, D.J. & Jenkins, D.K. "Butadiene polymerization using ternary neodymium-based catalyst systems - the effect of catalyst component addition order", *Polymer Bulletin* **1992** , 27, pp. 407-411.
183. Saldívar-Guerra, E. "Numerical Techniques for the Solution of the Molecular Weight Distribution in Polymerization Mechanisms, State of the Art" *Macromol. React. Eng.* **2020**, 2000010
<https://doi.org/10.1002/mren.202000010>
184. López-Carpy, B. ; *et al.* "Mathematical Modeling of the Molecular Weight Distribution in Low Density Polyethylene. I. Steady-State Operation of Multizone Autoclave Reactors", *Macromol. React. Eng.* **2018**, Vol. 12, 1800013.
<https://doi.org/10.1002/mren.201800013>
185. Soares, J.B.P.; *et al.* "Coordination Polymerization", en: *Polymer Reaction Engineering* (editor: J. M. Asua); *Blackwell Publishing*, **2007**, pp. 29-117
186. Penlidis, A.; *et al.* "Polymer Reaction Engineering", en: *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*; (editores: Saldívar-Guerra, E.; Vivaldo-Lima, E.); *John Wiley and Sons: Hoboken*, **2013**; pp. 249–271.
187. Valencia, L.; *et al.* "Ethylene Polymerization via Zirconocene Catalysts and Organoboron Activators: An Experimental and Kinetic Modeling Study.", *Processes* **2021**, 9, pp. 162.
<https://doi.org/10.3390/pr9010162>
188. Christensen, R. (2013). "Chapter 11: Multiple regression: matrix formulation". Recuperado el 4 de noviembre de 2024, de <https://math.unm.edu/~fletcher/SUPER/chap11.pdf>

189. The Pennsylvania State University, "5.4 - A Matrix Formulation of the Multiple Regression Model". Recuperado el 4 de noviembre de 2024, de <https://online.stat.psu.edu/stat462/node/132/>
190. Schwaab, M. & Pinto, J.C. ; "Optimum reparameterization of power function models", *Chem. Eng. Sci.* **2008**, 63, pp. 4631–4635
191. Barnes, H.A.; *et al.* "Viscosity" en: Rheology Series, *Elsevier*, 1989, Volume 3, pp. 11-35.
192. Brummer, R. "Analysis of Measuring Results and Correlations with Other Tests", en: Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions, *Springer* , Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/3-540-29087-7_8
193. Shaw, M. T. "Relationship between Stress and Rate of Deformation: The Newtonian Fluid", "Normal Stresses—Ordinary Behavior for Polymeric Fluids", en: Introduction to Polymer Rheology, *John Wiley & Sons*, **2012**, pp. 65 y 111.
194. Shampine, L. F.; Reichelt, M. W. The MATLAB ODE Suite. *SIAM J. Sci. Comput.* **1997**, 18, pp. 1–22.
195. MathWorks®. Fmincon. <https://la.mathworks.com/help/optim/ug/fmincon.html?lang=en> (Consultado el 10 de Abril de 2024).
196. Matyjaszewski, K. "Overview: Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization", en: Controlled Radical Polymerization, ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, **1998**.
197. Hustad, P.D.; *et al.* "An Exploration of the Effects of Reversibility in Chain Transfer to Metal in Olefin Polymerization.", *Macromolecules* **2008**, Vol. 41, pp. 4081–4089.

Capítulo 11. Anexos

ANEXO I

11.1 Reparametrización Óptima del Modelo de Función Potencia Multivariable

Para ajustar el modelo de función potencia multivariable $z = k x^a y^b$, se implementó un procedimiento de reparametrización óptima en MATLAB, con el objetivo de minimizar la correlación entre los parámetros a y b , mejorando la precisión de las estimaciones. El código MATLAB utilizado para llevar a cabo este procedimiento fue desarrollado con la asistencia de ChatGPT.

La reparametrización óptima se basa en el método descrito por Schwaab y Pinto (2007), que permite minimizar la correlación entre los parámetros del modelo de función potencia. Se recomienda consultar “M. Schwaab, J.C. Pinto, Optimum reparameterization of power function models, Chem. Eng. Sci. 2008, 63, pp. 4631–4635” para una explicación detallada del algoritmo subyacente.

Como se describió en la sección 6.5.2.2, el modelo de función potencia multivariable $\eta_0 = K_1 M_w^a X^b$ se puede expresar como:

$$z = k x^a y^b \quad (101)$$

Donde:

- z es la variable dependiente o respuesta del modelo (representando la viscosidad η_0),
- x e y son las variables independientes (representando M_w y X respectivamente),
- k es una constante de escala (representando la constante de proporcionalidad K_1),
- a y b son los exponentes que describen la relación de las variables independientes x e y con z .

La estimación directa de los parámetros k , a , y b puede llevar a correlaciones entre a , y b , lo que reduce la precisión y estabilidad numérica en la regresión. La **reparametrización óptima** busca introducir valores de referencia para x e y que minimicen o eliminen esta correlación.

11.2 Pasos para la Reparametrización Óptima

11.2.1 Definición de Valores de Referencia x_{ref} y y_{ref} :

Los valores de referencia x_{ref} y y_{ref} , son constantes elegidas para minimizar la correlación entre los parámetros. La fórmula para determinar estos valores, como se describe en Schwaab y Pinto, es:

$$x_{ref} = \exp\left(\frac{\sum_{i=1}^N z_i^2 \ln(x_i)}{\sum_{i=1}^N z_i^2}\right)$$

$$y_{ref} = \exp\left(\frac{\sum_{i=1}^N z_i^2 \ln(y_i)}{\sum_{i=1}^N z_i^2}\right)$$

Aquí, z_i es el valor observado de z para cada observación i (de un total de N). Estas fórmulas usan los datos experimentales para calcular los valores de referencia óptimos que minimicen la correlación, para garantizar que los parámetros reparametrizados a y b sean estadísticamente independientes. Estos valores son específicos para cada conjunto de datos y deben determinarse antes de la estimación de los parámetros.

11.2.2 Transformación del Modelo:

Con los valores x_{ref} y y_{ref} , se reparametriza el modelo original $z = k x^a y^b$, y se obtiene la ecuación :

$$z = k \cdot x_{ref}^a \cdot y_{ref}^b \cdot \left(\frac{x}{x_{ref}}\right)^a \cdot \left(\frac{y}{y_{ref}}\right)^b \tag{157}$$

Redefiniendo el parámetro del modelo k_{ref} como:

$$k_{ref} = k \cdot x_{ref}^a \cdot y_{ref}^b \tag{157}$$

Entonces:

$$z = k_{ref} \cdot \left(\frac{x}{x_{ref}}\right)^a \cdot \left(\frac{y}{y_{ref}}\right)^b \tag{157}$$

Aplicando logaritmos naturales a ambos lados de la ecuación, obtenemos una forma lineal del modelo:

$$\ln(z) = \ln(k_{ref}) + a \cdot \ln\left(\frac{x}{x_{ref}}\right) + b \cdot \ln\left(\frac{y}{y_{ref}}\right) \quad (157)$$

Definimos nuevas variables transformadas:

$$X' = \ln\left(\frac{x}{x_{ref}}\right) \quad (157)$$

$$Y' = \ln\left(\frac{y}{y_{ref}}\right) \quad (157)$$

$$Z' = \ln(z) \quad (157)$$

La ecuación reparametrizada queda entonces en forma lineal:

$$Z' = \ln(k_{ref}) + a \cdot X' + b \cdot Y' \quad (157)$$

11.2.3 Estimación de los Parámetros $\ln(k_{ref})$, a , y b :

Usando regresión lineal múltiple, se estiman los parámetros $\ln(k_{ref})$, a , y b en esta ecuación linealizada.

Esto proporciona un modelo ajustado con parámetros estadísticamente independientes gracias a la selección óptima de x_{ref} y y_{ref} .

11.2.4 Recuperación del Parámetro k

Después de obtener $\ln(k_{ref})$, a , y b , el parámetro original k se recupera mediante la relación:

$$k = \frac{\exp(\ln(k_{ref}))}{x_{ref}^a \cdot y_{ref}^b} = \frac{k_{ref}}{x_{ref}^a \cdot y_{ref}^b} \quad (157)$$

11.2.5 Verificación de Correlación entre Parámetros

Después de la reparametrización y estimación de los parámetros, es crucial verificar que los parámetros a y b no estén correlacionados. Esto se puede hacer mediante el análisis de la matriz de correlación de los coeficientes a y b . Se debe verificar que los coeficientes de correlación entre a y b sean cercanos a cero, lo cual indica que los parámetros son independientes.

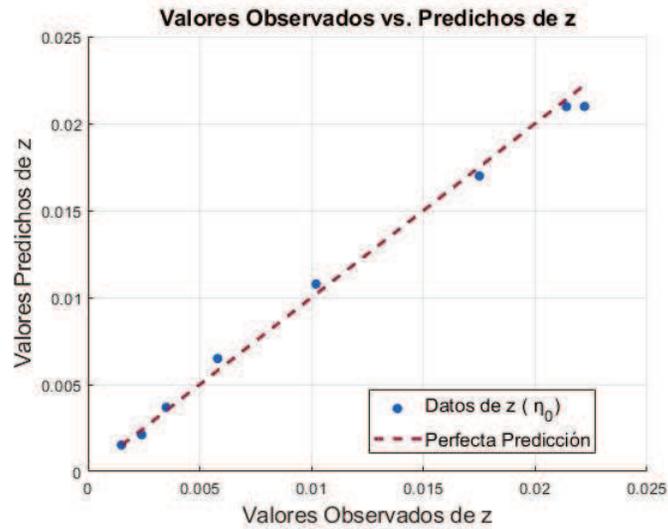


Figura 95. Ajuste del modelo $z = k x^a y^b$ ($\eta_0 = K_1 M_w^a X^b$) con los datos experimentales.

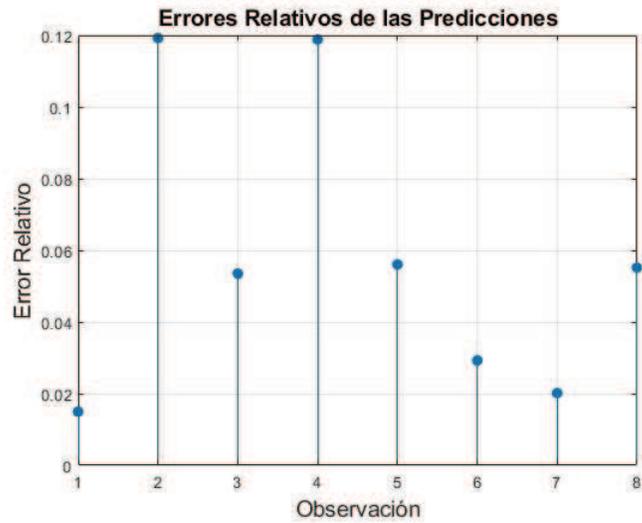


Figura 96. Errores relativos entre valores calculados y valores de datos experimentales.

Del programa se obtuvo la siguiente información:

- **Parámetros estimados:**
 - $k = 5.7906 \times 10^{-10}$
 - $a = 0.7470$
 - $b = 1.6560$
- **Valor de referencia** $x_{ref} = 0.8818$
- **Valor de referencia** $y_{ref} = 35454.8344$

Tabla 13. Matriz de Correlación:

	<i>k</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>k</i>	1.0000	0.2722	0.4355
<i>a</i>	0.2722	1.0000	-0.4938
<i>b</i>	0.4355	-0.4938	1.0000

Análisis de la matriz de correlación:

1. **Correlaciones entre los parámetros:**

- ***k* y *a***: Correlación positiva de **0.2722**. Es positiva pero baja, indicando una relación leve entre estos parámetros.
- ***k* y *b***: Correlación positiva de **0.4355**. Una relación algo más fuerte que con *a*, pero sigue siendo moderada. Esto sugiere que *k* y *b* tienen cierta conexión.
- ***a* y *b***: Correlación negativa de **-0.4938**. Esto sugiere una relación inversa moderada entre *a* y *b*. A medida que uno aumenta, el otro tiende a disminuir, lo que podría complicar el ajuste del modelo.

En particular, la correlación negativa entre *a* y *b* podría implicar que un aumento en la sensibilidad del modelo a uno de estos parámetros podría estar relacionado con un ajuste a la baja en el otro. Esto es algo a considerar al evaluar la robustez de las estimaciones.

Conclusión:

No es una situación ideal. Aunque no hay correlaciones extremas, hay correlaciones suficientes para preocuparnos por la multicolinealidad entre los parámetros a y b .

Es recomendable investigar la relación entre estos parámetros y considerar métodos para reducir la multicolinealidad, como la reparametrización, o uso de técnicas de regularización.

11.2.6 Código MATLAB

```
% Reparametrización Óptima de Modelos de Función Potencia Multivariable
% Modelo:  $z = k * x^a * y^b$ 

% Limpiar el entorno
clear; clc; close all;

%% 1. Entrada de Datos
% Definir los datos experimentales
z = [0.0015, 0.0024, 0.0035, 0.0058, 0.0102, 0.0175, 0.0214, 0.0222]';
y = [29095.84617, 18668.63963, 21041.96722, 25127.64415, 29649.91286,
34618.2396, 37622.5434, 36987.01972]';
x = [0.0499523, 0.2072959, 0.3348503, 0.4815763, 0.6576156, 0.8583703,
0.9461353, 0.9829592]';

% Asegurarse de que los vectores son columnas
x = x(:);
y = y(:);
z = z(:);

% Número de observaciones
N = length(z);

%% 2. Cálculo de  $x_{ref}$  y  $y_{ref}$ 
% Calcular  $z_i^2$ 
z_squared = z.^2;

% Calcular los numeradores y el denominador para  $x_{ref}$  y  $y_{ref}$ 
numerador_x = sum(z_squared .* log(x));
numerador_y = sum(z_squared .* log(y));
denominador = sum(z_squared);

% Calcular  $x_{ref}$  y  $y_{ref}$ 
x_ref = exp(numerador_x / denominador);
y_ref = exp(numerador_y / denominador);

fprintf('Valor de referencia x_ref: %.4f\n', x_ref);
fprintf('Valor de referencia y_ref: %.4f\n', y_ref);
```

```

%% 3. Transformación de Datos
% Transformar las variables independientes para linealizar el modelo
X_prime = log(x / x_ref);
Y_prime = log(y / y_ref);
ln_z = log(z);

%% 4. Regresión Lineal Múltiple
% Construir la matriz de diseño con una columna de unos, X_prime y
Y_prime
X_design = [ones(N,1), X_prime, Y_prime];

% Realizar la regresión lineal múltiple para estimar los parámetros
coefficients = X_design \ ln_z;

% Extraer los coeficientes
A_ref = coefficients(1);
a = coefficients(2);
b = coefficients(3);

% Estimar k_ref y luego k
k_ref = exp(A_ref);
k = k_ref / (x_ref^a * y_ref^b);

%% 5. Mostrar Resultados
fprintf('\nEstimaciones de los Parámetros:\n');
fprintf('k: %.14f\n', k);
fprintf('a: %.4f\n', a);
fprintf('b: %.4f\n', b);

%% 6. Verificación de la Independencia de los Parámetros
% Calcular la matriz de correlación de los coeficientes
% Primero, calcular los residuos
ln_z_pred = X_design * coefficients;
residuos = ln_z - ln_z_pred;

% Estimar la varianza del error
sigma_squared = sum(residuos.^2) / (N - length(coefficients));

% Calcular la matriz de covarianza
cov_matrix = sigma_squared * inv(X_design' * X_design);

% Calcular la matriz de correlación
std_errors = sqrt(diag(cov_matrix));
corr_matrix = cov_matrix ./ (std_errors * std_errors');

fprintf('\nMatriz de Correlación de los Coeficientes:\n');
disp(corr_matrix);

%% 7. Predicción y Evaluación del Modelo
% Calcular los valores predichos de z utilizando el modelo ajustado
z_pred = k * x.^a .* y.^b;

```

```
% Calcular el error relativo
error_relativo = abs(z - z_pred) ./ z;

% Mostrar los valores observados vs predichos
figure;
scatter(z, z_pred, 'filled');
hold on;
plot([min(z), max(z)], [min(z), max(z)], 'r--', 'LineWidth', 2);
xlabel('Valores Observados de z');
ylabel('Valores Predichos de z');
title('Valores Observados vs. Predichos de z');
legend('Datos', 'Perfecta Predicción');
grid on;

% Mostrar los errores relativos
figure;
stem(error_relativo, 'filled');
xlabel('Observación');
ylabel('Error Relativo');
title('Errores Relativos de las Predicciones');
grid on;

%% 8. Guardar Resultados (Opcional)
% Puedes guardar los parámetros estimados en un archivo
% save('parametros_estimados.mat', 'k', 'a', 'b', 'x_ref', 'y_ref');
```

Capítulo 12. Índice de figuras

Figura 1. Tres posibles estados estacionarios en un CSTR.	5
Figura 2. Polietileno ramificado obtenido por polimerización vía radicales libres	8
Figura 3. Polietileno lineal obtenido vía catalizadores Ziegler-Natta	9
Figura 4. Catalizador de Ziegler	9
Figura 5. Representación de las cadenas de polietileno ordenadas	10
Figura 6. Estereorregularidad de polímeros sintetizados vía catalizadores Ziegler Natta.	10
Figura 7. Monómeros de dienos conjugados.	15
Figura 8. Polimerización de butadieno y microestructuras producidas.	16
Figura 9. Catalizadores de carboxilatos de neodimio: versatato de neodimio	17
Figura 10. Activación del sistema catalítico	18
Figura 11. Múltiples especies activas en catalizadores Ziegler Natta: a) Comparación entre un catalizador de múltiples especies activas (múltiples sitios activos) y un catalizador de sitio único, y b) Diferentes especies activas presentes en un catalizador.	19
Figura 12. Esquema de iniciación de la polimerización del β -mirceno con un catalizador con un precursor de Nd: a) Coordinación de la especie activa con el monómero, b) Simplificación de las estructuras, c) inserción del monómero a la especie activa.	24 25
Figura 13. Esquema de propagación de cadena: a) Cadena propagante con una unidad monomérica, b) Coordinación de la segunda unidad monomérica en la cadena, c) Inserción de la segunda unidad monomérica de adición de la segunda unidad monomérica con estructuras simplificadas.	25
Figura 14. Esquema general de la propagación de cadena.	26
Figura 15. Transferencia de cadena irreversible de la cadena propagante al ATC (agente de transferencia de cadena).	27
Figura 16. Transferencia de cadena reversible de la especie activa a la especie inactiva.	30
Figura 17. Polimerización de 1,3 butadieno con el sistema catalítico $\text{Nd}(\text{OiPr})_3/\text{Al}(\text{iBu})_2\text{H}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$.	31
Figura 18. Polimerización de 1,3 butadieno con el sistema catalítico $\text{Nd}(\text{OiPr})_3/\text{Al}(\text{iBu})_2\text{H}/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$.	31

Figura 19. Mecanismo CCTP para la polimerización de 1,3-butadieno iniciado mediante el sistema $[NdV_3] / [Al(i-Bu)_2H] / [Me_2SiCl_2]$.	32
Figura 20. Estructura química del Isopreno, β -mirceno y el trans- β -mirceno.	33
Figura 21. Estructuras isoméricas del mirceno.	34
Figura 22. Representación esquemática de las microestructuras del polimirceno.	35
Figura 23. Representación de cambios en viscosidad en función de la conversión (X) en polimerizaciones en masa, solución, emulsión y suspensión.	36
Figura 24. Perfil de velocidad de un fluido entre dos láminas planas paralelas en un flujo de corte simple estacionario. Relación entre el esfuerzo cortante (τ_{xy}) y la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$).	39
Figura 25. Perfil de velocidad de un fluido entre dos láminas planas paralelas en un flujo de corte simple estacionario, en una representación tridimensional.	40
Figura 26. Representación del tensor de esfuerzos viscosos mediante sus componentes en un elemento de volumen cúbico. Aquí, cada superficie puede experimentar un componente de esfuerzo normal (fuerza aplicada perpendicular a la superficie), y dos componentes de esfuerzo de corte (fuerza aplicada tangencialmente a la superficie). Se muestran las direcciones de los esfuerzos normales (τ_{xx} , τ_{yy} , τ_{zz}) y cortantes (τ_{xy} , τ_{yx} , τ_{xz} , τ_{zx} , τ_{yz} , τ_{zy}) cuando estos son positivos.	42
Figura 27. Perfil de velocidad de un fluido confinado en dos cilindros concéntricos.	48
Figura 28. Diagrama de la curva del esfuerzo de corte τ_{xy} frente a velocidad de corte $\dot{\gamma}$ para fluidos Newtonianos y no Newtonianos.	51
Figura 29. Diagrama de la curva del esfuerzo de corte frente a velocidad de corte para distintos fluidos.	52
Figura 30. Diagrama de la curva del esfuerzo de corte frente a velocidad de corte en fluidos dependientes del tiempo.	52
Figura 31. Curva de flujo de Solución de PAAm (Poliacrilamida) en agua a 25°C : $M_w = 7.9 \cdot 10^6$; $c = 0.1\%$ en peso.	53
Figura 32. Viscosidad a corte 0, η_0 , frente a peso molecular para varios polímeros, en escalas logarítmicas. Los ejes se han desplazado para evitar aglomeraciones. Las líneas en el régimen de bajo peso molecular tienen pendientes de uno, mientras que las líneas en el régimen de alto peso molecular tienen pendientes de 3.4.	54

Figura 33. Viscosidad como función del peso molecular: a) M_c , contribución monomérica y la contribución por enredos independientes, y b) Comportamiento real del doble régimen en un polímero.	56
Figura 34. Doble régimen de η_0 frente a M_w en soluciones con diferentes concentraciones.	61
Figura 35. Representación gráfica de la "distribución de las longitudes de cadena en número".	67
Figura 36. Representación gráfica de la "distribución de las longitudes de cadena en peso".	68
Figura 37. Representación gráfica de la "distribución del peso molecular por número" como x_i vs M_i .	70
Figura 38. Representación gráfica de la "distribución del peso molecular por peso" como w_i vs M_i .	70
Figura 39. Etapa inicial de la polimerización en Exp. 1 y Exp. 2: a) seguimiento desde la etapa inicial hasta altos tiempos de polimerización, y b) seguimiento desde la etapa inicial hasta bajos tiempos de polimerización.	82
Figura 40. Distribución de pesos moleculares (DPM) de Exp. 1 a bajas conversiones.	83
Figura 41. Mecanismo de reacción propuesto para la polimerización CCTP de β -mirceno.	85
Figura 42. Selección de temperaturas de polimerización: a) Temperaturas mínimas para la polimerización, b) Temperaturas máximas para la polimerización	107
Figura 43. Repetibilidad de la polimerización Exp.2: a) Replicas de la reacción, b) Promedio (\bar{X}) y desviación estándar (σ) en la reacción Exp. 2.	108
Figura 44. Evolución de pesos moleculares en las reacciones por triplicado de Exp.2: a) Evolución de M_w , y b) Evolución de M_n	109
Figura 45. Evolución de pesos moleculares en las reacciones de Exp.2 con mayor similitud: a) Evolución de M_w , y b) Evolución de M_n .	109
Figura 46. Evolución de pesos moleculares M_w en las reacciones por triplicado de Exp.2, con valores ajustadas para coincidencia en conversión: a) M_w de las replicas de la reacción, b) Promedio (\bar{X}) y desviación estándar (σ) de los M_w en la reacción Exp. 2.	110
Figura 47. Curvas de conversión frente al tiempo de polimerización de β -mirceno para: a) Polimerizaciones a 50, 60 y 70 °C (Exp. 1, Exp. 2 y Exp. 3 respectivamente) y b) Polimerizaciones con relaciones (aparentes) de catalizador-Monómero de 1-750 y 1-600 (Exp.2 y Exp.4 respectivamente).	111

Figura 48. a) Gráfica de $-\ln(1 - X)$ frente al tiempo de polimerización t para las reacciones a 50, 60 y 70 °C (Exp.1, Exp.2 y Exp.3), y b) Regresión lineal de la gráfica de $-\ln(1 - X)$ frente al tiempo t para las polimerizaciones a 50, 60 y 70 °C para obtener las curvas de pseudo-primer orden.	113
Figura 49. Efecto de la reacción de terminación y de iniciación en la cinética de reacción	115
Figura 50. Comportamiento anómalo en la cinética de primer orden	115
Figura 51. a) Efecto de la baja velocidad en la reacción de iniciación en el comportamiento cinético, b) Efecto de la reacción de terminación en el comportamiento cinético.	116
Figura 52. Polimerización con $[P_n]$ constante	117
Figura 53. Polimerización con $[P_n]$ variable	117
Figura 54. a) Conversión frente al tiempo del Exp. 2, Exp. 4 y el Exp. 5, b) Cinética de primer orden en Exp. 4 y el Exp. 5.	118
Figura 55. a) Regresión lineal en evolución del peso molecular de Exp. 1 ; b) Dispersidad de Exp. 1	119
Figura 56. a) Regresión lineal en evolución del peso molecular de Exp. 2 ; b) Dispersidad de Exp. 2	120
Figura 57. a) Regresión lineal en evolución del peso molecular de Exp. 3 ; b) Dispersidad de Exp. 3	120
Figura 58. a) Regresión lineal en evolución del peso molecular de Exp. 4 ; b) Dispersidad de Exp. 4	120
Figura 59. a) Regresión lineal en evolución del peso molecular de Exp. 5 ; b) Dispersidad de Exp. 5	121
Figura 60. Distribuciones de pesos moleculares: a) DPM y la deconvolución para Exp. 1 al 2,6 % de conversión, b) Evolución de la DPM en conversión para Exp. 1, c) DPM y la deconvolución para Exp. 3 al 9,9 % de conversión, d) Evolución de la DPM en conversión para Exp. 3, e) DPM y la deconvolución para Exp. 4 al 5 % de conversión. f) Evolución del DPM en conversión por Exp. 4, g) DPM y la deconvolución para Exp. 5 al 1,9 % de conversión, y h) Evolución de la DPM en conversión para Exp. 5.	123 124
Figura 61. DPM frente a conversión de Exp. 1 c) Perfiles de GPC en las primeras tres conversiones: $X=0.026$, $X=0.046$ y $X=0.297$. d) DPM en frente de conversión a partir de conversión $X=0.046$. Los pesos moleculares aumentan, y la DPM se estrecha, conforme aumenta la conversión.	125

<p>Figura 62. DPM frente a conversión de Exp. 5</p> <p>c) Perfiles de GPC en las primeras tres conversiones: $X=0.050$, $X=0.207$ y $X=0.335$.</p> <p>d) DPM en frente de conversión a partir de conversión $X=0.207$. Los pesos moleculares aumentan, y la DPM se estrecha, conforme aumenta la conversión.</p>	<p>126</p>
<p>Figura 63. Comparación entre valores experimentales y valores optimizados para Exp. 2, variando $[AIR_x]_0$: a) Concentración de monómero, b) M_n, y c) M_w.</p>	<p>129</p>
<p>Figura 64. Comparación entre los datos experimentales (círculos), la solución que usa los valores de suposición (líneas punteadas) y la solución que usa los valores optimizados (líneas rojas) para Exps. 1 (a-c), Exp. 2 (d-f), Exp. 3 (g-i), Exp. 4 (j-l) y Exps. 5 (m-o). Concentración de monómero restante (a,d,g,j,m), M_n (b,e,h,k,n) y M_w (c,f,i,l,o).</p>	<p>131</p>
<p>Figura 65. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y las soluciones del modelo (líneas) para el Exp 1 – Simulación 50°C : (a) Perfil de conversión, (b) Variación de M_n^I y M_w^I versus conversión, (c) Variación de M_n^{II} y M_w^{II} versus conversión, (d) M_n y M_w (Globales) versus conversión. (e) Dispersión versus conversión, (f) N_p versus tiempo.</p>	<p>134</p>
<p>Figura 66. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y las soluciones del modelo (líneas) para el Exp 2 – Simulación 60°C : (a) Perfil de conversión, (b) M_n^I y M_w^I versus conversión, (c) M_n^{II} y M_w^{II} versus conversión, (d) M_n y M_w (Globales) versus conversión, (e) Dispersión versus conversión, (f) N_p versus tiempo.</p>	<p>134</p>
<p>Figura 67. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y las soluciones del modelo (líneas) para el Exp 3 – Simulación 70°C : (a) Perfil de conversión, (b) M_n^I y M_w^I versus conversión, (c) M_n^{II} y M_w^{II} versus conversión, (d) M_n y M_w (Globales) versus conversión, (e) Dispersión versus conversión, (f) N_p versus tiempo.</p>	<p>135</p>
<p>Figura 68. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y las soluciones del modelo (líneas) para el Exp 4: (a) Perfil de conversión, (b) M_n^I y M_w^I versus conversión, (c) M_n^{II} y M_w^{II} versus conversión, (d) M_n y M_w (Globales) versus conversión, (e) Dispersión versus conversión, (f) N_p versus tiempo. Exp 4 – Simulación 60°C (Relación M/Cat = 600).</p>	<p>135</p>
<p>Figura 69. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y las soluciones del modelo (líneas) para el Exp 5: (a) Perfil de conversión, (b) M_n^I y M_w^I versus conversión, (c) M_n^{II} y M_w^{II} versus conversión, (d) M_n y M_w (Globales) versus conversión, (e) Dispersión versus conversión, (f) N_p versus tiempo. Exp 5 – Simulación 60°C (Relación M/Cat = 1000).</p>	<p>136</p>
<p>Figura 70. Diagrama de Arrhenius para un conjunto de valores k_j para especies poliméricas del Tipo II, en la CCTP de β-mirceno para Exp. 1, 2 y 3.</p>	<p>137</p>
<p>Figura 71. Diagrama de Arrhenius para los valores de $k_{p,II}$ y $k_{trc,II}$ para la CCTP de β-mirceno (indicados como $\ln(k_{p,II})[\text{mirceno}]$ y $\ln(k_{trc,II})[\text{mirceno}]$), y para los valores de k_p y k_{trc} obtenidos por Cavalcante para la CCTP de isopreno (indicados como $\ln(k_p)[\text{mirceno}]$ y $\ln(k_{trc})[\text{mirceno}]$).</p>	<p>139</p>

<p>Figura 72. Diagrama de Arrhenius para un conjunto de valores k_i para las especies de Tipo I, para el CCTP de β-mirceno para Exp. 1, 2 y 3.</p>	<p>141</p>
<p>Figura 73. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y las soluciones del modelo (líneas) para el Exp 1: (a) Perfil de conversión, (b) M_n^I y M_w^I versus conversión, (c) M_n^{II} y M_w^{II} versus conversión, (d) M_n y M_w (Globales) versus conversión, (e) Dispersión versus conversión, (f) N_p versus tiempo.</p>	<p>142</p>
<p>Figura 74. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y las soluciones del modelo (líneas) para el Exp 2: (a) Perfil de conversión, (b) M_n^I y M_w^I versus conversión, (c) M_n^{II} y M_w^{II} versus conversión, (d) M_n y M_w (Globales) versus conversión, (e) Dispersión versus conversión, (f) N_p versus tiempo.</p>	<p>142</p>
<p>Figura 75. Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y las soluciones del modelo (líneas) para el Exp 3: (a) Perfil de conversión, (b) M_n^I y M_w^I versus conversión, (c) M_n^{II} y M_w^{II} versus conversión, (d) M_n y M_w (Globales) versus conversión, (e) Dispersión versus conversión, (f) N_p versus tiempo.</p>	<p>143</p>
<p>Figura 76. Análisis del comportamiento Cinético para el Exp 1: a) Perfiles de concentración versus conversión en escala Log-Log, y b) Perfiles de concentración versus conversión en escala Lin-Log, con acercamiento en el rango de conversión de 1.5 a 4.0%.</p>	<p>144</p>
<p>Figura 77. Conversión aportada por cada especie activa al inicio de la polimerización; a) Simulación de conversión frente a tiempo frente a datos experimentales, b) Simulación del aporte de la especie I a la conversión, c) Simulación del aporte de la especie II a la conversión, d) Conversión aportada por la especie I comparada con la conversión global, e) Conversión aportada por la especie II comparada con la conversión global.</p>	<p>146</p>
<p>Figura 78. Gráficos del número de cadenas poliméricas producidas por átomo de neodimio, N_p. (a) Efecto de la temperatura, Exp. 1-3, $[M]_0 / [Nd]_0 = 660$. (b) Efecto de la relación $[M]_0 / [Nd]_0$, Exp. 2, 4 y 5 a 60°C.</p>	<p>147</p>
<p>Figura 79. Efectos en la velocidad de iniciación de la especie del tipo II en la polimerización del β-mirceno. Para la simulación se utilizaron valores de $k_{in,II}$ de 2×10^{-3} (modelo 1, línea continua), de 4×10^{-3} (modelo 2, línea discontinua) y $2 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (modelo 3, línea de puntos y guiones). Los círculos vacíos (o) y los asteriscos (*) representan los datos experimentales obtenidos de la reacción Exp. 1.</p>	<p>149</p>
<p>Figura 80. Efectos en la velocidad de propagación de la especie del tipo II en la polimerización del β-mirceno. En la simulación se utilizaron valores de $k_{p,II}$ de 0.75 (modelo 1, línea punteada), de 0.5 (modelo 2, línea de puntos y guiones) y $1.5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (modelo 3,</p>	<p>150</p>

línea discontinua). Los círculos vacíos (o) y los asteriscos (*) representan los datos experimentales obtenidos de la reacción Exp. 1.	
Figura 81. Esquematación del efecto de la dispersidad en un mismo número cadenas poliméricas con un mismo número de unidades poliméricas.	151
Figura 82. Efectos en la velocidad de propagación de la especie del tipo II en la polimerización del β -mirceno. Para la simulación se utilizaron valores de $k_{da1,II}$ de 7×10^{-4} (modelo 1), de 0 (modelo 2) y $9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (modelo 3). Los círculos vacíos (o) y los asteriscos (*) representan los datos experimentales obtenidos de la reacción Exp. 1.	152
Figura 83. Efectos en la velocidad de propagación de la especie del tipo II en la polimerización del β -mirceno. Para la simulación se utilizaron valores del $k_{trc,II}$ de 200 (modelo 1), de 20 (modelo 2) y $2000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (modelo 3).	153
Figura 84. Efectos en la velocidad de transferencia irreversible de la especie del tipo II en la polimerización del β -mirceno. Para la simulación se utilizaron valores de $k_{trc,II}$ de 0 (modelo 1) y de 200 (modelo 2).	155
Figura 85. Efectos en la velocidad de propagación de la especie del tipo II en la polimerización del β -mirceno. Para la simulación se utilizaron valores de k_{tr} de $0.44 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (modelo 1), de 0 (modelo 2) y $4.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (modelo 3).	156
Figura 86. Efectos en la velocidad de propagación de la especie del tipo II en la polimerización del β -mirceno. Para la simulación se utilizaron valores de $k_{da2,II}$ $4.60 \times 10^{-5} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ para el modelo 1, de 1.84×10^{-4} para modelo 2 y $0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ para modelo 3.	157
Figura 87. a) Plano de regresión de la ecuación linealizada del modelo reocinético y los logaritmos de los valores de datos experimentales, y b) Superficie del modelo reocinético y valores de datos experimentales.	159
Figura 88. $\log(\eta_0/M_w^a)$ frente a $\log(X)$ de Exp. 5 : a) asumiendo valor de $a = 1.0$, y b) asumiendo valor de $a = 1.4$.	161
Figura 89. Simulación con el modelo reocinético utilizando un valor de $a = 1.0$	162
Figura 90. Simulación con el modelo reocinético utilizando un valor de $a = 1.4$	162
Figura 91. Simulación con el modelo reocinético utilizando un valor de $a = 1.6$	163

Figura 92. Doble régimen de η_0 frente a M_w en soluciones con diferentes concentraciones (Repetición de la Figura 34 , sección: 2.5 Reocinética).	166
Figura 93. Comportamiento de η_0 frente a M_w : a) Valores de exponente a en el régimen monomérico, de transición y de alto enredo, y a) Valores variables de exponente a en el régimen de transición.	168
Figura 94. Simulación con el modelo reocinético utilizando un valor de $a = 1.65$.	171
Figura 95. Ajuste del modelo $z = k x^a y^b$ ($\eta_0 = K_1 M_w^a X^b$) con los datos experimentales	199
Figura 96. Errores relativos entre valores calculados y valores de datos experimentales.	199

Capítulo 13. Índice de Tablas

Tabla 1. Generaciones de catalizadores Ziegler-Natta.	13
Tabla 2. Temperatura de operación y concentraciones iniciales.	78
Tabla 3. Mecanismo de reacción por especies del tipo I y del tipo II	86
Tabla 4. Polimerizaciones a diferente temperatura con igual relación de $[M]_0 / [Nd]_0$	106
Tabla 5. Polimerizaciones a 60 °C con diferente relación de $[M]_0 / [Nd]_0$	106
Tabla 6. Constantes de propagación aparentes y constantes de propagación	114
Tabla 7. Constantes de velocidad cinética estimadas para el CCTP de β -mirceno.	133
Tabla 8. Valores de R^2 y la raíz del error cuadrático medio ($RMSE$) para la predicción del modelo de datos de $[M]$, M_n y M_w .	133
Tabla 9. Valores de viscosidad η_0 a su correspondiente conversión X .	158
Tabla 10. Resultados de la regresión lineal múltiple.	160
Tabla 11. Valores de R^2 y la raíz del error cuadrático medio ($RMSE$) para la predicción de η_0 por el modelo, con los diferentes valores de α .	163
Tabla 12. Valores de R^2 y la raíz del error cuadrático medio ($RMSE$) para la predicción de η_0 y M_w por el modelo.	164
Tabla 13. Matriz de Correlación:	200