



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**Tesis de Doctor en Ingeniería Química**

**SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS DE  
COPOLÍMEROS DE ESTIRENO Y MONÓMEROS ACRÍLICOS  
DE ESTRUCTURA CONTROLADA**

**CECILIA FORTUNATTI**

Bahía Blanca

Argentina

2015









**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**Tesis de Doctor en Ingeniería Química**

**SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS DE**  
**COPOLÍMEROS DE ESTIRENO Y MONÓMEROS ACRÍLICOS**  
**DE ESTRUCTURA CONTROLADA**

**CECILIA FORTUNATTI**

Bahía Blanca

Argentina

2015



## **PREFACIO**

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre Enero del 2011 y Marzo del 2015, bajo la dirección de los Dres. Claudia Sarmoria y Mariano Asteasuain, ambos Profesores de la Universidad Nacional del Sur e Investigadores del CONICET.

Cecilia Fortunatti



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el ....../...../..... , mereciendo la calificación de .....(.....)





## ***Agradecimientos***

El trabajo de una tesis nunca resulta del esfuerzo individual de una sola persona. En estos años recibí la ayuda y el apoyo incondicional de mucha gente, a quienes quiero agradecer:

Muy especialmente, a mis directores, Mariano y Claudia, por la guía y ayuda que me brindaron y, sobre todo, la paciencia que tuvieron. A Adriana ya que este trabajo no hubiera sido lo mismo sin su apoyo y sus valiosos aportes. La dedicación con la que los tres me han ayudado a realizar este trabajo es admirable.

A mi familia, en especial, a mamá y papá, que me alentaron a lo largo de toda mi vida sin exigencias de ningún tipo. A Ale que me acompañó siempre y me dio todo su apoyo en este cambio de carrera.

A todos los becarios de Polímeros por los mates, los almuerzos y la compañía. En especial, a Anita, Eri, Vivi y Yane por estar en todas, por las charlas y las risas. A Julie, Aníbal, Aldi, Verito, Fer, Guapa y todos los demás que no alcanzo a nombrar pero son igual de especiales e hicieron que estos años fueran tan lindos.

Al hermoso grupo de trabajo que compone PLAPIQUI y, en especial, Polímeros. No deja de sorprenderme que tantas personas tan distintas trabajando juntas generen un ambiente laboral tan fantástico.

Al CONICET por el apoyo financiero brindado.



A mamá y papá



## **Resumen**

En el mercado actual resultan de interés los polímeros de estructura controlada, conocidos como especialidades. El método tradicional para obtenerlos, la polimerización iónica, requiere condiciones de alta pureza que dificultan en gran medida su implementación industrial. Una alternativa reciente está dada por los procesos de polimerización radicalaria controlada (CRP), que permiten obtener polímeros con características bien definidas bajo condiciones operativas y de pureza compatibles con la práctica industrial.

Las características finales de los polímeros obtenidos por CRP dependen de un número importante de variables por lo que es deseable contar con una herramienta de cálculo que posibilite profundizar la comprensión de estos procesos de modo de facilitar su implementación práctica.

En esta tesis se desarrollan modelos para procesos de CRP, en sus variantes polimerización mediada por nitróxidos (NMP) y polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT). Se consideraron tanto homopolimerizaciones como copolimerizaciones. Los modelos emplean el método de los momentos y la técnica de las funciones generadoras de probabilidad (pgf), tanto univariadas como multivariadas. Los modelos desarrollados permiten predecir tanto las propiedades medias (tales como  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  y composición, entre otras) como calcular la MWD completa y la distribución de composición y de longitudes de secuencia en los copolímeros.

Estos modelos fueron utilizados para simular polimerizaciones bajo diferentes condiciones operativas y en distintos tipos de reactor (batch, semibatch y tubular con alimentaciones laterales). Los resultados obtenidos permitieron establecer relaciones

entre las condiciones de operación y la estructura molecular del material producido. Además se realizaron optimizaciones tendientes a la determinación de políticas operativas que condujeran a la producción de materiales con propiedades pre-determinadas.

Los resultados muestran que las herramientas de cálculo desarrolladas tienen gran potencial para asistir en el desarrollo de materiales con propiedades pre-especificadas y en el estudio cinético de los procesos considerados.

## ***Abstract***

Polymers with controlled structure, or specialty polymers, are of great interest in today's market. The traditional method for obtaining them, ionic polymerization, requires such high standards of purity that it becomes almost impracticable in industrial settings. A recent alternative is provided by controlled radical polymerization processes (CRP), which allow obtaining polymers with well-defined characteristics under operating and purity conditions compatible with industrial practice.

The final characteristics of polymers obtained by CRP depend on a large number of variables. Because of this it is desirable to have a modeling tool that allows increasing the comprehension of these processes and facilitates their practical implementation.

In this thesis models for CRP processes are developed. Two variations of CRP are considered: nitroxide mediated polymerization (NMP) and reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT). Both homopolymerizations and copolymerizations were considered. The models use the method of moments and the probability generating function (pgf) technique, both univariable and multivariable. The models are able to predict not only average properties (such as  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$ , and composition, among others) but they can also calculate the complete MWD, the composition distribution and the sequence length distribution.

These models were used to simulate polymerizations under different operating conditions in different types of reactor (batch, semibatch and tubular with side feeds). The results allowed establishing relationships between the operating conditions and the molecular structure of the produced material. The models were also used in

optimizations aiming at the determination of operating policies leading to the production of materials with pre-specified properties.

The results show that the modeling tools developed in this thesis have great potential for assisting in the development of materials with pre-specified properties, and in the study of the kinetics of the processes under consideration.



# ÍNDICE

---

<b>Índice</b>	i
<b>Índice de Tablas</b>	vii
<b>Índice de Figuras</b>	ix
<b>CAPÍTULO 1 - Introducción</b>	1
1.1- Trascendencia de los polímeros. Su estructura molecular y la influencia sobre sus propiedades finales	3
1.2- Polimerización radicalaria controlada	10
1.3- Simulación de reacciones de polimerización	18
1.4- Objetivos	21
<b>CAPÍTULO 2 - Metodología</b>	23
2.1- Generalidades acerca de las metodologías utilizadas para modelado matemático de la síntesis de polímero	25
2.1.1- Modelado de las propiedades medias	25
2.1.2- Modelado de las longitudes de secuencia de comonómeros	26
2.1.3- Modelado de la MWD completa	26
2.2- Ecuaciones de balance	29
2.3- Método de los momentos	32
2.4- Funciones generadoras de probabilidad (pgf)	36
2.4.1- Método de inversión numérica de Papoulis	39
2.4.2- Procedimiento para hallar el parámetro $N$ óptimo	43
2.4.3- Errores numéricos	43
2.5- Sistema operativo y programa utilizados	44

<b><i>CAPÍTULO 3 - Simulación de sistemas de homopolimerización vía RAFT</i></b>	47
3.1- Características de las polimerizaciones RAFT	49
3.2- Estado del arte	53
3.3- Mecanismo cinético de las polimerizaciones RAFT	58
3.3.1- Momentos y pgf de la MWD	60
3.3.2- Velocidades de reacción	62
3.3.3- Modelo matemático	67
3.4- Objetivos específicos	67
3.4.1- Tiempo de reacción fijo	68
3.4.2- Conversión final de monómero fija	68
3.4.3- Análisis de sensibilidad de las constantes de velocidad controversiales en los procesos RAFT	69
3.5- Resultados y discusión	69
3.5.1- Análisis de la confiabilidad de la técnica de las pgf	69
3.5.2- Efectos de la variación de concentración inicial de iniciador	76
3.5.3- Efectos de la variación de concentración inicial de CTA	80
3.5.4- Análisis de Sensibilidad de las constantes RAFT	84
3.5.5- Obtención de la MWD bivariable del aducto de 2 ramas	93
3.6- Conclusiones del capítulo	97
<b><i>CAPÍTULO 4 - Simulación de sistemas de copolimerización vía NMP</i></b>	99
4.1- Características de las reacciones de copolimerización	101
4.2- Estado del arte	104
4.3- Mecanismo cinético de las copolimerizaciones NMP	107
4.3.1- Acerca de los nitroxidos utilizados como mediadores	107

4.3.2- Sistema de polimerización estudiado	108
4.3.3- Momentos y pgf de la MWD	114
4.3.4- Velocidades de reacción	115
4.3.5- Mecanismo cinético paralelo para las secuencias de monómero y sus velocidades de reacción	118
4.3.6- Modelo matemático	123
4.4- Objetivos específicos	124
4.4.1- Políticas de alimentación de AMS	125
4.4.2- Perfiles de temperatura	126
4.5- Resultados y discusión	127
4.5.1- Efectos sobre la conversión y el peso molecular	127
4.5.2- Efectos sobre la composición del copolímero	129
4.5.3- Efectos sobre la distribución de longitudes de secuencia	134
4.5.4- Acerca del control de la estructura molecular	135
4.6- Conclusiones del capítulo	140
<b><i>CAPÍTULO 5 - Simulación de sistemas de copolimerización vía RAFT</i></b>	143
5.1- Estado del arte	145
5.2- Mecanismo cinético de la copolimerización RAFT	150
5.2.1- Momentos y pgf de la MWD	156
5.2.2- Velocidades de reacción	161
5.2.3- Modelo matemático	167
5.3- Objetivos específicos	168
5.4- Resultados y discusión	168
5.4.1- Validación del modelo matemático presentado	168

5.4.2- Efectos de la variación de la concentración inicial de iniciador en la copolimerización RAFT	169
5.4.3- Efectos de la variación de la concentración inicial de CTA en la copolimerización RAFT	175
5.4.4- Efectos de la variación de la concentración inicial de comonómeros	178
5.5- Conclusiones del capítulo	181
<b><i>CAPÍTULO 6 - Optimización de sistemas de copolimerización vía CRP</i></b>	<b>183</b>
6.1- Acerca de la obtención de estructuras moleculares pre-especificadas	185
6.2- Estado del arte	187
6.3- Objetivos específicos	189
6.4- Casos de estudio	190
6.4.1- Copolimerización de estireno y $\alpha$ -metil estireno por NMP	190
6.4.2- Copolimerización de estireno y metacrilato de metilo por NMP	195
6.5- Resultados y discusión	201
6.5.1- Obtención de poli(St-co-AMS) con propiedades pre-determinadas en un reactor semibatch	201
6.5.2- Obtención de poli(St-co-AMS) con propiedades predeterminadas en un reactor tubular	206
6.5.3- Obtención de poli(St-co-MMA) gradiente lineal con composición acumulada pre-determinada	210
6.6- Conclusiones del capítulo	215
<b><i>CAPÍTULO 7 - Conclusiones y trabajo futuro</i></b>	<b>217</b>
7.1- Conclusiones	219
7.1.1- Modelado matemático de la homopolimerización RAFT	219

7.1.2- Modelado matemático de la copolimerización NMP	220
7.1.3- Modelado matemático de la copolimerización RAFT	221
7.1.4- Optimización de sistemas de copolimerización por NMP	222
7.2- Trabajo futuro	222
7.2.1- Ampliación de los estudios y modelos matemáticos desarrollados	223
7.2.2- Estudio teórico-experimental de la síntesis de copolímeros de estructura controlada	223
7.2.3- Análisis de la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades finales de los polímeros	224
<b>Referencias</b>	227



## Índice de Tablas

---

<b>Tabla 1.1.</b> Beneficios y limitaciones de las principales técnicas de CRP.	17
<b>Tabla 3.1.</b> Parámetros cinéticos de referencia.	59
<b>Tabla 3.2.</b> Variables operativas comunes para las simulaciones con tiempo final fijo.	68
<b>Tabla 3.3.</b> Variables operativas comunes para las simulaciones con conversión final fija.	68
<b>Tabla 3.4.</b> Variables operativas comunes para el análisis de sensibilidad.	69
<b>Tabla 3.5.</b> Tiempo de cómputo requerido para calcular la MWD por integración directa de los balances de masa y por el método de las pgf con $[M]_0 = 5 \text{ mol L}^{-1}$ .	75
<b>Tabla 4.1.</b> Parámetros cinéticos utilizados en el modelado de la copolimerización de St y AMS mediada por TEMPO.	112
<b>Tabla 5.1.</b> Parámetros cinéticos utilizados en el modelado de la copolimerización de St y MMA mediada por RAFT.	154
<b>Tabla 5.2.</b> Condiciones comunes para las simulaciones con distintas $[I]_0$ .	170
<b>Tabla 5.3.</b> Condiciones comunes para las simulaciones con distintas $[CTA]_0$ .	175
<b>Tabla 5.4.</b> Condiciones comunes para las simulaciones con distintas relaciones de comonómeros.	179
<b>Tabla 6.1.</b> Parámetros cinéticos utilizados en el modelado de la copolimerización de St y MMA mediada por NMP.	196
<b>Tabla 6.2.</b> Política operativa óptima para producir poli(St-co-AMS) con una composición uniforme de 50% de St en un reactor semibatch.	202
<b>Tabla 6.3.</b> Política operativa óptima para producir poli(St-co-AMS) con una $\bar{L}_{n,seq-St}(t_f)$ de 3 en un reactor semibatch.	204
<b>Tabla 6.4.</b> Política operativa óptima para producir poli(St-co-AMS) con un 50% de St en un reactor tubular.	207
<b>Tabla 6.5.</b> Política operativa óptima para producir poli(St-co-AMS) con una $\bar{L}_{n,seq-St}(t_f)$ de 3 en un reactor tubular.	208





## Índice de Figuras

---

<b>Figura 1.1.</b> Variaciones posibles en las cadenas poliméricas.	6
<b>Figura 3.1.</b> MWD del polímero global obtenidas con la técnica de las pgf y por integración directa	72
<b>Figura 3.2.</b> MWD del polímero obtenidas con la técnica de las pgf y diferentes valores del parámetro $N$ del método de inversión	73
<b>Figura 3.3.</b> MWD del polímero global para la teoría cinética IRT obtenidas con la técnica de las pgf recuperando igual número de puntos para sistemas de diferente peso molecular.	76
<b>Figura 3.4.</b> MWD completa con cinética acorde a la teoría SF obtenidos con $[CTA]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .	76
<b>Figura 3.5.</b> $\overline{M}_n$ vs. conversión para diferentes $[I]_0$ .	80
<b>Figura 3.6.</b> MWD completa con cinética acorde a la teoría SF obtenidos con $[I]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .	81
<b>Figura 3.7.</b> $\overline{M}_n$ vs. conversión para diferentes $[CTA]_0$ con $[I]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .	83
<b>Figura 3.8.</b> Efecto de la variación de la constante de fragmentación $k_f$ en un 50% sobre la MWD del polímero global y la velocidad de polimerización.	85
<b>Figura 3.9.</b> Efecto de la variación de la constante de fragmentación $k_f$ en 2 órdenes de magnitud sobre la MWD y la velocidad de polimerización.	87
<b>Figura 3.10.</b> Efecto de la variación de la constante de terminación cruzada $k_c$ sobre la MWD y la velocidad de polimerización.	90
<b>Figura 3.11.</b> Efecto de la variación de la constante de fragmentación $k_f$ sobre la MWD y la velocidad de polimerización.	91
<b>Figura 3.12.</b> Comparación entre la fracción en número de las especies poliméricas terminadas cuando $k_c$ se incrementa o $k_f$ se disminuye en 2 órdenes de magnitud respecto del valor de referencia para la teoría IRT con $[CTA]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .	92
<b>Figura 3.13.</b> Efecto de la constante de fragmentación $k_f$ y de terminación cruzada $k_c$ sobre la MWD del polímero global y la velocidad de polimerización para $[CTA]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .	93

<b>Figura 3.14.</b> MWD bivariable del aducto de 2 ramas obtenida con la técnica de las pgf antes y después de la remoción de oscilaciones espurias.	95
<b>Figura 3.15.</b> MWD bivariable y gráfico de contorno del aducto de 2 ramas obtenidos con la técnica de las pgf.	96
<b>Figura 4.1.</b> Estructuras moleculares de algunos de los nitróxidos utilizados más comúnmente para el control de polimerizaciones radicalarias.	108
<b>Figura 4.2.</b> Poli(estireno-co- $\alpha$ metil estireno).	109
<b>Figura 4.3.</b> Conversión global para las distintas políticas de alimentación, perfiles de temperatura y diseño de reactores.	128
<b>Figura 4.4.</b> Peso molecular promedio en número para las distintas políticas de alimentación, perfiles de temperatura y diseño de reactores.	129
<b>Figura 4.5.</b> Composición promedio en número de St en el copolímero para las distintas políticas de alimentación, perfiles de temperatura y diseño de reactores.	131
<b>Figura 4.6.</b> Composición instantánea de St en el copolímero en formación para las distintas políticas de alimentación y diseños de reactor con un perfil isotérmico.	132
<b>Figura 4.7.</b> Gráficos de contorno y líneas de composición constante para el reactor tubular con el 50% de AMS alimentado al minuto 12 y dos perfiles de temperatura distintos.	133
<b>Figura 4.8.</b> Fracción de secuencias de St de distinta longitud para las distintas políticas de alimentación y diseños de reactor con un perfil isotérmico.	134
<b>Figura 4.9.</b> $\overline{M}_n$ vs. conversión para el reactor tubular con el 50% de AMS alimentado al minuto 12 y dos perfiles de temperatura distintos.	136
<b>Figura 4.10.</b> Fracción en peso de cadenas terminadas en el medio de reacción para los distintos perfiles de temperatura y diseños de reactor con la misma política de alimentación (50% de AMS alimentado en/desde t = 12 minutos).	137
<b>Figura 4.11.</b> MWD del copolímero para el reactor tubular con la misma política de alimentación (50% de AMS inyectado en t = 12 minutos) y dos perfiles de temperatura distintos (“IsoT” e “IsoT-Neg”).	139
<b>Figura 4.12.</b> MWD del copolímero terminado y durmiente para el reactor tubular, perfil de temperatura “IsoT-Neg” y 50% de AMS inyectados a los t=12 minutos.	140
<b>Figura 5.1.</b> Poli(estireno-co-metil metacrilato).	152

<b>Figura 5.2.</b> Homopolimerización RAFT de St con $[I]_0 = 3.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .	169
<b>Figura 5.3.</b> MWD bivariantes obtenidas en operación batch para una mezcla equimolar de St y MMA con $[CTA]_0 = 3.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .	171
<b>Figura 5.4.</b> $\bar{L}_n$ vs. conversión para diferentes $[I]_0$ con $[CTA]_0 = 3.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	173
<b>Figura 5.5.</b> Fracción de moléculas presentes en el medio de reacción para diferentes $[I]_0$ con $[CTA]_0 = 3.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .	173
<b>Figura 5.6.</b> Gráficos de contorno para diferentes $[I]_0$ con líneas de composición constante.	174
<b>Figura 5.7.</b> MWD bivariantes obtenidas en operación batch para una mezcla equimolar de St y MMA con $[I]_0 = 3.7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .	176
<b>Figura 5.8.</b> $\bar{L}_n$ vs. conversión para diferentes $[CTA]_0$ .	177
<b>Figura 5.9.</b> Fracción de moléculas presentes en el medio de reacción para diferentes $[CTA]_0$ con $[I]_0 = 3.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .	178
<b>Figura 5.10.</b> MWD bivariantes obtenidas en operación batch para diversas mezclas de St y MMA con $[I]_0 = 3.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ y $[CTA]_0 = 3.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .	179
<b>Figura 5.11.</b> Composición vs. conversión para diferentes mezclas de comonómeros.	180
<b>Figura 5.12.</b> Gráficos de contorno de la MWD del copolímero para diferentes $[St]_0:[MMA]_0$ con líneas de composición constante.	181
<b>Figura 6.1.</b> Composición instantánea de St para alcanzar un copolímero uniforme con 50% de St en un reactor semibatch.	202
<b>Figura 6.2.</b> Distribución de longitud de secuencias de St del copolímero con un 50% de St obtenido en el reactor semibatch.	203
<b>Figura 6.3.</b> Evolución de la longitud promedio en número de las secuencias de St y de la composición instantánea de St para alcanzar un copolímero con una $\bar{L}_{n,seq-St}(t_f)$ de 3.	204
<b>Figura 6.4.</b> Distribución de longitud de secuencias de St del copolímero producido en un reactor semibatch con una $\bar{L}_{n,seq-St}(t_f)$ requerida de 3.	205
<b>Figura 6.5.</b> Conversión en el reactor semibatch para las distintas funciones objetivo.	205
<b>Figura 6.6.</b> Gráficos de contorno de las MWD correspondientes a los copolímeros con propiedades pre-especificadas.	206

<b>Figura 6.7.</b> Composición instantánea de St para alcanzar un copolímero uniforme con 50% de St en un reactor tubular.	207
<b>Figura 6.8.</b> Evolución de la longitud promedio de secuencias de St y de la composición instantánea de St para alcanzar un copolímero con una $\overline{L}_{n,seq\_St}(t_f)$ de 3.	209
<b>Figura 6.9.</b> Distribución de longitudes de secuencias de St de los copolímeros producidos en un reactor tubular para ambas funciones objetivo.	209
<b>Figura 6.10.</b> Conversión en el reactor tubular para las distintas funciones objetivo.	210
<b>Figura 6.11.</b> Perfiles de composición para las políticas de alimentación constante.	211
<b>Figura 6.12.</b> Perfiles de composición para las políticas de alimentación óptimas. Línea llena: perfil de composición lineal requerido.	212
<b>Figura 6.13.</b> Políticas de alimentación óptimas orientadas a obtener gradientes lineales de composición y composición acumulada pre-determinada.	213
<b>Figura 6.14.</b> MWD para distintos perfiles de composición con $\overline{Comp}_{n_{St}}(t_f)$ similares.	214

# CAPÍTULO 1

---

## *Introducción*



## 1.1 - Trascendencia de los polímeros. Su estructura molecular y la influencia sobre sus propiedades finales

---

Los polímeros han sido uno de los sectores de la química industrial con mayor crecimiento desde la segunda mitad del siglo XX. Las resinas sintéticas han sustituido parcial e incluso totalmente a materiales tradicionales tales como la madera, el algodón, la lana, el acero o el hormigón. Su desarrollo ha sido tan amplio que resultan esenciales para la confección de vestimenta, la construcción, el transporte y las telecomunicaciones, entre otras comodidades de la vida moderna.<sup>[1]</sup> Este desarrollo está sustentado en dos pilares fundamentales: por un lado, la creciente comprensión de cómo afecta la estructura de estos materiales a sus propiedades finales; y por otro lado, el desarrollo de nuevas técnicas para sintetizar de forma más simple estructuras cada vez más complejas, adaptables a aplicaciones pre-especificadas.

Las ventajas de la producción y uso de las resinas sintéticas superan a sus desventajas. Si bien estos materiales son derivados de los hidrocarburos, las materias primas usadas para su producción solo representan alrededor de un 4% del consumo total de los recursos petrolíferos.<sup>[2]</sup> Por otra parte, las tierras fértiles disponibles serían insuficientes para alimentar a la población y, al mismo tiempo, producir la lana, el algodón, el papel o el caucho necesarios para abastecer el consumo mundial actual de las resinas sintéticas que los reemplazan.<sup>[3]</sup> Desde el punto de vista del costo energético total (sumando materias primas, manufactura y transporte), los materiales poliméricos resultan mucho más económicos que sus contrapartes tradicionales como metal o vidrio.<sup>[3]</sup> Además, ciertos polímeros sintéticos no tienen un sustituto natural que presente igual desempeño: son resistentes a la acción de agentes

atmosféricos, tienen muy buenas propiedades mecánicas, térmicas y ópticas; y hasta pueden ser moldeados muy fácilmente.<sup>[2]</sup>

La industria de envases y embalajes fue una de las pioneras en el empleo a gran escala de polímeros sintéticos. Hoy en día esta aplicación es sin duda una de las más importantes. Tanto es así que en Estados Unidos alrededor del 83% del material empleado en el segmento de embalaje flexible, está constituido por las resinas sintéticas.<sup>[4]</sup> Por otro lado, la búsqueda de transportes más eficientes y menos costosos también ha favorecido el uso de las resinas sintéticas en la industria automotriz. Las buenas propiedades mecánicas de los nuevos materiales, sumadas al menor peso respecto al de los metales tradicionalmente usados, han promovido su incorporación a los vehículos. Este cambio no solo mejoró el desempeño de los automóviles en cuestiones tan importantes como la absorción de impactos, sino que, principalmente, significó una disminución muy importante en el consumo de combustible.<sup>[5]</sup> En 1979 sólo un 4.5% del peso total de los automóviles correspondía a polímeros, porcentaje que ascendió a alrededor de un 14% en la actualidad.<sup>[5, 6]</sup> Por motivos similares, la incorporación de los polímeros en la construcción es sorprendente, con aplicaciones tan variadas como tuberías, aislaciones térmicas o eléctricas, pinturas o adhesivos.<sup>[3]</sup>

Actualmente, algunos de los desarrollos más innovadores para estos materiales se centran en la producción de biomateriales o en la manipulación de estructuras a escala nanométrica.<sup>[7, 8]</sup> Teniendo en cuenta que los tejidos del cuerpo humano son polímeros naturales, se han elaborado muchas resinas sintéticas para emularlos que hicieron posible la sustitución de tejidos vivos por elementos artificiales. De esta manera, ya tienen una aplicación real dispositivos tales como implantes de cadera de polietileno de ultra alto peso molecular, prótesis mamarias de gel de silicona o



válvulas cardíacas construidas con titanio y nylon.<sup>[7, 9]</sup> Por otra parte, los avances en el control de las polimerizaciones han posibilitado la producción de dispositivos de liberación controlada de drogas o patrones a nanoescala para aplicaciones en nanoelectrónica, dispositivos fotovoltaicos y membranas porosas de separación, entre otras.<sup>[8]</sup>

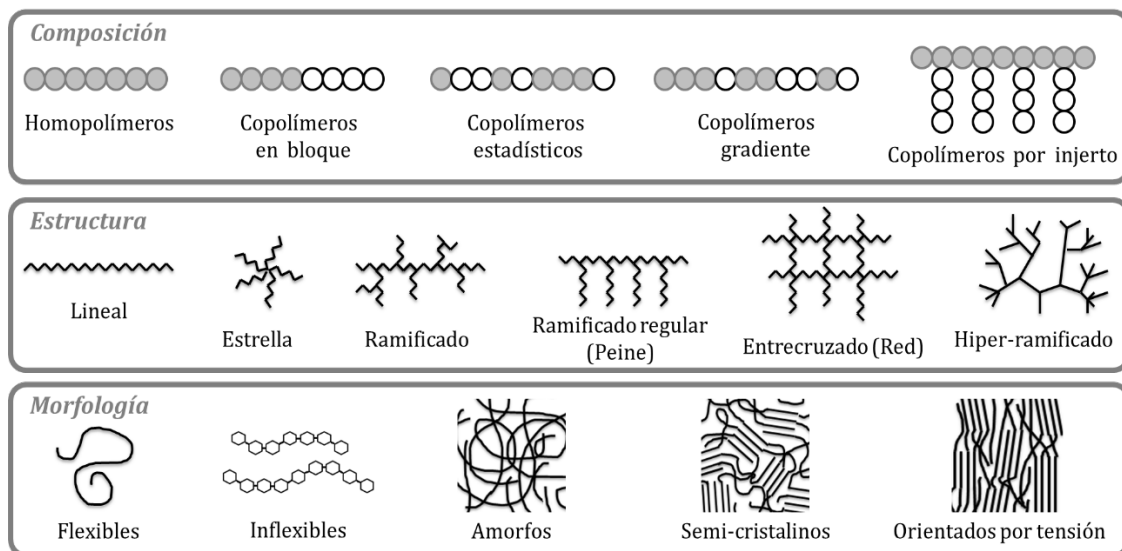
En definitiva, la razón de la amplia utilización de las resinas sintéticas viene dada por las numerosas propiedades útiles que poseen, distintas a aquellas de los materiales más tradicionales. Estas propiedades que los hacen únicos no son más que la consecuencia lógica de la estructura molecular de los polímeros.<sup>[3]</sup> Lo que es más, las características de estos materiales no solo afectan su desempeño en la aplicación final sino que también son claves para su procesabilidad.

Fue Staudinger<sup>[10]</sup> en 1920 el primero en proponer la teoría de macromoléculas para explicar el comportamiento de los polímeros. Efectivamente, los polímeros, tal como su nombre lo indica, están compuestos de muchas unidades repetitivas conectadas por enlaces covalentes. Las fuerzas intermoleculares entre cadenas dependen del tipo y cantidad de monómero (o monómeros) que las componen. Estas fuerzas, generalmente pequeñas frente a los enlaces covalentes, alcanzan un valor considerable en los polímeros debido a la gran cantidad de unidades repetitivas. Esto otorga a los materiales excelente resistencia, estabilidad dimensional y otras propiedades mecánicas deseables.<sup>[1]</sup>

Otra característica relevante de los materiales poliméricos es su polidispersión.<sup>[1]</sup> Esto significa que una muestra de material no se compone de moléculas de igual tamaño sino que comprende una población de cadenas de pesos moleculares diferentes. Por este motivo, la medición del peso molecular de los polímeros solo puede dar valores promedio.

Las propiedades del polímero cambian acorde a la estructura de la cadena, la morfología de las cadenas conformadas, y cuando se trata de copolímeros también a su composición. La variación de uno o más de estos rasgos da forma a las diversas estructuras que se pueden observar en la Figura 1.1. Las propiedades finales del polímero resultan de dichos rasgos en combinación con los siguientes aspectos:

- las características químicas de la o las unidades repetitivas,
- la longitud promedio de la cadena (peso molecular) y
- la distribución de pesos moleculares.



**Figura 1.1.** Variaciones posibles en las cadenas poliméricas.

La estructura molecular de los polímeros tiene gran influencia en las propiedades finales y de procesamiento de los mismos. Aun cuando la composición química y el peso molecular sean similares, modificaciones en su estructura o morfología ocasionan grandes cambios en su desempeño. Por ejemplo, el polietileno de alta densidad (en inglés, high density polyethylene o HDPE) está conformado básicamente por cadenas lineales mientras que el de baja densidad (en inglés, low density polyethylene o LDPE) tiene un grado de ramificación considerable. Esta diferencia en la estructura de cadena genera distintas morfologías debido al diferente grado de cristalización que es

capaz de alcanzar cada material. Las cadenas poliméricas tienen posibilidad de movimiento parcial entre sí cuando están en solución o expuestas a una temperatura suficientemente alta. De este modo, la cristalización de los polímeros, es decir, la disposición de las moléculas en dominios ordenados, se produce durante el proceso de secado del solvente en el que son producidos o de enfriamiento luego del fundido. Durante este proceso, las cadenas lineales del HDPE tienen mayor movilidad y pueden alinearse parcialmente formando un polímero semicristalino, mientras que el LDPE tiene dominios amorfos mucho mayores.<sup>[11]</sup> La estructura semicristalina otorga a las resinas una mayor rigidez (mayor resistencia a la deformación elástica) pero menor resistencia a impactos (menor tenacidad). Asimismo, la luz es refractada cuando atraviesa alternativamente los dominios cristalinos y amorfos, por lo cual los polímeros cuya morfología es amorfa son más transparentes. Gracias a esta sola diferencia las aplicaciones para estos polietilenos químicamente semejantes son muy diversas; desde cajones para bebidas hechos de HDPE semicristalino hasta películas para envolturas de alimentos de LDPE transparente.<sup>[12]</sup>

La estructura molecular también puede ser influenciada por el tipo de procesamiento. Si durante el proceso de cristalización se aplica una fuerza para alinear los dominios regulares en una dirección, las cadenas tienen mejores propiedades mecánicas en dicha dirección.<sup>[3]</sup> Las fibras sintéticas son producidas de esta manera obteniendo materiales con una mayor resistencia en la dirección de las hebras, como sucede con el nylon.

La química particular de los grupos que conforman cada monómero puede influir de varias maneras en las propiedades finales del material. La existencia de grupos voluminosos en el polímero genera una morfología de cadena rígida, como es el caso del poliestireno debido a los grupos fenilo.<sup>[7]</sup> La baja movilidad de la cadena hace que

no pueda formar estructuras cristalinas, por lo que esta característica le otorga al material mayor dureza pero menor elasticidad que otros materiales con cadenas flexibles, como puede ser el polietileno.<sup>[3]</sup>

De modo similar, las interacciones entre los grupos químicos presentes en los monómeros influyen en las fuerzas intermoleculares entre cadenas. Por ejemplo, el policloruro de vinilo (PVC) se fabrica a partir de etileno con un átomo hidrógeno substituido por uno de cloro.<sup>[13]</sup> Esa pequeña diferencia respecto del polietileno genera un plástico más fuerte y duro debido a la fuerte atracción de electrones que genera el cloro. Algo similar sucede con el Kevlar (poliparafenileno tereftalamida), utilizado para la fabricación de chalecos antibalas. En esta poliamida la gran cantidad de interacciones puente de hidrógeno entre los grupos amida genera naturalmente un alto grado de orientación molecular. Las fibras de Kevlar además están hiladas y estiradas en la dirección axial, lo que contribuye a lograr fibras altamente orientadas con elevado grado de cristalinidad. Estas dos características producen una excepcional resistencia en la dirección de la fibra.<sup>[14]</sup>

Aun así, en la manufactura de engranes y prótesis las poliamidas como el Kevlar están siendo reemplazado por el polietileno de ultra alto peso molecular (ultra high molecular weight polyethylene, o UHMWPE). Este material posee cadenas con alrededor de 200000 unidades (peso molecular promedio del orden de los 3 a 5 millones g/mol) y permite que la carga se transfiera más eficazmente a la cadena. La longitud de las cadenas también favorece su ordenamiento en paralelo, formando dominios cristalinos de gran extensión. Como consecuencia se obtiene un material con una resistencia asombrosa pese a que las características químicas de las unidades repetitivas que la componen difieren significativamente de aquellas de las delas poliamidas.<sup>[15]</sup>

Cuando las cadenas están conformadas por más de una unidad repetitiva, como en los copolímeros, tanto la composición como la estructura en la que se organizan los distintos monómeros influye sobre el desempeño del material. La cantidad y la distribución de las secuencias de cada monómero también impactan en las propiedades macroscópicas del polímero.<sup>[16]</sup> Por ejemplo, en el caso del caucho sintético, que es un copolímero de estireno y butadieno, un mayor contenido de estireno le otorga mayor resistencia pero menor elasticidad.<sup>[17]</sup> Por otra parte, si las unidades monoméricas son termodinámicamente incompatibles tenderán a asociarse entre sí, dando lugar a la formación de fases donde predomina uno u otro comonómero. La disposición de los mismos a lo largo de la cadena influye sobre el tamaño y geometría de las fases, así como sobre las propiedades físicas asociadas y las aplicaciones finales.<sup>[18]</sup> La particularidad de los copolímeros en bloque de agregarse en fases ordenadas de acuerdo a la proporción de cada monómero presente permite generar patrones a nanoescala, que pueden aprovecharse en aplicaciones tales como membranas de separación, nano-cables magnéticos, etc.<sup>[8, 19-22]</sup> Los copolímeros gradiente, en cambio, al tener un extremo rico en uno de los monómeros y el otro extremo pobre, presentan una región de interfase más amplia que los haría mejores materiales para compatibilizar mezclas de polímeros.<sup>[23]</sup>

Para finalizar esta breve revisión, resta examinar la influencia de la distribución de pesos moleculares (molecular weight distribution o MWD) sobre las propiedades del polímero. Recordando lo mencionado respecto a la influencia de los pesos moleculares sobre las propiedades finales del polímero, resulta fácil entender que una fracción de alto peso molecular, es decir, una cola al final de la distribución, permite aumentar la elasticidad y resistencia del polímero sin aumentar considerablemente la viscosidad en fundido.<sup>[24]</sup> Por el contrario, cadenas de bajo peso molecular en el

material pueden actuar como plastificantes, al ser moléculas más pequeñas que ejercen una acción lubricante por tener mayor libertad de movimiento relativo.<sup>[3]</sup> Por otro lado, en fundido un material con una MWD más angosta presenta un comportamiento más newtoniano, una viscosidad más dependiente de la temperatura y una elasticidad menor que el mismo material con una MWD más ancha.<sup>[25]</sup> Lo que es más, se ha estudiado que la mayor homogeneidad estructural de los polímeros con distribuciones angostas puede resultar en una mayor temperatura de fusión ( $T_m$ ), aun para polímeros con el mismo peso molecular promedio.<sup>[24]</sup>

En conclusión, es claro que el comportamiento final del polímero es extremadamente dependiente de las numerosas variables que influyen en su estructura molecular. De este modo, queda plasmado cuán importante es lograr una caracterización completa y adecuada de las resinas para determinar las propiedades mencionadas anteriormente. Esto es así porque a partir del conocimiento de estas propiedades y de cómo influyen en el desempeño en una aplicación dada se podrían desarrollar métodos para mejorar el mismo. Asimismo también se podrían diseñar nuevos materiales para aplicaciones específicas.

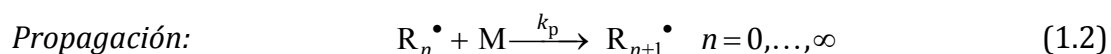
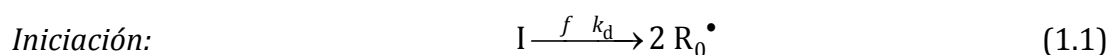
## **1.2 - Polimerización radicalaria controlada**

---

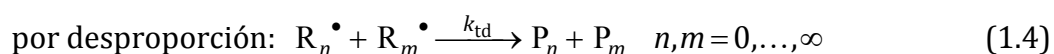
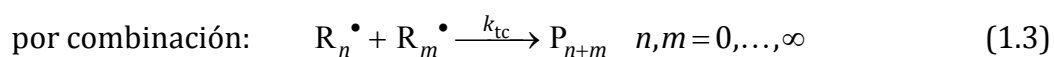
Para producir polímeros con propiedades pre-especificadas es necesario implementar algún tipo de control sobre las moléculas en crecimiento. Las técnicas de polimerización controlada ofrecen oportunidades en el diseño de resinas con estructuras predeterminadas y bien definidas. De esta forma, es posible mejorar las propiedades de materiales existentes en el mercado, incorporar nuevos productos con alto valor agregado e incluso diseñar compuestos cuyas propiedades cumplan

exactamente con especificaciones dadas. Sin embargo, las vías tradicionales de obtención de resinas con estructura controlada son las polimerizaciones iónicas, cuya alta sensibilidad a impurezas ha truncado su desarrollo industrial, motivando la búsqueda de nuevas alternativas de síntesis. En estas polimerizaciones el sitio activo es un ión que, siempre y cuando no existan moléculas polares en el medio de reacción, evita los procesos de terminación de cadena. Así, las cadenas crecen a una misma velocidad y, dado que es posible continuar el crecimiento de las mismas incorporando más monómero (o un segundo monómero), se conocen como ‘polimerizaciones vivientes.’ La cadena permanece en actividad indefinidamente hasta que deliberada o accidentalmente se incorporan reactivos de terminación, tales como oxígeno, agua o algún alcohol. Para evitar una terminación no deseada se requiere la utilización de técnicas especiales de alto vacío de modo de minimizar las trazas de estos compuestos (< 1 ppm), motivo por el cual la implementación de polimerizaciones iónicas a gran escala se ha visto muy limitada.<sup>[26]</sup>

Otro mecanismo de polimerización, ampliamente utilizado a nivel industrial, es la polimerización por radicales libres (FRP por sus siglas en inglés). Este mecanismo se desarrolla básicamente de acuerdo a tres pasos cinéticos principales: iniciación (generación de radicales libres), propagación (adición de monómeros a la cadena radical) y terminación bimolecular (desactivación permanente de dos radicales):



*Terminación de cadena:*



En estas reacciones, las especies involucradas son: el iniciador I, el monómero M, los radicales activos con  $n$  unidades de monómero  $R_n^\bullet$  y el polímero terminado (incapaz de seguir creciendo) con  $n$  unidades de monómero  $P_n$ .

Este mecanismo de polimerización posee tres características distintivas que han propiciado su amplio desarrollo industrial: la simplicidad de la generación de radicales, el amplio rango de monómeros polimerizables y, en especial, las condiciones de proceso moderadas en las que pueden llevarse a cabo.<sup>[27]</sup> Sin embargo, no es posible obtener un control preciso sobre la estructura molecular del polímero debido a la alta reactividad de los radicales.<sup>[26]</sup>

Una vez producido un radical, este reacciona repetidas veces con moléculas de monómero formando cadenas poliméricas. Cuando esta cadena radicalaria se encuentra con otro radical (que puede ser polimérico o no) se produce una reacción de terminación, dando como resultado una molécula de polímero terminado. Todo este proceso, donde teóricamente la cadena radical puede sumar de una a infinitas unidades monoméricas, sucede en un lapso de tiempo extremadamente breve. El tiempo de vida media de un radical en crecimiento es de tan solo 1 segundo en promedio.<sup>[26]</sup> Es evidente, entonces, que la manipulación de la estructura molecular del radical en crecimiento resulta impracticable. Del mismo modo, resulta claro que alargar el tiempo de vida media del radical hace posible, por ejemplo, introducir funcionalidades en los extremos, adicionar ramas de forma controlada o incorporar regularmente un determinado comonómero a la cadena.

En este contexto, las polimerizaciones radicalarias controladas (CRP por sus siglas en inglés) han surgido como una opción de síntesis factible de ser llevada a cabo fuera del laboratorio. Estas técnicas han representado una oportunidad sin precedente en



el diseño de materiales. Actualmente existen empresas que están introduciendo numerosos productos basados en las CRP en mercados de alto valor.

En estas reacciones, la alta reactividad de los radicales poliméricos es regulada por la adición de un agente que establece un equilibrio entre cadenas activas y cadenas temporalmente inactivas. Como consecuencia, las interacciones entre las cadenas activas crecientes es limitada debido a que su número es muy reducido. Por este motivo, el efecto global de terminación es disminuido y todas las cadenas crecen en promedio a la misma velocidad. En consecuencia, la cantidad de moléculas terminadas es muy baja (~1-10%) y el peso molecular crece linealmente con la conversión.

Existen dos enfoques generales para establecer el equilibrio necesario entre especies activas e inactivas: el primero se basa en una terminación reversible (desactivación) mientras que el segundo se fundamenta en la transferencia reversible (intercambio degenerativo). En ambos casos, el radical se propaga unas pocas veces cuando se produce la activación para luego convertirse nuevamente al estado inactivo. Tanto la rapidez de la iniciación, como la contribución de las reacciones de terminación y la dinámica del proceso de intercambio influyen en la polidispersión. Esta disminuye cuanto más rápido es el intercambio, es decir, cuantas menos unidades de monómero se adicionan en cada etapa de activación.

Así, la CRP es efectiva en controlar pesos moleculares, polidispersión y la MWD completa. Este crecimiento uniforme de las cadenas permite obtener estructuras moleculares complejas tales como polímeros peine o estrella<sup>[28]</sup> o copolímeros con estructura bien definida (copolímeros en bloque, gradiente o ramificados.)<sup>[28, 29]</sup>

Las tres variantes mejor conocidas y más efectivas de CRP son la polimerización radicalaria por transferencia atómica (atom transfer radical polymerization o ATRP),

la polimerización mediada por nitróxidos (nitroxide mediated polymerization o NMP) y la polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (reversible addition-fragmentation chain transfer o RAFT).[30]

Polimerización radicalaria por transferencia atómica (ATRP)

La técnica de ATRP se basa en la captura rápida de los radicales en propagación en un proceso de desactivación (con una constante de velocidad,  $k_{\text{desact}}$ ). Los catalizadores efectivos de ATRP ( $X-Mt^{s+1}/L$ ) son especies organo-metálicas formadas por un metal de transición  $Mt^{s+1}$  capaz de cambiar su número de oxidación, un ligando complejante L y un contraión X que puede formar una unión covalente o iónica con el centro metálico. La captura de los radicales activos es realizada por el contraión X al liberarse luego de la reducción del metal. Dado que la activación en ATRP es un proceso bimolecular, la especie inactiva  $D_n$  formada por el radical y el contraión es inherentemente estable y solo puede activarse esporádicamente de acuerdo a la actividad del metal de transición que actúa como catalizador.[26] El paso cinético añadido a la polimerización radicalaria convencional es:



La reducción del complejo del metal de transición permite la liberación del átomo X ( $X-Mt^{s+1}/L + e^- \rightarrow X + Mt^s/L$ ) que capta al radical en propagación formando la especie durmiente  $D_n$ . Se ve claramente que el éxito del control sobre la reacción está en la velocidad de la activación periódica con constante  $k_{\text{act}}$  de la especie durmiente.[27]

### Polimerización mediada por nitroxidos (NMP)

En NMP, la reacción también es controlada a través de la terminación reversible de las cadenas activas mediante la formación de un radical estable. Básicamente, los radicales en propagación son rápidamente atrapados por el nitroxido, formando una especie durmiente o inactiva. El radical entonces solo puede propagarse o terminar cuando se activa al ser liberado del nitroxido en el paso de disociación de la terminación reversible. La reacción está fuertemente desplazada hacia la especie inactiva por lo que la mayoría de las cadenas poliméricas en el medio de reacción son temporalmente durmientes, y la concentración de radicales capaces de propagar y terminar es varios órdenes de magnitud menor que en una polimerización radicalaria convencional.<sup>[31]</sup> La reacción distintiva de estas polimerizaciones es:

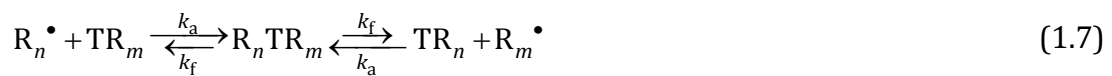


Aquí, la especie X es el nitroxido mediador que al atrapar al radical forma la especie durmiente  $D_n$  con  $n$  unidades de monómero. La disociación térmica lenta de la especie durmiente (con velocidad  $k_{act}$ ) provee una baja concentración de radicales, lo cual permite mantener la terminación al mínimo.<sup>[27]</sup>

### Transferencia de cadena mediante adición-fragmentación reversible (RAFT)

Esta técnica difiere de las dos anteriores en que el control sobre el crecimiento de las cadenas poliméricas se logra mediante un proceso de transferencia de cadena degenerativa. Básicamente, lo que sucede es que un solo sitio radical activo se comparte entre muchas cadenas por lo que dichas moléculas participan en menos reacciones. En estos sistemas, al igual que en la polimerización radicalaria convencional, se establece una concentración de radicales en estado pseudo-

estacionario a través de los procesos de iniciación y terminación. A través de procesos de transferencia bimolecular, una mínima cantidad de radicales crecientes experimentan un intercambio de cadena con especies durmientes generando una especie intermedia. El control sobre el peso molecular y la polidispersión es provisto por los agentes de transferencia de cadena (CTA) que intercambian un grupo o átomo entre todas las cadenas crecientes. Un buen control requiere que el intercambio sea rápido comparado con la propagación.<sup>[32]</sup> El paso cinético distintivo es:



La especie T actúa como agente de transferencia de cadena transfiriendo el centro radical de la cadena  $R_n \bullet$  con  $n$  unidades monoméricas a la cadena  $R_m \bullet$  con  $m$  unidades. En un paso intermedio se genera un radical aducto de 2 ramas,  $R_n TR_m$ . El éxito de esta polimerización está dado por un intercambio rápido, es decir, una  $K_{\text{exch}} = k_a/k_f$  grande, para mantener baja la concentración de radicales activos.<sup>[27]</sup>

La Tabla 1.1 muestra un resumen comparativo de las principales características de las tres variantes de CRP mencionadas.

**Tabla 1.1.** Beneficios y limitaciones de las principales técnicas de CRP.<sup>[26, 33]</sup>

<b>Técnica</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>ATRP</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Versátil</li> <li>✓ Iniciadores comerciales</li> <li>✓ Funcionalización simple</li> <li>✓ Amplio rango de catalizadores acordes a requerimientos específicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Uso de metales de transición</li> <li>✗ Los monómeros ácidos requieren protección</li> <li>✗ Muchas variables afectan las características de los polímeros</li> </ul>
<b>NMP</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Completamente orgánico</li> <li>✓ No genera coloración u olores en el polímero</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Menos versátil</li> <li>✗ Moderadores eficientes caros</li> <li>✗ Funcionalización difícil</li> </ul>
<b>RAFT</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Versátil</li> <li>✓ Amplio rango de monómeros polimerizables</li> <li>✓ Reactivos orgánicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✗ Agentes de transferencia no comerciales o inestables</li> <li>✗ Puede requerir remoción de grupos finales debido a color, toxicidad y potencial olor.</li> </ul>

En definitiva, el desarrollo de estas técnicas ha hecho posible controlar propiedades clave como los pesos moleculares, la MWD, la distribución de composición de copolímeros (CCD), o la distribución de longitudes de secuencias de comonómeros (SLD), todas de gran importancia para la producción de polímeros con propiedades pre-especificadas.<sup>[34, 35]</sup> Aun así, la manipulación de la estructura de la cadena es una tarea difícil puesto que las propiedades moleculares tienen una fuerte dependencia con las condiciones de operación, lo que da lugar a interacciones complejas entre las variables del proceso. Así, el diseño y producción de materiales hechos a medida puede ser mejorado significativamente si se desarrollan modelos capaces de predecir las propiedades mencionadas a partir de condiciones de operación y diseño de los procesos de síntesis.<sup>[36, 37]</sup>

### 1.3 - Simulación de reacciones de polimerización

---

Por lo ya expuesto, la simulación y optimización de los procesos de CRP son muy importantes para lograr manufacturar materiales de características bien definidas mediante la manipulación de las variables operativas. Por otra parte, se hacen aún más importantes si se tienen en cuenta los siguientes factores:

- la necesidad de mantener un buen control sobre las propiedades del producto final,
- la necesidad de maximizar la conversión disminuyendo errores de producción para mejorar el rendimiento de la operación, y
- la posibilidad de determinar de antemano políticas óptimas de operación para evitar pérdidas excesivas debido a los recursos necesarios para experimentos de prueba y error.

La simulación de un proceso de polimerización requiere del planteo matemático de la cinética de las reacciones involucradas, a partir del cual pueden obtenerse balances de masa para las especies intervinientes en la reacción. Sin embargo, la resolución directa de estos balances es difícil ya que el conjunto de moléculas poliméricas en la mezcla de reacción se compone de cadenas con longitudes que, teóricamente, pueden variar entre 1 e infinito. Por lo tanto, el número de ecuaciones de balances de masa del sistema es infinito debido a que la concentración de una especie polimérica con una cantidad dada de monómeros depende de la concentración de todas las cadenas con longitudes menores. Aunque el valor máximo de las longitudes de cadena se aproxime a un valor finito, este generalmente debe tomar valores grandes por lo que el número de ecuaciones a resolver suele ser muy elevado. La cantidad de ecuaciones es aún mayor en el caso de una copolimerización

si se quiere tener registro de las unidades de cada monómero presentes en las cadenas.

Por otro lado, cuando el modelo incluye ecuaciones diferenciales el sistema de ecuaciones resultante generalmente es rígido debido a las diferentes respuestas dinámicas de las especies 'rápidas' (radicales en propagación) y 'lentas' (intermediarios durmientes, polímero terminado, especies de bajo peso molecular).<sup>[38]</sup> Entonces, el modelado de un proceso de polimerización involucra la manipulación de sistemas de ecuaciones rígidos de un número muy grande de variables, especialmente si se desea describir la distribución completa de pesos moleculares. El tamaño de estos sistemas y las dificultades numéricas que surgen durante su resolución pueden llegar a requerir una cantidad prohibitiva de recursos computacionales. Por este motivo, la simulación y optimización de los mismos en forma precisa pero a la vez eficiente en términos de tiempo de cómputo es un desafío y es uno de los temas de estudio en esta tesis de doctorado.

Las técnicas empleadas en esta tesis para el modelado de procesos de polimerización son el método de los momentos, la resolución de balances de secuencias de monómero y la técnica de las funciones generadoras de probabilidad (pgf).

El método de los momentos ha sido muy estudiado y es ampliamente utilizado en la actualidad.<sup>[39-42]</sup> Mediante esta técnica es posible transformar las infinitas ecuaciones de balance de masa en un conjunto pequeño de ecuaciones de balance de los momentos. Este sistema de ecuaciones reducido se puede resolver de forma sencilla para obtener los primeros momentos de la distribución de pesos moleculares. A partir de estos primeros momentos es posible calcular magnitudes de interés como conversión, pesos moleculares promedio, composiciones, etc.

El modelado de secuencias de monómeros es utilizado cuando se estudian copolímeros. En tal caso, se entiende por secuencia a la parte de la cadena formada por un mismo monómero. La distribución de longitudes de secuencia es otra de las propiedades de interés que permite dilucidar la estructura molecular de la cadena polimérica. Es posible considerar un mecanismo cinético y plantear balances de masa para estas secuencias. Dado que la longitud de las secuencias será de una magnitud pequeña (en contraste con la longitud final de la cadena de copolímero entera) es posible resolver los balances de forma directa y eficiente.<sup>[42]</sup>

Las funciones generadoras de probabilidad permiten recuperar la distribución completa de pesos moleculares.<sup>[43]</sup> Con un tratamiento algebraico poco complicado, las ecuaciones de balance de masa se transforman al dominio de las pgf.<sup>[44]</sup> Luego de resolver los balances para la transformada pgf de la MWD (cuyo número es considerablemente menor que el de los balances de masa), dichas pgf se invierten mediante un método apropiado para obtener la distribución real.<sup>[45]</sup> El uso de esta técnica no está muy extendido pese a que ha demostrado ser capaz de predecir con detalle la MWD completa del polímero sin excesivos requerimientos computacionales.<sup>[46]</sup> Esta técnica ha sido estudiada en profundidad por el grupo de polímeros de PLAPIQUI mostrando un buen desempeño en diversas aplicaciones.<sup>[47-51]</sup> Este buen desempeño para predecir propiedades de polímeros, en conjunto con la necesidad de contar con dichas estimaciones, ha motivado el estudio de su aplicación en procesos de polimerización radicalaria controlada. De este modo se espera desarrollar una técnica sencilla que ayude al uso de las CRP y al desarrollo de la industria de materiales de alto valor agregado.

En el Capítulo 2 se exhibirán estas técnicas en detalle.



## 1.4 - Objetivos

---

En esta tesis se desarrollaron modelos matemáticos de procesos CRP. Estos modelos se aplicaron en estudios de optimización de condiciones operativas y variables de diseño del proceso para producir polímeros con propiedades a medida. En base a lo expuesto anteriormente, se buscó cumplir con los siguientes objetivos:

- Estudiar la aplicabilidad y versatilidad de la técnica de las funciones generadoras de probabilidad para los sistemas de CRP.
- Modelar y estudiar la influencia de las variables operativas sobre las propiedades finales de copolímeros sintetizados vía NMP.
- Obtener políticas óptimas de operación que permitan obtener copolímeros vía NMP con propiedades pre-especificadas.
- Modelar las propiedades finales de copolímeros producidos vía RAFT para estudiar la influencia de las variables operativas sobre las propiedades moleculares y analizar los distintos modelos cinéticos en discusión.
- Simular las reacciones de copolimerización RAFT para evaluar la variación de la estructura molecular ante las condiciones operativas y evaluar la obtención de políticas de operación destinadas a manufacturar resinas hechas a medida.



## CAPÍTULO 2

---

### *Metodologías*



## 2.1 - Generalidades acerca de las metodologías utilizadas para modelado matemático de la síntesis de polímeros

---

Como fue explicado previamente, los sistemas de ecuaciones diferenciales resultantes de los balances de masa de una polimerización son sistemas de gran tamaño cuya resolución conlleva dificultades numéricas. Por esta razón, la integración numérica de estos balances demanda una gran cantidad de recursos computacionales. Para evitar estos inconvenientes se han desarrollado métodos de predicción de propiedades de polímeros más eficientes y suficientemente precisos. A continuación se describen en forma general los diferentes métodos que podrían utilizarse para modelar las propiedades medias, longitud de secuencia de cadena y MWD completa de los polímeros.

### 2.1.1 - Modelado de las propiedades medias

Para muchas aplicaciones suele ser suficiente el conocimiento de propiedades medias tales como los pesos moleculares promedio en número y en peso, y las composiciones globales o instantáneas, junto con la conversión global o de cada monómero. Dichas magnitudes pueden ser predichas mediante el conocido método de los momentos.

Los momentos son medidas cuantitativas específicas de la forma de una distribución por lo que el conjunto de todos los momentos (de 0 a  $\infty$ ) la determina unívocamente. Para el cálculo de las propiedades medias de un polímero solo interesan los momentos de orden 0 (la suma de todas las moléculas presentes), de orden 1 (la media de la distribución de pesos moleculares) y de orden 2 (la varianza.)<sup>[52]</sup>

El método de los momentos consiste en transformar los balances de masa de las especies poliméricas en balances de momentos de un índice (para homopolímeros) o de varios índices (en caso de copolímeros) y luego resolver dichos balances. De este modo, las miles de ecuaciones de balances de masa se transforman en pocas decenas correspondientes a los momentos de interés.<sup>[30, 42]</sup>

### **2.1.2 - Modelado de las longitudes de secuencia de comonomeros**

Como fue mencionado anteriormente, cada cadena de copolímero tiene fragmentos, denominados secuencias, que están compuestos por un solo monómero. La longitud de las secuencias también influye en las propiedades finales de toda la cadena polimérica. Para modelar la SLD en el producto de una polimerización se han propuesto métodos estadísticos y determinísticos. Los enfoques estadísticos o probabilísticos permiten analizar la población de cadenas a varios niveles de detalle pero con la desventaja de un costo computacional usualmente muy alto.<sup>[53]</sup> Los modelos determinísticos, basados en la formulación de un mecanismo cinético paralelo que considera a las secuencias de monómeros como las especies reactivas, representan un enfoque diferente.<sup>[54, 55]</sup> Como estas secuencias tienen generalmente una longitud no muy grande es posible integrar estos balances de forma directa.<sup>[56]</sup> La información que provee este segundo método es menos exhaustiva debido a que solo puede modelarse la SLD de la resina global y no la de cada cadena individual. Aun así, la técnica provee suficientes detalles como para comparar las resinas obtenidas.

### **2.1.3 - Modelado de la MWD completa**

Si bien las propiedades medias pueden resultar muy útiles, la distribución de pesos moleculares es necesaria para la caracterización completa de un polímero. A

continuación se presenta una breve de descripción de algunas estrategias reportadas en la literatura para obtener la MWD completa.

Resolución directa de los balances de masa: consiste en plantear los balances de masa para todas las especies en el medio de reacción, lo que incluye a todas las cadenas poliméricas con distintas longitudes. Como se mencionó anteriormente, teóricamente la longitud de cadena puede variar entre 1 e infinito resultando en un sistema con infinitas ecuaciones. Para limitar el número de ecuaciones, se asume una longitud de cadena máxima significativa ( $L_{n, \text{máx}}$ ) considerando que las cadenas con un mayor número de unidades tienen una concentración igual a cero. Mediante la integración de estos balances de masa para todas las especies se obtiene la concentración para todas las cadenas poliméricas de longitudes 1 a  $L_{n, \text{máx}}$  permitiendo construir la MWD de forma rigurosa.<sup>[57, 58]</sup> Pese a la precisión de este método, la gran demanda de recursos computacionales ha limitado su uso a sistemas de peso molecular relativamente bajo ( $L_{n, \text{máx}}$  pequeño) y motivado la búsqueda de nuevas herramientas de modelado.<sup>[59]</sup> Una forma de reducir el esfuerzo computacional es aplicar la aproximación de estado cuasi estacionario. Esta aproximación consiste en asumir que las especies con una dinámica rápida están en estado estacionario, por lo que las ecuaciones diferenciales que describen su evolución pueden transformarse en ecuaciones algebraicas. Esta reestructuración de las ecuaciones reduce la rigidez del sistema, lo que facilita la resolución directa de los balances de masa.<sup>[38]</sup> De todas maneras, el número de ecuaciones a resolver continúa siendo prohibitivo en muchos casos.

Conocimiento previo de la distribución: si el sistema de polimerización a modelar ha sido suficientemente estudiado, es posible asumir la forma de la distribución considerando una distribución de expresión matemática conocida. Los parámetros de

esta expresión matemática pueden obtenerse a partir de la cinética del proceso. De este modo, algunos autores expresan matemáticamente los parámetros de la distribución asumida en función de sus primeros momentos que se obtienen independientemente a partir de la resolución de los balances de masa. Luego se realiza un ajuste de constantes cinéticas con el objetivo de que los parámetros calculados a partir de los momentos se aproximen a los de la MWD experimental.<sup>[60, 61]</sup> Otros autores calculan estos parámetros directamente como función de la cinética en base a determinadas suposiciones, por ejemplo asumiendo que la probabilidad de adición de monómero depende de las constantes de velocidad de reacción y las concentraciones de reactivos.<sup>[62, 63]</sup> De esta última manera, sería posible calcular las constantes de velocidad a partir de datos experimentales de la MWD.

Método discreto de Galerkin h-p: la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales se logra mediante la aplicación de un algoritmo basado en el llamado método discreto de Galerkin h-p, que expande la MWD mediante polinomios de una variable discreta (la longitud de cadena,  $n$ ). Este método permite simular de forma rigurosa y eficiente la distribución de pesos moleculares en numerosas reacciones de polimerización.<sup>[64]</sup> El software PREDICI, usado con frecuencia en la comunidad científica, utiliza dicho método. El programa contiene módulos con pasos de reacción patrón que el usuario puede emplear libremente para establecer diferentes mecanismos cinéticos.<sup>[65]</sup>

Método Estadístico de Monte Carlo: este método procede eligiendo eventos de reacción de forma aleatoria de acuerdo a las probabilidades dictadas por las velocidades físicas de cada uno de ellos. Luego de cada evento, el tiempo del sistema avanza por un incremento determinado estadísticamente.<sup>[66]</sup> Este método permite realizar descripciones muy completas del sistema,<sup>[53]</sup> pero los requerimientos de



memoria pueden ser considerables puesto que debe mantener el registro de la evolución de cada especie en una muestra del medio de reacción.

*Funciones generadoras de probabilidad (pgf)*: Esta técnica consiste en transformar los balances de las especies poliméricas al dominio de las pgf, con lo cual se obtienen ecuaciones de balances para la transformada pgf de la MWD. Luego de resolver estos balances, la distribución completa de pesos moleculares es recuperada aplicando un método de inversión apropiado.<sup>[45, 46]</sup> En el desarrollo de esta tesis se seleccionó este método para modelar la MWD no solo debido al buen desempeño que presenta, sino porque además no requiere conocimiento previo de la forma de la distribución y puede utilizarse para mecanismos cinéticos complejos sin necesidad de considerar hipótesis simplificadoras.

En adelante se presentará en detalle el planteo matemático de las técnicas empleadas en el desarrollo de esta tesis.

## 2.2 - Ecuaciones de balance

---

Para determinar la influencia de las variables de proceso sobre la estructura molecular del polímero es necesario plantear las ecuaciones de balance correspondientes.

Los materiales conocidos como especialidades, aun cuando se elaboran a escala industrial, tienen un volumen de producción mucho menor que los llamados 'commodities', como pueden ser el polietileno o el poli(cloruro de vinilo). En base a esto, el estudio del empleo de reactores semibatch para estas aplicaciones, pese a no ser de operación continua, resulta de gran interés práctico. Si el crecimiento de las cadenas es controlado, la mayoría de ellas crecerá gradualmente con el tiempo de

reacción. En virtud de esto, es posible manipular la estructura del material ingresando una corriente de reactivo a un determinado tiempo de reacción. Esta manipulación no es posible en un reactor tanque agitado continuo.

Por otro lado, dado que el interés en las técnicas de polimerización radicalarias se enfoca en el potencial para el desarrollo a gran escala de materiales de alto valor agregado, también resulta de interés el estudio de reactores tubulares ya que constituyen un proceso continuo. Gracias al crecimiento controlado y gradual de las cadenas, es posible manipular la estructura del material a medida que estas crecen mediante la utilización de alimentaciones laterales. La flexibilidad para esta manipulación de la estructura molecular se ve limitada en cierta medida debido a que las alimentaciones laterales solo pueden ser inyecciones en un punto del reactor, y no un caudal continuo en el tiempo como en el caso del reactor semibatch. De esta manera, se genera un escalón en la concentración del reactivo inyectado.

El balance de masa global para un reactor semibatch es:

$$\frac{d(\rho_{\text{mix}} V)}{dt} = F_{\text{sb, lat}} \quad (2.1)$$

donde  $\rho_{\text{mix}}$  es la densidad de la mezcla reactiva,  $V$  es el volumen de reacción y  $F_{\text{sb, lat}}$  es el caudal de alimentación al reactor en unidades de [masa/tiempo]. Este caudal es cero en todo momento si se trata de un reactor batch.

El balance de masa para cada una de las especies reactivas  $X$  es:

$$\frac{d([X]V)}{dt} = r_X V + \frac{F_{\text{sb, lat}} x_{X, \text{lat}}}{PM_X} \quad (2.2)$$

Aquí  $x_{X, \text{lat}}$  es la fracción másica de la especie  $X$  en la corriente lateral,  $PM_X$  es el peso molecular y  $r_X$  es la velocidad de neta de formación de  $X$ . Como se mostrará más

adelante, la forma de esta ecuación es válida también para los balances de momentos y las pgf.

Para el reactor tubular el balance de masa global en estado estacionario es:

$$\frac{d(\rho_{\text{mix}} v)}{dz} = F_{\text{tub, lat}} \quad (2.3)$$

En este balance se considera la velocidad de la mezcla reactiva,  $v$ , en la longitud axial  $z$ . La incorporación de reactivos en una entrada lateral a modo de inyección significa una discontinuidad en las variables diferenciales. Para resolver este sistema de forma rigurosa es necesario integrar los balances hasta el punto de inyección, aplicar entonces los balances de masa para la mezcla en ese lugar y usar ese resultado como punto inicial para el próximo intervalo. La programación resulta más sencilla si se logra que las variables diferenciales sean continuas.<sup>[67]</sup> Esto se puede lograr considerando un flujo de masa de reactivos por unidad de longitud ( $F_{\text{tub, lat}}$ ). Para aproximar la función impulso de la alimentación lateral, este flujo toma valores distintos de cero solo durante un intervalo de longitud  $\Delta z$  muy pequeño que comienza en el punto de inyección. La variable  $F_{\text{tub, lat}}$  se calcula como:

$$F_{\text{tub, lat}} = \frac{\text{flujo másico lateral}}{A \Delta z} \quad (2.4)$$

donde  $A$  es el área transversal del reactor y  $\Delta z$  es el pequeño intervalo del reactor donde  $F_{\text{tub, lat}}$  es distinto de cero.

Así, los balances de masa de las especies reactivas en un reactor tubular quedan:

$$\frac{d([X]v)}{dz} = r_X + \frac{F_{\text{tub, lat}} X_{X, \text{lat}}}{PM_X} \quad (2.5)$$

Cualquiera sea la configuración de reactor estudiada, las velocidades netas de formación de las especies están determinadas por el mecanismo cinético considerado, por lo que se verán en detalle más adelante.

## 2.3 - Método de los momentos

---

El momento de orden  $a$  de la MWD de una especie polimérica  $X$  se define de la siguiente manera:

$$Mom_a = \sum_{n=0}^{\infty} n^a [X_n] \quad (2.6)$$

donde  $[X_n]$  es la concentración de las cadenas de longitud  $n$  de dicha especie.

La aplicación de este método consiste en transformar los balances de masa de las especies poliméricas de modo de obtener balances para los momentos de su MWD. Esto se lleva a cabo multiplicando cada uno de esos balances por la correspondiente longitud de cadena elevada al índice del momento ( $n^a$ ). Luego es necesario realizar la sumatoria sobre todos los posibles valores de longitud cadena, es decir:  $0^a[X_0] + 1^a[X_1] + 2^a[X_2] + 3^a[X_3] + 4^a[X_4] + \dots$ . Como se mencionó anteriormente, los valores de longitud de cadena de las especies poliméricas comienzan en 1. No obstante, se puede cumplir con la definición de momento dada en la Ecuación (2.6) sin perder exactitud incluyendo la especie ficticia  $X_0$  con concentración  $[X_0] = 0$ . Más adelante se verán también casos particulares donde la concentración de esta especie no es nula.

Estos momentos se utilizan para calcular los pesos moleculares promedio y la conversión. Como se muestra más adelante, para este fin, solo resulta necesario plantear 3 balances, correspondientes a los momentos de interés 0, 1 y 2.

Ciertas especies poseen más de una variable distribuida que los caracteriza. Tal es el caso de los copolímeros, donde interesa la cantidad de cada monómero presente en la cadena. En el caso de una especie polimérica caracterizada por dos variables distribuidas, se pueden definir momentos de dos índices:

$$Mom_{a,b} = \sum_{n=0}^{\infty} n^a \sum_{s=0}^{\infty} h^b [X_{n,h}] \quad (2.7)$$

En este caso,  $Mom_{a,b}$  es el momento de orden  $a, b$  de la distribución bivariable de longitudes de la especie polimérica  $X$  con respecto a las variables distribuidas  $n$  y  $h$ . Por ejemplo, si  $X$  es un copolímero, las variables distribuidas  $n$  y  $h$  serían los números de unidades de cada comonómero en las cadenas, y  $Mom_{a,b}$  el momento de orden  $a, b$  de la distribución bivariable de  $n$  y  $h$ .

A partir de estos momentos pueden determinarse las propiedades medias. . A continuación se indican las expresiones correspondientes a homopolímeros y copolímeros, que constituyen los casos de interés en esta tesis.

Peso molecular promedio en número:

$$\overline{M}_n \text{ Homopolímero} = \frac{Mom_1}{Mom_0} PM_A \quad (2.8)$$

$$\overline{M}_n \text{ Copolímero} = \frac{Mom_{1,0} PM_A + Mom_{0,1} PM_B}{Mom_{0,0}} \quad (2.9)$$

Peso molecular promedio en peso:

$$\overline{M}_w \text{ Homopolímero} = \frac{Mom_2}{Mom_1} PM_A \quad (2.10)$$

$$\overline{M}_w \text{ Copolímero} = \frac{Mom_{2,0} (PM_A)^2 + 2 Mom_{1,1} PM_A PM_B + Mom_{0,2} (PM_B)^2}{Mom_{1,0} PM_A + Mom_{0,1} PM_B} \quad (2.11)$$

En las ecuaciones (2.8) a (2.11),  $PM_i$  es la masa molecular del monómero  $i$ , con  $i = A, B$  (los distintos comonómeros). Si se requiere calcular el peso molecular de una

de las especies poliméricas en particular (por ejemplo, radicales en propagación o cadenas terminadas) solo se deben considerar los momentos de esa especie. Por otro lado, es necesario utilizar la suma de los momentos de igual índice de todas las especies poliméricas en el medio de reacción para calcular los pesos moleculares promedio globales. Así, en el caso de una polimerización radicalaria mediada por nitróxidos, las especies poliméricas presentes son el radical en propagación, la especie durmiente y las cadenas terminadas. Entonces, el peso molecular promedio en número para un copolímero producido por NMP es:

$$\overline{M}_{n \text{ Copolímero NMP}} = \frac{\left( \left( Mom_{1,0}^{R_n} + Mom_{1,0}^{D_n} + Mom_{1,0}^{P_n} \right) PM_A + \left( Mom_{0,1}^{R_n} + Mom_{0,1}^{D_n} + Mom_{0,1}^{P_n} \right) PM_B \right)}{Mom_{0,0}^{R_n} + Mom_{0,0}^{D_n} + Mom_{0,0}^{P_n}} \quad (2.12)$$

De las ecuaciones de cálculo de pesos moleculares promedio surge que es necesario un total de seis momentos de dos índices (momentos 0,0; 0,1; 0,2; 1,1; 1,0; 2,0), lo que implica que deben hacerse seis balances de momentos, en lugar de los tres necesarios para momentos de un solo índice.

Considerando que los momentos de orden 0,0 representan el número de moléculas presentes en el medio de reacción, si existiesen  $n$  especies poliméricas  $X^i$  es posible calcular la fracción de la especie polimérica  $X^h$  mediante la siguiente ecuación:

$$y_{X^h} = \frac{Mom_{0,0}^{X^h}}{\sum_{i=1}^n Mom_{0,0}^{X^i}} \quad (2.13)$$

A modo de ejemplo, en el caso mencionado anteriormente de la copolimerización NMP, la fracción de moléculas durmientes estará dada por:

$$y_{\text{Durmientes}} = \frac{Mom_{0,0}^{D_n}}{Mom_{0,0}^{R_n} + Mom_{0,0}^{D_n} + Mom_{0,0}^{P_n}} \quad (2.14)$$

A partir de los momentos de la distribución también es posible calcular la polidispersión, así como diferentes conversiones y composiciones, como se indica a continuación:

Índice de polidispersión:

$$PDI = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} \quad (2.15)$$

Conversión global:

$$Conv_{\text{Homopolímero}} = \frac{Mom_1}{Mom_1 + [A]} 100 \quad (2.16)$$

$$Conv_{\text{Copolímero}} = \frac{Mom_{1,0} + Mom_{0,1}}{Mom_{1,0} + Mom_{0,1} + [A] + [B]} 100 \quad (2.17)$$

Conversión de comonómero A:

$$Conv_A = \frac{Mom_{1,0}}{Mom_{1,0} + [A]} 100 \quad (2.18)$$

Conversión de comonómero B:

$$Conv_B = \frac{Mom_{0,1}}{Mom_{0,1} + [B]} 100 \quad (2.19)$$

Composición acumulada en número del copolímero (fracción de monómero A):

$$\overline{Comp}_n = \frac{Mom_{1,0}}{Mom_{1,0} + Mom_{0,1}} \quad (2.20)$$

Esta magnitud promedio evalúa la fracción de monómero A en el polímero alcanzada hasta un instante dado. En cambio, la composición instantánea establece qué fracción de monómero A está siendo añadida al polímero en un momento determinado. Esta propiedad media es muy importante puesto que provee, a través de un cálculo sencillo, información acerca de cómo se está formando el copolímero.

La forma de calcularla se verá más adelante cuando se desarrolle en detalle el mecanismo cinético.

En definitiva, las propiedades medias descritas arriba pueden ser calculadas con el método de los momentos de forma relativamente sencilla y proveen mucha información acerca de las características moleculares del polímero. Sin embargo, como fue explicado anteriormente, esto resulta insuficiente para proveer una caracterización completa de la resina estudiada.

## 2.4 - Funciones generadoras de probabilidad (pgf)

---

Las fracciones en número o en peso de una especie X de longitud de cadena  $n$  ( $y_n(n)$  e  $y_w(n)$ , respectivamente) se pueden definir de la siguiente manera:

$$y_n(n) = \frac{[X_n]}{\sum_{h=0}^{\infty} [X_h]}; \quad y_w(n) = \frac{n[X_n]}{\sum_{h=0}^{\infty} h[X_h]} \quad (2.21)$$

En base a dichas definiciones se puede observar que estas fracciones equivalen a dividir la frecuencia de un evento por la sumatoria de todos los eventos posibles, por lo cual queda claro que las fracciones en número o en peso son probabilidades. Por otro lado, el denominador de las fracciones equivale a las definiciones de momentos de orden 0 y 1 respectivamente, es decir:

$$y_n(n) = \frac{[X_n]}{Mom_0}; \quad y_w(n) = \frac{n[X_n]}{Mom_1} \quad (2.22)$$

La distribución de pesos moleculares de la especie X estará dada, por ejemplo, por las fracciones en número o en peso de cada una de las cadenas poliméricas con



longitud  $n$ . Por este motivo, resulta de interés encontrar una función generadora de dichas fracciones.

Dada una sucesión de números reales  $a_0, a_1, a_2, \dots$ , si

$$\Psi(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \dots \quad (2.23)$$

converge en algún intervalo de  $z \in [-z_0, z_0]$ , entonces  $\Psi(z)$  se llama función generadora de la sucesión  $\{a_i\}$ .<sup>[68]</sup> La variable  $z$  es una variable auxiliar que en sí misma no tiene ningún significado. Si la sucesión  $\{a_i\}$  está acotada entonces, por comparación con las series geométricas, resulta que la Ecuación (2.23) converge al menos para  $|z| < 1$ .

Las fracciones en número o peso de cada una de las cadenas de longitud  $n$  resultan en una sucesión de números reales. Dicha sucesión está además acotada puesto que la sumatoria de todas las fracciones será igual a 1. Se llega a igual conclusión considerando que las fracciones molares son probabilidades de que una cadena polimérica tenga una longitud de cadena  $n$ . La sucesión de probabilidades está acotada debido a que la sumatoria de todos los eventos posible será igual a 1.

Por ende, se puede definir la función generadora de probabilidades como:

$$pgf_a = \sum_{n=0}^{\infty} z^n p_a(n) = \sum_{n=0}^{\infty} z^n n^a \frac{[X_n]}{Mom_a} \quad (2.24)$$

donde  $pgf_a$  es la pgf de orden  $a$  de la especie polimérica  $X$  y  $p_a(n)$  es la probabilidad de orden  $a$  de  $X_n$ . Es claro que  $p_0(n) = y_n(n)$  y  $p_1(n) = y_w(n)$ . Como se vio antes,  $[X_n]$  es la concentración de  $X$  con  $n$  unidades de monómero y  $Mom_a$  es el momento de orden  $a$  de dicha especie. Por otro lado,  $z$  es la variable auxiliar utilizada para la transformada pgf. En definitiva, la pgf será la función generadora de las fracciones molares o en peso de la especie polimérica  $X$ . La MWD expresada en fracción en número se calcula con las pgf de orden 0. En forma equivalente, la MWD expresada en fracción en peso (de mayor interés), se puede obtener a partir de las pgf de orden 1.

Los balances para las pgf de orden 0 dependen solamente de esta pgf, pero los balances de la pgf de orden 1 dependen de las pgf de orden 0 y 1. Cuanto mayor sea el número de pgf calculadas, mayor será el número de ecuaciones del modelo. Por esto, en general resulta conveniente obtener la MWD expresada en fracción en peso operando con la MWD en número, debido a que solo requiere el cálculo de la pgf de orden 0.

Para obtener los balances de las pgf, los infinitos balances de poblaciones que gobiernan el proceso de polimerización deben ser transformados al dominio de las pgf, obteniéndose un sistema de ecuaciones en donde la variable dependiente es la transformada pgf de la distribución de pesos moleculares.

Cuando la especie está caracterizada por dos variables distribuidas (por ejemplo: número de unidades de los comonómeros A y B en la cadena de un copolímero, o número de ramas y longitud de cadena en un polímero ramificado), es necesario plantear la pgf bivariable de orden  $a, b$  definida como:

$$pgf_{a,b} = \sum_{n=0}^{\infty} z^n n^a \sum_{s=0}^{\infty} w^s h^b \frac{[X_{n,h}]}{Mom_{a,b}} \quad (2.25)$$

En este caso dos variables auxiliares,  $z$  y  $w$ , son necesarias. La variable  $Mom_{a,b}$  es el momento de orden  $a, b$  de la especie  $X$  con valores  $n$  y  $h$  de las variables distribuidas (ej:  $n$  unidades de monómero A y  $h$  unidades de monómero B).

En la aplicación de la técnica de las pgf, los balances de masa son transformados al dominio de las pgf (de 1 o 2 dimensiones) de forma similar a la explicada para el método de los momentos.<sup>[44, 69]</sup> Así, cada especie polimérica tendrá asociado los balances de pgf necesarios. Mediante la resolución de estas ecuaciones de balance se calculan las pgf evaluadas en valores determinados de las variables auxiliares. De esta forma solo se requiere el cómputo de las pgf en una grilla relativamente poco densa

de  $z$  y  $w$  (o solo  $z$  en el caso de pgf 1D) para recuperar cada punto discreto de la distribución en un valor arbitrario de sus variables independientes  $n$  y  $h$  (o  $n$  solamente). Para obtener este valor de la MWD las pgf deben invertirse numéricamente mediante un método apropiado.<sup>[45, 70]</sup> El método de inversión de Papoulis, que se describe más abajo, fue utilizado para tal efecto en el transcurso de esta tesis.

Es importante destacar que las ecuaciones de las pgf para cada punto de longitud de cadena (ya sea  $(n, h)$  o  $n$  solamente) perteneciente a la MWD son independientes de aquellas para cualquier otro punto. Esto significa que la cantidad de puntos de la MWD a recuperar es un parámetro que debe elegir el usuario. Una mayor cantidad de puntos resultará en una curva más suave pero aumentará el tamaño del sistema de ecuaciones. Sin embargo, dado que cada punto se obtiene independientemente de todos los demás, la precisión de esa predicción no varía con el número total de valores recuperados de la MWD. Debido a esto, la tabla  $(n)$  o matriz de puntos  $(n, h)$  puede dividirse en sub-secciones para calcular la MWD completa por partes. En definitiva, el sistema de ecuaciones a resolver es finito y de un tamaño razonable que puede, hasta cierto punto, ser manipulado.

#### 2.4.1 - Método de inversión numérica de Papoulis

La fórmula de inversión de las pgf 1D utilizada es:<sup>[45]</sup>

$$MWD_{\text{número}}(n) = \frac{\ln(2)}{n} \mathbf{pgf}_0(\mathbf{z}) \mathbf{v}_n^T \quad (2.26)$$

La variable  $MWD_{\text{número}}(n)$  es el valor recuperado de la distribución en número para la longitud de cadena  $n$ , es decir, es la fracción en número de las moléculas con  $n$  unidades. Esta distribución puede pertenecer a una de las especies poliméricas

(radicales activos, radicales durmientes o cadenas terminadas) o al polímero global (contando todas las cadenas existentes) dependiendo de cuál sea la pgf que se utilice. Para el polímero global se utiliza la suma de las pgf de cada especie.

Los valores calculados de los balances de las pgf de orden 0 se guardan en el vector **pgf<sub>0</sub>(z)** definido como:

$$\mathbf{pgf}_0^T(\mathbf{z}) = [pgf_0(z_1) \quad pgf_0(z_2) \quad \cdots \quad pgf_0(z_N)] \quad (2.27)$$

donde el vector de variables auxiliares **z** depende de *n* de la siguiente manera:

$$z_i = \exp\left[-(2i+1)\frac{\ln(2)}{n}\right] \quad i = 0, \dots, N \quad (2.28)$$

La variable *N* que aparece en esta última expresión es un parámetro del método de Papoulis. Este parámetro es el número de términos de una expansión polinomial. Tal como sucede con cualquier expansión de polinomios, es necesario que *N* sea lo suficientemente grande como para proporcionar una adecuada precisión en el cálculo de la MWD, pero no tanto como para introducir excesivos errores numéricos.<sup>[46]</sup> El método para estimar un valor óptimo de *N* será descripto detalladamente más adelante.

Puede notarse de la Ecuación (2.28) que el número de valores de **z** donde se requiere conocer la pgf crece con *N*. Como debe formularse un balance de pgf para cada uno de estos valores de **z**, el tamaño del sistema de ecuaciones del modelo también crece con *N*.

El vector **v<sub>n</sub>** puede calcularse mediante la resolución del siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$\mathbf{A}_n \mathbf{v}_n = \mathbf{L}_{2N} \left(\frac{1}{2}\right) \quad (2.29)$$

La variable  $\mathbf{A}_n$  es una matriz triangular inferior de dimensiones  $(N+1 \times N+1)$  cuyos elementos están definidos como:

$$A_{n,k,f} = \sum_{f=0}^k \frac{(k-f+1)_f}{2 \left(k + \frac{1}{2}\right)_{f+1}} \quad f=0, \dots, k \quad y \quad k=0, \dots, N \quad (2.30)$$

Las expresiones entre paréntesis en la Ecuación (2.30) se determinan del siguiente modo:

$$(j)_s = \begin{cases} 1 & s=0 \\ j(j+1)\dots(j+s+1) & s>0 \end{cases} \quad (2.31)$$

El vector  $\mathbf{L}_{2N}$  tiene también  $N$  elementos. Cada elemento  $L_{2N,i}$  corresponde al polinomio de Legendre de orden  $2i$  evaluado en  $x = 1/2$ . Los polinomios de Legendre se calculan como:

$$\begin{aligned} L_0(x) &= 1 \\ L_1(x) &= x \\ &\vdots \\ i L_i(x) &= (2i-1)x L_{i-1}(x) - (i-1)L_{i-2}(x) \end{aligned} \quad (2.32)$$

Finalmente, la distribución de pesos moleculares en peso se obtiene a partir de la distribución en número de la siguiente forma:

$$MWD_{\text{peso}}(n) = \frac{n Mom_0}{Mom_1} MWD_{\text{número}}(n) \quad (2.33)$$

Este cálculo debe repetirse para tantos valores de  $n$  como se consideren necesarios. Conocida la máxima longitud de cadena significativa  $n_{\max}$  (valor a partir del cual la fracción de cadenas es prácticamente 0) se puede definir la grilla de puntos en el intervalo  $(0, n_{\max})$  para los cuales se calculará la distribución.

La inversión de las pgf de 2 dimensiones (2D) es muy similar. En este caso:<sup>[70]</sup>

$$MWD_{\text{número}}(n, h) = \frac{[\ln(2)]^2}{n \cdot h} \mathbf{v}_n^T \cdot \mathbf{PGF}_0(\mathbf{z}, \mathbf{w}) \cdot \mathbf{v}_h^T \quad (2.34)$$

$MWD_{\text{número}}(n, h)$  es la MWD bivariable expresada en fracción en número de cualquiera de las especies poliméricas y  $\mathbf{PGF}_0(\mathbf{z}, \mathbf{w})$  es la matriz conformada por las pgf 2D correspondientes:

$$\mathbf{PGF}_0(\mathbf{z}, \mathbf{w}) = \begin{bmatrix} pgf_0(z_0, w_0) & pgf_0(z_0, w_1) & \cdots & pgf_0(z_0, w_H) \\ pgf_0(z_1, w_0) & \ddots & \ddots & pgf_0(z_1, w_H) \\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ pgf_0(z_N, w_0) & pgf_0(z_N, w_1) & \cdots & pgf_0(z_N, w_H) \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

Es evidente que para las distribuciones bivariables el método depende de dos parámetros:  $N$  y  $H$ . Sin embargo, tanto el cálculo de  $w$  como de  $\mathbf{v}_h$  es idéntico a lo explicado previamente para las pgf 1D. Lo único a tener en cuenta es que, en el caso de la variable auxiliar  $w$ , esta debe ser calculada respecto de la variable distribuida  $h$ . Entonces:

$$w_i = \exp\left[-(2i+1)\frac{\ln(2)}{h}\right] \quad i = 0, \dots, H \quad (2.36)$$

En cuanto al vector  $\mathbf{v}_h$  todos sus elementos se calculan de forma idéntica a los del vector  $\mathbf{v}_n$  utilizando las Ecuaciones (2.29)-(2.32), en las que se reemplaza  $n$  y  $N$  por  $h$  y  $H$ , respectivamente.

Una vez calculada la distribución en número se obtiene la distribución en peso  $MWD_{\text{peso}}$  como:

$$MWD_{\text{peso}}(n, h) = \frac{(n \text{ PM}_A + h \text{ PM}_B) \text{ Mom}_{0,0}}{\text{PM}_A \text{ Mom}_{1,0} + \text{PM}_B \text{ Mom}_{0,1}} MWD_{\text{número}}(n, h) \quad (2.37)$$

En definitiva, mediante el método de las pgf es posible obtener la distribución completa de pesos moleculares (de 1 o 2 dimensiones) con un número reducido de ecuaciones de balance. El sistema de ecuaciones conformado ya no depende de la longitud máxima significativa sino tan solo del valor del parámetro de inversión  $N$  (o  $N$  y  $H$ ) y del número de puntos a recuperar (de acuerdo a los valores de longitud de

cadena  $n$  (o  $n$  y  $h$ ) donde se desea calcular la MWD). Lo que es más, cada problema puede dividirse en sub-problemas más pequeños recuperando en cada uno de ellos un conjunto menor de puntos significativos de la MWD.

#### **2.4.2 - Procedimiento para hallar el parámetro $N$ óptimo**

El método para determinar el valor óptimo del parámetro de inversión  $N$  ha sido reportado con detalle en publicaciones del grupo de investigación.<sup>[45, 70]</sup> Como se ha demostrado en dichos trabajos, la distribución recuperada con las pgf tiende a convergir hacia la MWD real a medida que  $N$  se acerca a su valor óptimo debido a una mayor precisión de la inversión numérica. En base a esto, el  $N$  óptimo se selecciona incrementando sistemáticamente este parámetro hasta que las distribuciones correspondientes a dos valores consecutivos no presentan diferencias apreciables. En consecuencia, la selección se basa solo en las MWDs recuperadas con diferentes valores de  $N$ . Este hecho permite utilizar la técnica de las pgf sin tener conocimiento previo de la forma de la distribución. Tampoco se requiere hacer uso de hipótesis o suposiciones simplificadoras. El mismo concepto se aplica para la inversión de las pgf bivariantes cuando hay que especificar dos parámetros,  $N$  y  $H$ .

#### **2.4.3 - Errores numéricos**

Al utilizar la técnica de las pgf es posible observar oscilaciones espurias en los extremos de la MWD calculada, principalmente en la cola de altos pesos moleculares. Estas oscilaciones, ocasionadas por el ruido numérico durante la inversión, no corresponden a la MWD verdadera pero podrían ser erróneamente interpretadas como un pico extra de una distribución multimodal. Afortunadamente, los falsos picos pueden ser desestimados al recalcularse la MWD con diferentes valores del parámetro

$N$ . Los valores de las pgf recuperados con distintos  $N$  que corresponden a la curva real de la MWD presentan valores similares al punto de ser idénticos para los valores consecutivos al  $N$  óptimo. Cuando los puntos de la MWD recuperados para una misma longitud de cadena con varios  $N$  difieren considerablemente entre sí, es posible afirmar que dichos puntos no corresponden a la MWD verdadera sino que son parte de los errores debidos a propagación de ruido numérico. De esta manera, las oscilaciones pueden ser fácilmente identificadas y descartadas, caso en el cual el valor de la MWD es fijado en cero. Este procedimiento fue exitosamente utilizado en trabajos publicados y puede aplicarse del mismo modo a pgf 2D.<sup>[49, 50]</sup> El mismo se explicará con más detalle al analizar los resultados de las simulaciones de homopolimerización vía RAFT en el Capítulo 4.

La existencia de estos errores numéricos es una desventaja del método de las pgf puesto que hace imposible distinguir pequeños hombros o picos en la región de altos pesos moleculares. Sin embargo, las características principales de la MWD aún pueden predecirse adecuadamente. Así, considerando las bajas demandas computacionales de la técnica y la precisión de sus predicciones, las oscilaciones espurias pueden considerarse un inconveniente menor.

## **2.5 - Sistema operativo y programa utilizados**

---

Durante todo el trabajo de tesis se empleó una computadora estándar de escritorio con un procesador Intel® Core™2 Quad Q8400 2.66 GHz y 8 GB de memoria RAM.

El software gPROMS v3.5.3 (Process Systems Enterprise, Ltd.) fue utilizado para modelar y optimizar los sistemas de polimerización. Este programa es un ambiente de modelado orientado a ecuaciones que permite realizar optimizaciones y



simulaciones de estado estacionario o dinámicas. Una serie de rutinas (en inglés, solvers) avanzadas son puestas a disposición del usuario para la ejecución de las diferentes tareas.<sup>[71]</sup>

Las simulaciones fueron realizadas con el algoritmo DASOLV.<sup>[72]</sup> DASOLV es una rutina estándar para la resolución de conjuntos mixtos de ecuaciones diferenciales y algebraicas, basado en fórmulas de diferenciación hacia atrás (Backward Differentiation Formulae) de paso u orden variable. Este algoritmo ha sido diseñado para lidiar con sistemas de ecuaciones poco densos pero de gran tamaño en los cuales los valores de las variables están acotados por límites superiores e inferiores especificados.

Los problemas de optimización se resolvieron con la rutina CVP\_SS de gPROMS. La misma utiliza el enfoque secuencial de parametrización de vectores de control (CVP) para resolver el problema de optimización. En este enfoque, el problema de optimización dinámica es transformado en un problema de optimización no lineal (NLP) mediante la discretización en el tiempo de las variables de control (u optimización) y aproximación de las mismas mediante una función base con un número limitado de parámetros, los cuales constituyen las nuevas variables de optimización. Las variables de estado del modelo permanecen en la forma de ecuaciones diferenciales ordinarias continuas. En cada iteración se resuelve el modelo diferencial resultante para hallar los coeficientes de sensibilidad de la función objetivo con respecto a las variables de optimización y a las restricciones. Dado que el número de variables de control es usualmente una pequeña fracción del total de variables del problema, el algoritmo de optimización tiene que lidiar con un número relativamente bajo de decisiones, lo cual hace que el enfoque CVP sea aplicable a sistemas de ecuaciones de gran tamaño. CVP\_SS usa por default el código DASOLV

para resolver el problema algebraico-diferencial subyacente y computar los coeficientes de sensibilidad del sistema.

## CAPÍTULO 3

---

### *Simulación de sistemas de homopolimerización vía RAFT*



### 3.1 - Características de las polimerizaciones RAFT

---

La polimerización controlada por adición-fragmentación reversible de cadena (RAFT) está reconocida como una de las técnicas de síntesis más versátiles puesto que es compatible con el rango más amplio de monómeros polimerizables, requiere condiciones moderadas de reacción y representa la menor perturbación respecto de los sistemas de polimerización radicalaria convencionales.<sup>[32]</sup>

En estas polimerizaciones el agente RAFT agregado a la reacción adiciona un radical activo produciendo un radical intermediario con dos ramas. Esta especie puede entonces someterse a una reacción de escisión  $\beta$ , ya sea para liberar el mismo radical activo o para producir un nuevo radical desde el otro extremo de la molécula. Cualquiera de estos radicales puede luego participar en reacciones de propagación o de terminación. En este proceso, el agente inicial RAFT se convierte rápidamente en un macro-agente RAFT que al añadir un nuevo radical activo genera un aducto de dos brazos poliméricos. Con el tiempo se establece un equilibrio entre las reacciones de adición y de fragmentación de la especie intermedia de dos ramas.<sup>[26]</sup>

La importancia de esta técnica de síntesis se evidencia por la cantidad de trabajos desarrollados con este método de reacción y las numerosas aplicaciones reportadas para la síntesis precisa de materiales novedosos.<sup>[73]</sup> Sin embargo, pese a los esfuerzos realizados para discernir cuál es la química del proceso, todavía existen interrogantes fundamentales acerca de algunos de los pasos básicos del mecanismo cinético.<sup>[32, 34, 74-82]</sup> Para determinados agentes RAFT, tales como los ditiobenzoatos o algunos ditiocarbamatos, se observan una disminución de la velocidad de polimerización y un periodo de inhibición a medida que crece la concentración de dicho agente. Este comportamiento no se observaría si el mediador RAFT se comportara simplemente

como un agente de transferencia de cadena en una reacción por radicales libres.<sup>[74, 83]</sup> Estos fenómenos de ralentización de la velocidad de propagación e inhibición no se observan en el resto de los sistemas RAFT donde la fragmentación ‘rápida’ puede describirse mediante la siguiente reacción de transferencia:<sup>[34, 41, 42, 84-87]</sup>



Es posible representar relativamente bien cualquier sistema RAFT mediante esta sencilla reacción de transferencia puesto que dichos fenómenos tienen poco efecto sobre las propiedades finales del polímero producido.<sup>[84]</sup> Sin embargo, debido a que afectan la velocidad de polimerización despreciar su efecto puede tener consecuencias importantes sobre parámetros tales como la conversión y el tiempo de reacción, ambos importantes para la productividad del proceso. Por esta razón es importante contar con modelos precisos que se ajusten al comportamiento real de las polimerizaciones RAFT. Se han desarrollado varias teorías cinéticas para explicar los diferentes hallazgos experimentales para estos sistemas. Las tres más importantes son:

#### *Fragmentación lenta (slow fragmentation, SF)*

Barner-Kowollik y col.<sup>[88, 89]</sup> han propuesto que el intermediario de 2 ramas es relativamente estable, por lo que se fragmenta lentamente y no participa de reacciones de terminación en forma considerable. Esta teoría predice constantes de equilibrio grandes para la reacción entre los radicales activos y el aducto RAFT de 2 brazos ( $K_{\text{exch}} = k_a/k_f$ , ver Ecuación (1.7)), que concuerdan con información experimental. Sin embargo, la concentración del intermediario de 2 ramas predicha por la teoría es mayor que la hallada experimentalmente.<sup>[82, 90]</sup>

### Terminación del radical intermedio (intermediate radical termination, IRT)

Monteiro y De Brouwer<sup>[91]</sup> atribuyeron la disminución de la velocidad de reacción a la terminación cruzada del aducto de 2 ramas con los radicales activos para formar un polímero terminado de 3 ramas. Como resultado de esta teoría, se predice una constante de equilibrio mucho menor que la detectada experimentalmente, aunque la concentración de radicales de 2 ramas está de acuerdo con los datos recopilados. Sin embargo, la población de polímero terminado de 3 ramas detectada experimentalmente es mucho menor que la prevista por la teoría.<sup>[82, 90]</sup>

### Terminación del radical intermedio con oligómeros (intermediate radical termination with oligomers, IRTO)

En un intento por reconciliar las dos teorías propuestas anteriormente y subsanar su falla en predecir ciertos datos experimentales, Konkolewicz y col.<sup>[79]</sup> plantearon una teoría que considera que el aducto RAFT puede participar en reacciones de terminación cruzada pero solo con radicales pequeños, de hasta 2 unidades de longitud. Los autores argumentan que las cadenas radicales más largas difunden muy lentamente y experimentan impedimentos estéricos para acceder al centro radical del aducto, lo cual los hace incapaces de reaccionar con el mismo.<sup>[82, 90]</sup> Tanto la constante de equilibrio como la concentración de las distintas especies (incluida la de polímero de 3 ramas) predichas con esta teoría concuerdan con los estudios experimentales.

Existen otros mecanismos propuestos en la literatura. Entre ellos, uno de los más importantes es el presentado por Buback y col.<sup>[77]</sup> que propone que el polímero de 3 ramas que resulta de la terminación cruzada puede participar en reacciones adicionales con los radicales activos. Esta teoría de los 'pasos faltantes' (missing steps theory) acierta al predecir la baja concentración de polímero terminado de 3 brazos.

Además, recientemente Meiser y Buback<sup>[92]</sup> han podido aislar algunos de los productos secundarios esperados para estas reacciones ‘faltantes’. En última instancia, tal como lo afirman Klumperman y col.<sup>[74]</sup> los distintos mecanismos propuestos pueden no ser tan incompatibles como parecen pero son necesarios más estudios y mediciones experimentales precisas.

Detalles más específicos de esta discusión cinética pueden encontrarse en una revisión extensa desarrollada por Moad<sup>[32]</sup> acerca de los mecanismos propuestos y las causas de la ralentización en los sistemas RAFT mediados por ditiobenzoatos.

En definitiva, las distintas interpretaciones de los datos experimentales utilizando las tres teorías principales (SF, IRT e IRTO) han desembocado en una diferencia de hasta seis órdenes de magnitud para los valores calculados de la constante de intercambio,  $K_{\text{exch.}}$ <sup>[93, 94]</sup> El consenso general acerca del mecanismo real que domina los sistemas RAFT está lejos de haberse logrado. De hecho, se está investigando activamente el modo de discriminar entre las distintas teorías cinéticas de las polimerizaciones RAFT. Trabajos recientes han proporcionado evidencia de que la teoría de IRT brinda la mejor explicación para la disminución de la velocidad de reacción observada en la polimerización de estireno mediada por poliestiril ditiobenzoato.<sup>[95]</sup> Por otra parte, Ting y col.<sup>[96]</sup> aportaron evidencia experimental que es compatible con la teoría IRTO.

En este contexto, los modelos matemáticos rigurosos pueden convertirse en una herramienta de gran utilidad para profundizar en la cinética de estas síntesis. También resultan muy valiosos para el diseño de experimentos, la optimización de la reacción y el escalado de los procesos de polimerización.



## 3.2 - Estado del arte

---

La mayoría de los estudios que tratan con el modelado y simulación de los sistemas RAFT involucran la predicción de propiedades medias mediante el método de los momentos. Zhang y Ray<sup>[34, 97]</sup> desarrollaron un modelo matemático que luego emplearon para analizar temas relacionados con la evolución de las mismas en el tiempo de reacción y con el diseño del proceso. Por otro lado, Wang y Zhu<sup>[98-100]</sup> llevaron a cabo un análisis exhaustivo de la cinética y de las propiedades de las cadenas poliméricas. Más recientemente, Ye y Schork<sup>[42]</sup> utilizaron ecuaciones de momentos para elaborar un modelo que incluye balances para las secuencias de monómeros para una copolimerización RAFT. Dicho modelo fue utilizado para encontrar una política de alimentación óptima que permita obtener una microestructura molecular pre-determinada.

Otros autores desarrollaron modelos de los procesos RAFT capaces de predecir la MWD completa del polímero utilizando el software comercial PREDICI.<sup>[39, 88, 89, 101]</sup> En 2001, Barner-Kowollik y col.<sup>[89]</sup> emplearon este programa para determinar las constantes cinéticas de velocidad de reacción asociadas con el equilibrio de adición-fragmentación mediante un modelado cuidadoso de la evolución en el tiempo de MWD experimentales. Más tarde, Feldermann y col.<sup>[101]</sup> llevaron a cabo simulaciones de polimerizaciones RAFT mostrando resultados compatibles con la teoría SF. Siguiendo el mismo camino, Pallares y col.<sup>[39]</sup> desarrollaron un modelo matemático basado en ecuaciones de momento capaz de describir un mecanismo completo que incluye la terminación cruzada del aducto de 2 ramas, la iniciación térmica del monómero y reacciones de transferencia de cadena. El modelo matemático resultante

fue resuelto tanto con FORTRAN como con PREDICI, encontrando predicciones similares.

El modelado de la MWD en procesos RAFT requiere el tratamiento de distribuciones bivariantes, ya que la molécula del aducto está compuesta por dos cadenas poliméricas de longitudes independientes. La versión de PREDICI utilizada por Pallares y col.<sup>[39]</sup> requiere del uso de dos especies poliméricas ficticias para representar las reacciones en las que interviene el aducto de dos ramas, donde esas especies ficticias representan las ramas del aducto. La validez de esta estrategia ha sido cuestionada.<sup>[102]</sup> No obstante, diversos autores han probado que esta simplificación puede representar adecuadamente la cinética y la MWD de los radicales activos, de las especies durmientes de 1 rama, del polímero terminado y del conjunto total de especies poliméricas.<sup>[39, 103]</sup> Sin embargo, la información acerca de cómo están interconectadas las dos ramas del aducto RAFT se pierde con este esquema unidimensional, por lo que resulta imposible obtener la MWD bivariable de esta especie.<sup>[38]</sup> Se ha reportado que un módulo con pasos de reacción que contemplan especies de 2D se ha añadido a PREDICI para superar esta limitación.<sup>[65]</sup>

Konkolewicz y col.<sup>[79]</sup> modelaron la MWD completa de polímeros sintetizados por RAFT siguiendo la cinética de la teoría IRT0 y encontraron un buen ajuste con datos experimentales. Para realizar dicho ajuste asumieron que la activación de los radicales era un evento raro cuya probabilidad de ocurrencia tomaba la forma de la distribución de Poisson. De esta manera, la MWD depende de dos parámetros: la cantidad promedio de veces que se activa el radical, y el promedio de monómeros añadidos durante esa activación. En otro trabajo más reciente,<sup>[62]</sup> los mismos autores presentaron una extensión de su modelo anterior donde la velocidad de la reacción por terminación cruzada entre el aducto de 2 ramas y los radicales pequeños era

dependiente de la longitud de cadena de esta última especie. En base a esto determinaron que el modelo matemático ajustaba los datos experimentales de manera más precisa cuando la longitud de los radicales no superaba las 2 unidades. Este modelo simple, que solo depende de dos parámetros, fue utilizado por Konkolewicz y col.<sup>[90]</sup> para ajustar la MWD experimental de varios oligómeros (polímeros de cadena corta) sintetizados por RAFT de modo de obtener los parámetros cinéticos a partir de esta información.

Tobita<sup>[63, 94]</sup> modeló las propiedades medias y la distribución completa de polímeros obtenidos por RAFT para estudiar la influencia del tamaño de partícula en la velocidad de reacción de sistemas de mini-emulsión. Para este fin asumió que la influencia de las reacciones de terminación podía ser despreciada y que la MWD del polímero podía ser representada por una función hipergeométrica que combina la distribución más probable y la distribución de Poisson. Pese a utilizar estos supuestos simplificadores, las predicciones del modelo matemático concuerdan con las realizadas por el método de Monte Carlo. El autor desarrolló un estudio teórico detallado para polimerizaciones RAFT en miniemulsión. Llegó a la conclusión de que si el tamaño de partícula es suficientemente pequeño la velocidad de polimerización que predice la teoría IRT aumenta considerablemente mientras que la predicha por la teoría SF permanece inalterable. En base a esto, Suzuki y col.<sup>[104]</sup> realizaron polimerizaciones RAFT en miniemulsión observando un aumento considerable en la velocidad de polimerización, concluyendo que la teoría IRT explicaba de manera más precisa los fenómenos RAFT que la teoría SF.

En definitiva, tanto Konkolewicz<sup>[79]</sup> como Tobita<sup>[94]</sup> basaron sus modelos en el hecho de que una polimerización radicalaria controlada progresa a través de múltiples eventos de captación-remoción del radical activo y que el crecimiento de la

cadena ocurre solamente entre la remoción y la captación. Dado que la probabilidad de añadir una unidad monomérica durante estos eventos es pequeña, pudieron usar una aproximación muy razonable de la forma de la distribución de la longitud de los radicales. Aun cuando se ha encontrado un buen ajuste con los datos experimentales, estas simplificaciones pueden limitar el potencial del modelo.

Los métodos estadísticos de Monte Carlo también han sido empleados para simular las polimerizaciones RAFT. Prescott<sup>[105]</sup> desarrolló un modelo de Monte Carlo para determinar la dependencia de la reacción de terminación en sistemas RAFT con la longitud de cadena. Más adelante, Prescott y col.<sup>[106]</sup> utilizaron este modelo para optimizar las velocidades de polimerización en procesos RAFT en emulsión. Chaffey-Millar y col.<sup>[66]</sup> presentaron un novedoso enfoque paralelizado de simulaciones Monte Carlo capaz de tratar con esquemas cinéticos complejos al tiempo que proporciona información detallada sobre la microestructura del polímero. Reportaron, además, que los tiempos de computación insumidos en las simulaciones fueron más cortos que los necesarios al usar el software PREDICI.

Zapata-González y col.<sup>[82]</sup> presentaron un análisis exhaustivo de la MWD completa y las propiedades medias para los tres principales mecanismos cinéticos propuestos en la literatura. En este trabajo emplearon la integración directa de los balances de masa mediante el uso de la aproximación de estado cuasi estacionario. La utilización de esta aproximación reduce la rigidez del sistema de ecuaciones de modo que es posible resolverlo con métodos explícitos que tienen menores requerimientos de memoria que los métodos implícitos. La desventaja de este enfoque sigue siendo su alto costo computacional debido al gran número de ecuaciones a resolver. La dificultad en el desarrollo de un modelo utilizando la integración directa y su

resolución numérica se incrementaría en el caso de procesos de copolimerización y/o predicción de arquitecturas moleculares complejas.

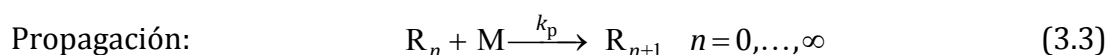
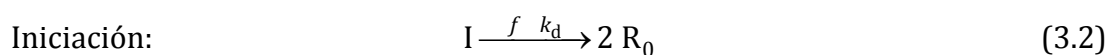
Pese a estos esfuerzos, aún es necesario un mayor desarrollo de los modelos matemáticos para predecir las propiedades de polímeros RAFT. La dificultad para estudiar las polimerizaciones RAFT reside en la naturaleza bidimensional del aducto intermedio de 2 ramas, debido a lo cual una descripción completa del medio de reacción implica considerar MWD bivariantes aun para sistemas de homopolimerización.

Como se mencionó anteriormente, algunos autores han aplicado adaptaciones del mecanismo cinético que permiten utilizar solo poblaciones de cadenas 1D.<sup>[39, 89]</sup> Pese a que el modelo resultante puede describir la MWD con respecto a la longitud de cadena total de las especies poliméricas, estas simplificaciones limitan el potencial del mismo. La información de cómo están interconectadas las dos ramas del aducto se pierde, lo que sería importante en el caso de que el aducto pudiera participar en reacciones secundarias que involucren a solo una de las ramas.<sup>[77]</sup> Resulta evidente que la predicción de la MWD bivariable del aducto es la única forma de conocer la interconexión entre los dos brazos de esta especie. El conocimiento de la MWD bivariable del aducto podría ser de utilidad para analizar los distintos mecanismos propuestos para las polimerizaciones RAFT<sup>[82]</sup> y para predecir adecuadamente el comportamiento del sistema en el caso de ocurrir reacciones secundarias que involucren al intermediario de 2 brazos.<sup>[74]</sup> Zapata-González y col.<sup>[38]</sup> afirmaron haber obtenido la MWD 2D completa de los radicales aductos de 2 ramas, pero tan solo la MWD 1D se reporta en su trabajo. Considerando que la distribución 1D está basada en la longitud total del intermediario de 2 brazos (la suma de las unidades en cada rama), se pierde la información de la longitud de cada rama individual.

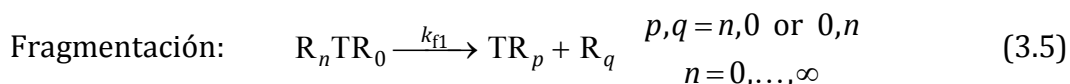
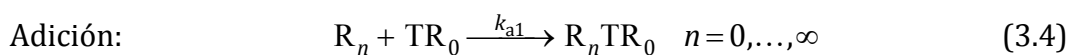
### 3.3 - Mecanismo cinético de las polimerizaciones RAFT

A continuación se presenta el mecanismo cinético para las polimerizaciones RAFT considerado en esta tesis, que incluye las reacciones comúnmente aceptadas en la literatura. Se han incluido en este mecanismo las reacciones que corresponden a cada una de las tres teorías principales para describir los procesos RAFT. Estableciendo valores apropiados para cada constante cinética, es posible representar cada una de las tres teorías: SF, IRT o IRTO.

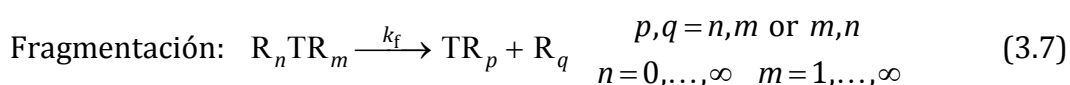
#### Mecanismo cinético



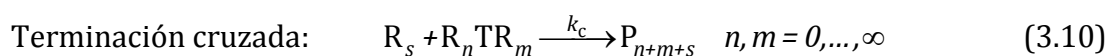
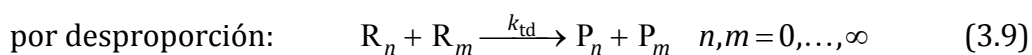
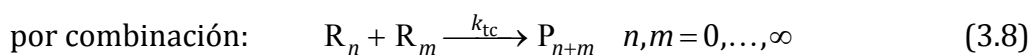
#### *Pre equilibrio*



#### *Equilibrio principal*



#### *Terminación de cadena*



la longitud de los radicales es  $\begin{cases} \text{IRT: } s = 0, \dots, \infty \\ \text{IRTO: } s = 0, 1, 2 \end{cases}$

Las especies involucradas son: iniciador (I), monómero (M), radicales activos con  $n$  unidades de M ( $R_n$ ), radicales durmientes (inactivos) con  $n$  unidades de M ( $TR_n$ ), radicales intermediarios (aductos) con 2 ramas de diferente longitud ( $R_nTR_m$ ), y polímero terminado de longitud  $n$  ( $P_n$ ). El agente de transferencia de cadena se considera un radical inactivo con 0 unidades de monómero ( $TR_0$ ).

Dada la naturaleza teórica del estudio realizado en esta tesis, se utilizó un conjunto de valores típicos para las constantes cinéticas tomado de la literatura. Los valores utilizados se muestran en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Parámetros cinéticos de referencia.<sup>[82]</sup>

<b>Reacción</b>	<b>Parámetro</b>	<b>Unidades</b>
Iniciación	$f = 0.5$	
	$k_d = 0.036$	$h^{-1}$
Propagación	$k_p = 3.6 \times 10^6$	$L \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$
Adición	$k_a = 3.6 \times 10^9$	$L \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$
Fragmentación	<i>Teoría SF:</i> $k_f = 36$	$h^{-1}$
	<i>Teorías IRT e IRTO:</i> $k_f = 3.6 \times 10^7$	$h^{-1}$
Terminación por combinación	$k_{tc} = 3.6 \times 10^{10}$	$L \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$
Terminación por desproporción	$k_{td} = 3.6 \times 10^{10}$	$L \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$
Terminación cruzada	<i>Teoría SF:</i> $k_c = 0$	$L \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$
	<i>Teorías IRT e IRTO:</i> $k_c = 3.6 \times 10^{10}$	$L \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$

Este conjunto de parámetros cinéticos se considerará como el conjunto de valores de referencia para los estudios que se realizan. Salvo que explícitamente se especifique lo contrario, los valores son aplicables a los tres mecanismos cinéticos. Por simplicidad, un mismo conjunto de constantes cinéticas fue utilizado tanto para

el pre equilibrio como para el equilibrio principal ( $k_{a1} = k_a$ ,  $k_{f1} = k_f$ ). No obstante, la aplicación de la metodología utilizando diferentes conjuntos de constantes para los dos equilibrios es directa.

### 3.3.1 - Momentos y pgf de la MWD

Con el fin de calcular la conversión de monómero y las propiedades medias de las especies poliméricas involucradas en el mecanismo cinético anterior, se definen los siguientes momentos:

Momento de orden  $a$  ( $a = 0, 1, 2$ ) de los radicales activos:

$$\lambda_a = \sum_{n=0}^{\infty} n^a [R_n] \quad (3.11)$$

Momento de orden  $a$  ( $a = 0, 1, 2$ ) de los radicales durmientes de 1 rama:

$$\mu_a^I = \sum_{n=0}^{\infty} n^a [TR_n] \quad (3.12)$$

Momento de orden  $a, b$  ( $a, b = 0,0; 1,0; 0,1; 2,0; 1,1; 0,2$ ) de los aductos de 2 ramas considerando la longitud de cada rama:

$$\mu_{a,b}^{II} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^a m^b [R_n TR_m] \quad (3.13)$$

Momento de orden  $a$  ( $a = 0, 1, 2$ ) de los aductos de 2 ramas considerando la longitud total:

$$\mu_a^{II} = \sum_{n=0}^{\infty} n^a [(RTR)_n] \quad (3.14)$$

En esta ecuación  $n$  es la longitud total del aducto de 2 ramas.

Momento parcial de orden 0 de los aductos de 2 ramas:

$$d\mu_{0n}^{II} = \sum_{s=0}^{\infty} [R_n TR_s] \quad (3.15)$$



El momento parcial  $d\mu_{0n}^{II}$  cuenta el número total de moles de moléculas de aducto donde una de las ramas tiene longitud  $n$ . Debido a esto, este momento es dependiente solo de la longitud de cadena de una de las ramas.

Momento de orden  $a$  ( $a = 0, 1, 2$ ) de las cadenas de polímero terminado:

$$\varepsilon_a = \sum_{n=0}^{\infty} n^a [P_n] \quad (3.16)$$

Una combinación de pgfs 1D<sup>[46]</sup> y 2D<sup>[70]</sup> se aplica a los balances de especies poliméricas para modelar la MWD de las mismas. Debido a que el número de ecuaciones del modelo se incrementa considerablemente con cada balance de pgf, solo se incluyen las de orden 0, correspondientes a la transformada de la distribución en número. La distribución en peso se calcula a partir de esta utilizando la Ecuación (2.37). Las pgf utilizadas son:

Pgf univariable de orden 0 de los radicales activos:

$$\phi_0 = \sum_{n=0}^{\infty} z^n [R_n] \quad (3.17)$$

Pgf univariable de orden 0 de los radicales durmientes de 1 rama:

$$\varphi_0^I = \sum_{n=0}^{\infty} z^n [TR_n] \quad (3.18)$$

Pgf bivariable de orden 0,0 de los aductos de 2 ramas considerando la longitud de cada rama:

$$\varphi_{0,0}^{II} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} z^n w^m [R_n TR_m] \quad (3.19)$$

Pgf univariable de orden 0 de los aductos de 2 ramas considerando la longitud total:

$$\varphi_0^{II} = \sum_{n=0}^{\infty} z^n [(RTR)_n] \quad (3.20)$$

Pgf univariable de orden 0 de las cadenas de polímero terminado:

$$\chi_0 = \sum_{n=0}^{\infty} z^n [P_n] \quad (3.21)$$

Además, la pgf de la distribución de longitudes de cadena para el conjunto de todas las especies poliméricas es necesaria para recuperar dicha MWD. Esta pgf se define de acuerdo a la siguiente ecuación:

Pgf univariable de orden 0 del polímero global ( $R_n + TR_n + (RTR)_n + P_n$ ) ( $\Omega_0$ ):

$$\Omega_0(z) = \frac{\lambda_0 \phi_0(z) + \mu_0^I \phi_0^I(z) + \mu_0^{II} \phi_0^{II}(z) + \varepsilon_0 \chi_0(z)}{\lambda_0 + \mu_0^I + \mu_0^{II} + \varepsilon_0} \quad (3.22)$$

### 3.3.2 - Velocidades de reacción

Las velocidades de reacción de las especies intervinientes en el mecanismo cinético presentado anteriormente, que corresponden a la expresión  $r_x$  en las ecuaciones (2.2) y (2.5), son:

Iniciador:

$$r_I = -k_d [I] \quad (3.23)$$

Monómero:

$$r_M = -k_p [M] \lambda_0 \quad (3.24)$$

Radicales activos con  $n$  unidades de monómero ( $n = 0, \dots, \infty$ ):

$$r_{R_n} = 2f k_d [I] \delta_{n,0} + k_p [M] [R_{n-1}] (1 - \delta_{n,0}) + \left( \frac{1}{2} \right) k_f d \mu_{0,n}^{II} - \left( \begin{array}{l} k_p [M] + k_a \mu_0^I + (k_{tc} + k_{td}) \lambda_0 \\ + k_c \mu_0^{II} ((\delta_{n,0} + \delta_{n,1} + \delta_{n,2}) \delta_{\text{teoria,IRTO}} + \delta_{\text{teoria,IRT}}) \end{array} \right) [R_n] \quad (3.25)$$

Radicales durmientes de 1 rama con  $n$  unidades de monómero ( $n = 0, \dots, \infty$ ):

$$r_{TR_n} = -k_a \lambda_0 [TR_n] + \left( \frac{1}{2} \right) k_f d \mu_{0,n}^{II} \quad (3.26)$$

Aductos de 2 ramas con brazos de longitudes  $n$  y  $m$  ( $n, m = 0, \dots, \infty$ ):

$$r_{R_n TR_m} = -\left(k_f + k_c \left(\lambda_0 \delta_{\text{teoría, IRT}} + ([R_0] + [R_1] + [R_2]) \delta_{\text{teoría, IRTO}}\right)\right) [R_n TR_m] + k_a ([R_n][TR_m] + [R_m][TR_n]) \quad (3.27)$$

Aductos de 2 ramas con longitud total  $n$  ( $n = 0, \dots, \infty$ ):

$$r_{RTR_n} = -\left(k_f + k_c \left(\lambda_0 \delta_{\text{teoría, IRT}} + ([R_0] + [R_1] + [R_2]) \delta_{\text{teoría, IRTO}}\right)\right) [RTR_n] + k_a \sum_{i=0}^n ([R_{n-i}][TR_i]) \quad (3.28)$$

Cadenas de polímero terminado de longitud  $n$  ( $n = 0, \dots, \infty$ ):

$$r_{P_n} = \left(\frac{1}{2}\right) k_{tc} \sum_{i=0}^n ([R_{n-i}][R_i]) + k_c \sum_{i=0}^n ([R_{n-i}][RTR_i]) \delta_{\text{teoría, IRT}} + k_c \sum_{i=0}^2 ([R_i][RTR_{n-i}]) \delta_{\text{teoría, IRTO}} + k_{td} \lambda_0 [R_n] \quad (3.29)$$

Momento parcial de orden cero de los aductos con  $n$  unidades en una de sus ramas ( $n = 0, \dots, \infty$ ):

$$r_{d\mu_0^n} = -\left(k_f + k_c \left(\lambda_0 \delta_{\text{teoría, IRT}} + ([R_0] + [R_1] + [R_2]) \delta_{\text{teoría, IRTO}}\right)\right) d\mu_0^n + k_a \left(\lambda_0 [TR_n] + \mu_0^I [R_n]\right) \quad (3.30)$$

En estas ecuaciones,  $\delta_{\text{teoría, tipo teoría}}$  es 1 si teoría = tipo teoría y 0 si no lo es.

Notar que los balances anteriores dependen de algunos de los momentos de las MWD de las especies poliméricas.

Aplicando el método de los momentos a las ecuaciones de balance de masa de los distintas especies poliméricas, se obtienen expresiones para los balances de momentos, cuya estructura genérica es similar a la de las ecuaciones (2.2) y (2.5), como se explicó en el Capítulo 2. Si  $Y$  representa alguno de esos momentos, su balance genérico tiene la forma:

Reactor semibatch:

$$\frac{d(YV)}{dt} = r_Y V + Q_{sb, lat} Y_{lat} \quad (3.31)$$

Reactor tubular:

$$\frac{d(Yv)}{dz} = r_Y + Q_{tub, lat} Y_{lat} \quad (3.32)$$

En estas ecuaciones, el término  $r_Y$  corresponde a la velocidad de generación del momento  $Y$ ; las variables  $Q_{tub, lat}$  y  $Q_{sb, lat}$  representan el caudal volumétrico de la alimentación lateral por unidad de área transversal del reactor y por unidad de longitud axial, y el caudal volumétrico de la alimentación, respectivamente. Aplicando el método de los momentos a las expresiones de las velocidades de reacción de las especies poliméricas dadas en las Ecuaciones (3.25)-(3.30) se obtienen las expresiones para las velocidades de generación de los momentos de las MWD de cada una de dichas especies:

Momento de orden  $a$  ( $a = 0, 1, 2$ ) de los radicales activos:

$$\begin{aligned} r_{\lambda_a} = & 2f k_d [I](0)^a + k_p [M] \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} \lambda_j + \left(\frac{1}{2}\right) k_f \mu_{a,0}^{II} \\ & - k_c \mu_0^{II} \left(0^a [R_0] + 1^a [R_1] + 2^a [R_2]\right) \delta_{teoria, IRT0} \\ & - \left(k_p [M] + k_a \mu_0^I + (k_{tc} + k_{td}) \lambda_0 + k_c \mu_0^{II} \delta_{teoria, IRT}\right) \lambda_a \end{aligned} \quad (3.33)$$

Momento de orden  $a$  ( $a = 0, 1, 2$ ) de los radicales durmientes de 1 rama:

$$r_{\mu_a^I} = -k_a \lambda_0 \mu_a^I + \left(\frac{1}{2}\right) k_f \mu_{a,0}^{II} \quad (3.34)$$

Momento de orden  $a, b$  ( $a, b = 0,0; 1,0; 0,1; 2,0; 1,1; 0,2$ ) de los aductos de 2 ramas considerando la longitud de cada rama:

$$\begin{aligned} r_{\mu_{a,b}^{II}} = & - \left(k_f + k_c \left(\lambda_0 \delta_{teoria, IRT} + ([R_0] + [R_1] + [R_2]) \delta_{teoria, IRT0}\right)\right) \mu_{a,b}^{II} \\ & + k_a \left(\lambda_a \mu_b^I + \lambda_b \mu_a^I\right) \end{aligned} \quad (3.35)$$

Momento de orden  $a$  ( $a = 0, 1, 2$ ) de los aductos de 2 ramas considerando su longitud total:

$$r_{\mu_a^{II}} = -\left(k_f + k_c \left(\lambda_0 \delta_{\text{teoria, IRT}} + ([R_0] + [R_1] + [R_2]) \delta_{\text{teoria, IRT0}}\right)\right) \mu_a^{II} + k_a \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} \lambda_{a-j} \mu_j^I \quad (3.36)$$

Momento de orden  $a$  ( $a = 0, 1, 2$ ) de las cadenas de polímero terminado:

$$r_{\varepsilon_a} = k_{td} \lambda_0 \lambda_a + \left(\frac{1}{2}\right) k_{tc} \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} \lambda_{a-j} \lambda_j + k_c \left\{ \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} \lambda_{a-j} \mu_j^{II} \right\} \delta_{\text{teoria, IRT}} + k_c \left\{ \sum_{j=0}^a \binom{a}{j} \left(0^j [R_0] + 1^j [R_1] + 2^j [R_2]\right) \mu_{a-j}^{II} \right\} \delta_{\text{teoria, IRT0}} \quad (3.37)$$

Para obtener la distribución de pesos moleculares es necesario transformar los balances de las especies poliméricas al dominio de las pgf, obteniéndose las ecuaciones de balances para la transformada pgf de la MWD. La distribución completa de pesos moleculares es recuperada aplicando un método de inversión apropiado una vez resueltos los balances de las pgf. Las expresiones para las velocidades de reacción de los balances de las pgf se presentan a continuación:

Pgf univariable de orden 0 de los radicales activos ( $\phi_0$ ):

$$r_{\lambda_0 \phi_0(z)} = 2f k_d [I] + k_p [M] \left[ z(\lambda_0 \phi_0(z)) - (\lambda_0 \phi_0(z)) \right] - k_a \mu_0^I (\lambda_0 \phi_0(z)) + \left(\frac{1}{2}\right) k_f (\mu_{00}^{II} \phi_{00}^{II}(z, 1)) - (k_{tc} + k_{td}) \lambda_0 (\lambda_0 \phi_0(z)) - k_c \mu_0^{II} \left\{ (\lambda_0 \phi_0(z)) \delta_{\text{teoria, IRT}} + ([R_0] + z[R_1] + z^2[R_2]) \delta_{\text{teoria, IRT0}} \right\} \quad (3.38)$$

Pgf univariable de orden 0 de los radicales durmientes de 1 rama ( $\phi_0^I$ ):

$$r_{\mu_0^I \phi_0^I(z)} = -k_a \lambda_0 (\mu_0^I \phi_0^I(z)) + \left(\frac{1}{2}\right) k_f (\mu_{00}^{II} \phi_{00}^{II}(z, 1)) \quad (3.39)$$

Pgf univariable de orden 0 de las cadenas de polímero terminado ( $\chi_0$ ):

$$r_{\varepsilon_0 \chi_0(z)} = k_{td} \lambda_0 (\lambda_0 \phi_0(z)) + \left(\frac{1}{2}\right) k_{tc} (\lambda_0 \phi_0(z))^2 + k_c (\mu_0^{II} \phi_0^{II}(z)) \left\{ (\lambda_0 \phi_0(z)) \delta_{\text{teoría, IRT}} + ([R_0] + z[R_1] + z^2[R_2]) \delta_{\text{teoría, IRTO}} \right\} \quad (3.40)$$

Pgf bivariable de orden 0 de los aductos de 2 ramas considerando la longitud de cada rama ( $\phi_{00}^{II}$ ):

$$r_{\mu_{00}^{II} \phi_{00}^{II}(z,w)} = k_a \left[ (\mu_0^I \phi_0^I(w)) (\lambda_0 \phi_0(z)) + (\lambda_0 \phi_0(w)) (\mu_0^I \phi_0^I(z)) \right] - k_f (\mu_{00}^{II} \phi_{00}^{II}(z,w)) - k_c \left\{ \lambda_0 (\mu_{00}^{II} \phi_{00}^{II}(z,w)) \delta_{\text{teoría, IRT}} + ([R_0] + [R_1] + [R_2]) (\mu_{00}^{II} \phi_{00}^{II}(z,w)) \delta_{\text{teoría, IRTO}} \right\} \quad (3.41)$$

Pgf univariable de orden 0 del aducto de 2 ramas tomando longitud total ( $\phi_0^{II}$ ):

$$r_{\mu_0^{II} \phi_0^{II}(z)} = k_a (\lambda_0 \phi_0(z)) (\mu_0^I \phi_0^I(z)) - k_f (\mu_0^{II} \phi_0^{II}(z)) - k_c \left\{ \lambda_0 (\mu_0^{II} \phi_0^{II}(z)) \delta_{\text{teoría, IRT}} + ([R_0] + [R_1] + [R_2]) (\mu_0^{II} \phi_0^{II}(z)) \delta_{\text{teoría, IRTO}} \right\} \quad (3.42)$$

Se puede observar que las Ecuaciones (3.38) y (3.39) dependen de la pgf bivariable del radical aducto  $\phi_{00}^{II}(z,w)$  evaluada en  $w = 1$ , por lo que es necesario formular también un balance para  $\mu_{00}^{II} \phi_{00}^{II}(z,1)$ . Cuando  $w = 1$ , recordando la definición dada en el Capítulo 2 (Ecuación (2.24)) para la pgf 1D de orden 0, se llega a que  $\phi_0^I(w=1) = \phi(w=1) = 1$ . Teniendo esto en cuenta, la Ecuación (3.41) evaluada en  $w = 1$  permite obtener la ecuación de balance para  $\mu_{00}^{II} \phi_{00}^{II}(z,1)$ :

Pgf bivariable de orden 0 de los aductos de 2 ramas ( $\phi_{00}^{II}$ ) evaluados en  $w = 1$ :

$$r_{\mu_{00}^{II} \phi_{00}^{II}(z,1)} = k_a \left[ \mu_0^I (\lambda_0 \phi_0(z)) + \lambda_0 (\mu_0^I \phi_0^I(z)) \right] - k_f (\mu_{00}^{II} \phi_{00}^{II}(z,1)) - k_c \left\{ \lambda_0 (\mu_{00}^{II} \phi_{00}^{II}(z,1)) \delta_{\text{teoría, IRT}} + ([R_0] + [R_1] + [R_2]) (\mu_{00}^{II} \phi_{00}^{II}(z,1)) \delta_{\text{teoría, IRTO}} \right\} \quad (3.43)$$

### 3.3.3 - Modelo matemático

El modelo matemático implementado comprende las siguientes ecuaciones:

*Balances de masa del reactor semibatch:* Ecuaciones (2.1) y (2.2).

*Velocidad de reacción de las especies no poliméricas:* Ecuaciones (3.23) y (3.24).

*Variación de los momentos de la MWD:* Ecuaciones (3.33)-(3.37).

*Variación de las pgf de la MWD:* Ecuaciones (3.38)-(3.43).

*Pgf del copolímero global:* Ecuación (3.22).

*Método de inversión:* Ecuaciones (2.26)-(2.37).

*Parámetros cinéticos:* Tabla 3.1

*Cálculo de las propiedades medias:* Ecuaciones (2.8)-(2.20).

## 3.4 - Objetivos específicos

---

Este modelo matemático se utilizó para obtener información detallada de la estructura molecular de polímeros sintetizados por RAFT, profundizar en los pasos cinéticos fundamentales de estos procesos y establecer conclusiones que ayuden a llevarlos a cabo en la práctica. Los objetivos específicos fueron:

- Verificar la aplicabilidad del método de las pgf a polimerizaciones RAFT, evaluando la precisión y eficiencia de la técnica.
- Evaluar la influencia de las condiciones operativas sobre las propiedades del polímero producido.
- Realizar un análisis de sensibilidad de las constantes controversiales para las tres teorías cinéticas más discutidas en la literatura: SF, IRT e IRT0.

Para cumplir con estos objetivos se realizaron las siguientes simulaciones:

### 3.4.1 - Tiempo de reacción fijo

Se realizaron simulaciones para sistemas RAFT con tres concentraciones iniciales de iniciador distintas, manteniendo el tiempo de reacción final y las concentraciones iniciales de monómero y de CTA en valores fijos. Las condiciones en común para las simulaciones se muestran en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Variables operativas comunes para las simulaciones con tiempo final fijo.

<b>Variable</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidades</b>
[M] <sub>0</sub>	5	mol L <sup>-1</sup>
[CTA] <sub>0</sub>	1×10 <sup>-2</sup>	mol L <sup>-1</sup>
Tiempo final de reacción	34	h

### 3.4.2 - Conversión final de monómero fija

Utilizando concentraciones iniciales de monómero e iniciador fijas y la misma conversión final se realizaron simulaciones adicionales variando la concentración inicial de CTA de modo de evaluar los efectos sobre las propiedades del polímero. Las condiciones en común para estas simulaciones se presentan en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3.** Variables operativas comunes para las simulaciones con conversión final fija.

<b>Variable</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidades</b>
[M] <sub>0</sub>	5	mol L <sup>-1</sup>
[I] <sub>0</sub>	5×10 <sup>-3</sup>	mol L <sup>-1</sup>
Conversión final	30%	-



### 3.4.3 - Análisis de sensibilidad de las constantes de velocidad controversiales en los procesos RAFT

Los efectos de los cambios en las constantes de velocidad de reacción fueron evaluados en dos condiciones de proceso distintas, presentada en la Tabla 3.4.

**Tabla 3.4.** Variables operativas comunes para el análisis de sensibilidad.

Condición 1	Condición 2
$[M]_0 = 5 \text{ mol L}^{-1}$	$[M]_0 = 5 \text{ mol L}^{-1}$
$[CTA]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$[CTA]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
$[I]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[I]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Conversión final = 30%	Conversión final = 30%

## 3.5 - Resultados y discusión

### 3.5.1 - Análisis de la confiabilidad de la técnica de las pgf

Con el objetivo de poner a prueba la confiabilidad de la técnica de las pgf para la predicción de la MWD en procesos RAFT, las distribuciones calculadas con esta técnica se compararon con las obtenidas mediante la integración directa de los balances de masa descritos en las Ecuaciones (3.23)-(3.37). Las distribuciones calculadas mediante integración directa se tomaron como parámetro de comparación ya que solo involucran como fuente de error en su cálculo que corresponde al método numérico de resolución de las ecuaciones diferenciales, mientras que las MWD calculadas con la técnica de las pgf podrían sumar un potencial error por el proceso de aplicación de esta técnica.

Para esta verificación se llevaron a cabo varias simulaciones con diferentes concentraciones iniciales de CTA e iniciador de modo de obtener polímeros con diversos pesos moleculares. Un polímero con mayor peso molecular tendrá una longitud de cadena máxima significativa mayor. Como fue explicado en el Capítulo 2, esta longitud máxima tiene diferentes consecuencias sobre el tamaño del sistema de ecuaciones a resolver en cada uno de los dos métodos: en la técnica de las pgf no se ve afectado (puesto que no es necesario modificar el número de puntos a recuperar ni los parámetros del método de inversión), mientras que para realizar la integración numérica la cantidad de balances de masa a resolver será mayor. Por esta razón cabe evaluar no solamente la precisión de la MWD recuperada mediante las pgf comparada con el método de integración directa, sino también la eficiencia de la técnica en términos de costo computacional.

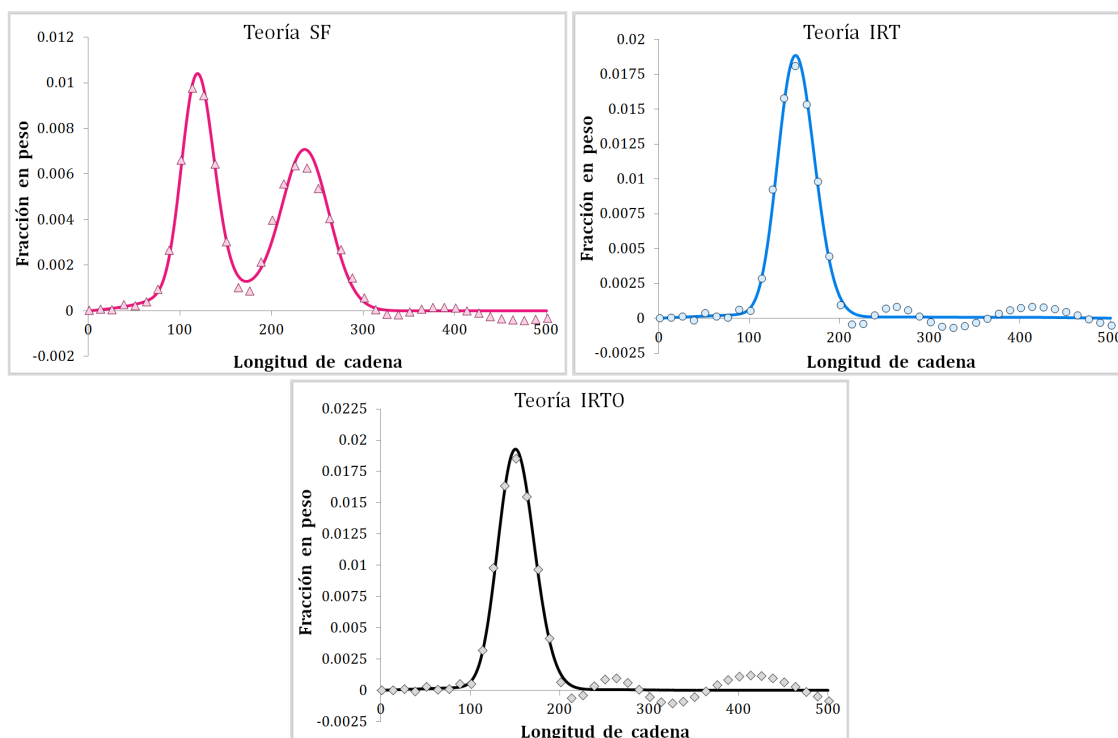
Normalmente, la integración directa de los balances de masa para obtener la distribución de pesos moleculares completa es prohibitiva desde el punto de vista de recursos computacionales. En el caso bajo estudio, es posible realizar dicho cómputo debido a que los sistemas de homopolimerización son relativamente sencillos. Aun así, las simulaciones fallan al realizar la integración numérica de sistemas con una longitud de cadena superior a 1850 unidades debido a falta de capacidad en la memoria local del CPU.

Dado que en este análisis se compara la solución por integración directa con respecto a la MWD unidimensional del polímero global solo interesa la longitud de cadena total del aducto de 2 ramas. Por ello se utiliza la Ecuación (3.42) en la resolución por integración directa.

### Precisión de la técnica de las pgf

Las MWD obtenidas con la técnica de las pgf y por integración directa para los mecanismos cinéticos de las teorías SF, IRT e IRTO se pueden observar en la Figura 3.1. Para todos los casos se utilizaron los parámetros cinéticos de referencia presentados en la Tabla 3.1 y las mismas condiciones de proceso (especificadas en el pie de figura). Para el estudio desarrollado en este capítulo, el valor óptimo del parámetro  $N$  del método de inversión resultó siempre de 18 o 19. Por otro lado, para asegurar un nivel adecuado de detalle en el dibujo de la distribución, en todos los casos se recuperaron 40 puntos de la misma. Vale la pena recordar que tanto el número de puntos recuperados como el valor del parámetro  $N$  son los únicos valores que afectan el tamaño del sistema de ecuaciones, sin importar cuál sea la longitud de cadena máxima significativa del sistema. En todos los casos presentados se utilizó una unidad monomérica genérica de  $PM = 100 \text{ g mol}^{-1}$ .

Tal como ha sido reportado, para el conjunto de parámetros cinéticos considerados las MWD predichas por la teoría SF presentan una forma bimodal.<sup>[82, 107]</sup> El bajo valor de  $k_f$  para la teoría SF ocasiona que la población de aductos de 2 ramas sea significativa, dando lugar al pico de alto peso molecular de la MWD bimodal. El primer pico de la MWD corresponde a la población de cadenas durmientes de 1 rama (la población de polímero muerto no contribuye en forma visible a la MWD debido a su baja proporción). Por el contrario, en los casos de las teorías IRT e IRTO la fragmentación del aducto es rápida y, en consecuencia, su concentración es pequeña. Esto da como resultado solo un pico observable que corresponde a los radicales durmientes de 1 rama.

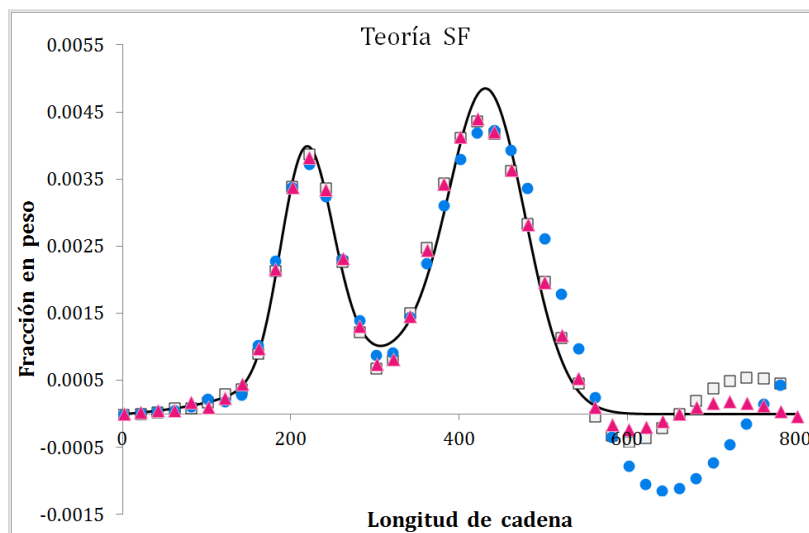


**Figura 3.1.** MWD del polímero global obtenidas con la técnica de las pgf y por integración directa. Condiciones de proceso:  $[CTA]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[I]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[M]_0 = 5 \text{ mol L}^{-1}$ ; 30% conversión final. Líneas llenas = MWD por integración directa – Símbolos = puntos de la MWD recuperados con la técnica de las pgf.

Se puede observar que los puntos recuperados con la técnica de las pgf reproducen muy bien las MWD calculadas mediante la integración directa de los balances de masa. El método de las pgf fue capaz de replicar apropiadamente tanto el ancho como la ubicación de los picos de las MWD, aun para distribuciones bimodales, sin necesidad de conocimiento previo de la forma de la MWD.

En la Figura 3.1 pueden verse las oscilaciones en la cola de alto peso molecular ocasionadas por ruido numérico durante la inversión de las pgf, mencionadas en el Capítulo 2. Estas oscilaciones no pertenecen a la verdadera MWD, lo cual se puede verificar al recalculer la distribución con distintos valores del parámetro  $N$ . Como ejemplo de la convergencia de las MWD al aproximarse  $N$  a su valor óptimo (mencionado en la sección 4.2 del Capítulo 2) se presentan en la Figura 3.2 tres curvas obtenidas con distintos valores de  $N$  junto con la distribución calculada por

integración directa. Para la simulación presentada en la figura, el valor óptimo de  $N$  fue 19, ya que siguiendo el procedimiento explicado en la sección 2.4 la diferencia entre las MWD recuperadas con  $N = 18$  (no reportada aquí) y con  $N = 19$  fue mínima.



**Figura 3.2.** MWD del polímero obtenidas con la técnica de las pgf y diferentes valores del parámetro  $N$  del método de inversión.

Condiciones de proceso:  $[CTA]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[I]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[M]_0 = 5 \text{ mol L}^{-1}$ ; 30% de conversión. — MWD por integración directa – Símbolos: puntos de la MWD recuperados con la técnica de las pgf y distintos valores del parámetro  $N$ :

●  $N = 14$  - □  $N = 17$  - ▲  $N = 19$ .

De acuerdo con dicho procedimiento, se puede observar que los puntos de la MWD recuperados para diferentes valores de  $N$  son similares a medida que  $N$  se aproxima a su valor óptimo (y reproducen bien la curva de la distribución obtenida por integración directa). En el caso de la Figura 3.2 esto es verdad hasta una longitud de cadena de 580 unidades aproximadamente. Para valores mayores de longitud de cadena, las curvas recuperadas con la técnica de las pgf con diversos  $N$  difieren considerablemente entre sí y del valor cercano a 0 de la distribución real. Aunque no ha sido posible eliminar la aparición estas oscilaciones espurias en la cola de altos pesos moleculares de las distribuciones, la falta de coincidencia entre las curvas de MWD recuperadas para diferentes valores de  $N$  es una manera sencilla de identificar

estas oscilaciones de origen numérico. Una vez identificadas, estas pueden ser desestimadas. En el rango de longitudes de cadena donde aparecen, la MWD se asume igual a cero.

#### *Eficiencia de la técnica de las pgf*

El sistema de ecuaciones algebraico-diferencial asociado a la técnica de las pgf puede resolverse en un tiempo relativamente breve. Se realizaron varias simulaciones en las que se cambiaba el peso molecular promedio de las resinas mediante la variación de la relación  $[CTA]_0/[I]_0$ . De este modo, la máxima longitud de cadena significativa (a partir de la cual la MWD tiene un valor aproximadamente igual a cero) resulta distinta para cada caso. Se puede observar en la Tabla 3.5 cómo varían los tiempos de cómputo requeridos para obtener la MWD al considerar estos sistemas de diferentes pesos moleculares, tanto por integración directa de balances de masa como por la técnica de las pgf. Los resultados presentados corresponden a la resolución del modelo correspondiente a la teoría SF, aunque se obtienen valores prácticamente idénticos al considerar las otras teorías (IRT e IRTO). Puede observarse que los tiempos necesarios para resolver el modelo matemático utilizando el método de las pgf son siempre menores.

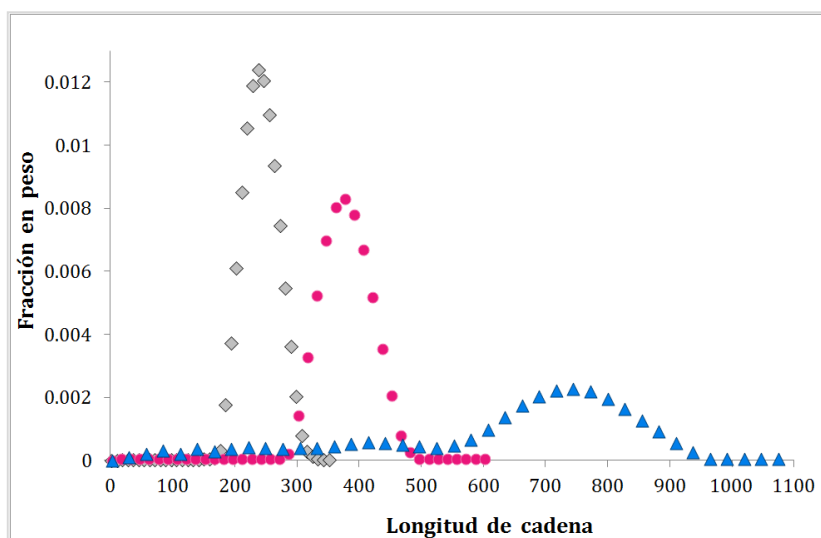
Al calcular la MWD por integración directa es necesario plantear los balances de masa para todas las longitudes de cadena desde 1 hasta la máxima longitud significativa. Por este motivo, el tamaño del sistema de ecuaciones resultante crece considerablemente para polímeros con mayores pesos moleculares, y el tiempo de cómputo necesario para resolverlo es mayor.

**Tabla 3.5.** Tiempo de cómputo requerido para calcular la MWD por integración directa de los balances de masa y por el método de las pgf con  $[M]_0 = 5 \text{ mol L}^{-1}$ .

<b>[CTA]<sub>0</sub></b> <b>(mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>[I]<sub>0</sub></b> <b>(mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Max. longitud</b> <b>de cadena</b>	<b>Técnica pgf</b>	<b>Integración</b> <b>Directa</b>
$1 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-3}$	<i>250</i>	6 s	10 s
$1 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-3}$	<i>350</i>	6 s	20 s
$1 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{-3}$	<i>500</i>	5 s	36 s
$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$	<i>600</i>	6 s	56 s
$5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	<i>800</i>	6 s	88 s
$2.5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	<i>1100</i>	6 s	193 s
$1.25 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	<i>1850</i>	6 s	408 s

Por el contrario, el tiempo de cómputo requerido cuando se aplica la técnica de las pgf permanece casi invariable ya que la cantidad de puntos recuperados es siempre la misma y el valor óptimo de  $N$  es similar en todos los casos. Por lo tanto, la diferencia en tiempo de simulación entre la técnica de las pgf y la integración directa se hace más importante a medida que el peso molecular del sistema se incrementa. La diferencia de 1 s observada para la longitud de cadena máxima de 500 en la Tabla 3.5 se debe a que el valor de  $N$  óptimo fue 18, en vez de 19 como en los otros casos.

Por otro lado, el hecho de no cambiar el número de puntos recuperados para sistemas de distinto peso molecular no afectó la resolución en la curva de la MWD recuperada con las pgf. Puede observarse en la Figura 3.3 que en todos los casos los 40 puntos calculados permiten obtener una curva suave para la MWD.



**Figura 3.3.** MWD del polímero global para la teoría cinética IRT obtenidas con la técnica de las pgf recuperando igual número de puntos para sistemas de diferente peso molecular.

◆  $n_{\max} = 350$  unidades - ●  $n_{\max} = 600$  unidades - ▲  $n_{\max} = 1100$  unidades.

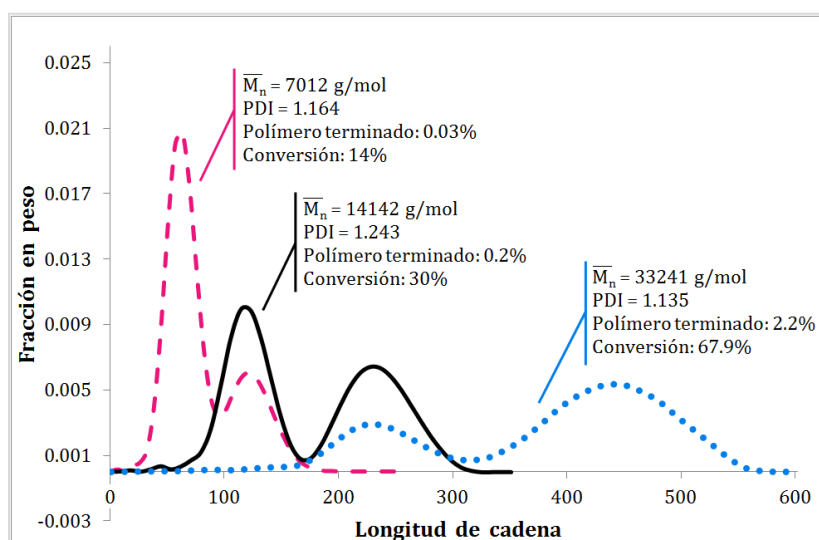
En base a los resultados mostrados, es posible afirmar que la técnica de las pgf es un método confiable y eficiente para obtener la MWD de polímeros RAFT. Por este motivo, los estudios siguientes se realizaron mediante el uso de esta metodología solamente. Además en las MWD que se presentan se removieron las oscilaciones debidas a ruido numérico.

### 3.5.2 - Efectos de la variación de concentración inicial de iniciador

Se evaluó el efecto de diversas concentraciones iniciales de iniciador ( $[I]_0$ ) sobre las propiedades moleculares de polímeros RAFT. El análisis realizado se presenta solamente para la teoría SF, puesto que se obtienen idénticas conclusiones con respecto a la influencia de la  $[I]_0$  para las teorías de IRT e IRT0. Para poder evaluar el efecto de la concentración inicial de iniciador, el tiempo de reacción final se mantuvo fijo y se utilizaron las condiciones iniciales mostradas en la Tabla 3.2. En la Figura 3.4 se pueden ver los resultados para tres  $[I]_0$  distintas, donde también se reportan el peso molecular promedio en número, el índice de polidispersión, la conversión final



y la fracción de polímero terminado para cada caso. Esta última variable es especialmente importante para una polimerización radicalaria controlada ya que, de modo general, se puede decir que la polimerización estará controlada desde el punto de vista del crecimiento de las cadenas mientras la fracción de polímero terminado no supere el 10%. Esto equivale a decir que la fracción de moléculas durmientes y de aducto de 2 ramas, que son las cadenas que crecen en forma uniforme y tienen la capacidad de participar en reacciones posteriores, sea mayor a un 90% (el resto de las cadenas corresponden a radicales activos que se encuentran en fracciones del orden de  $10^{-6}$ ).



**Figura 3.4.** MWD completa con cinética acorde a la teoría SF obtenidos con

$$[CTA]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}.$$

— [I]<sub>0</sub> = 2.5 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>    — [I]<sub>0</sub> = 5 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>    ••• [I]<sub>0</sub> = 1 × 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>

Se puede observar que para este conjunto de parámetros cinéticos las MWD presentan bimodalidad para todas las concentraciones iniciales de iniciador. Nuevamente, es claro que el pico correspondiente a los pesos moleculares más altos corresponde a la población de aducto de 2 ramas, mientras que el otro pico está formado por el resto de las especies. La concentración de radicales intermediarios de 2 ramas que predice la teoría SF es suficientemente significativa como para generar

un pico distinguible en la MWD. Esta observación fue previamente reportada por Zapata-González y col.,<sup>[82]</sup> que además lo sugirieron como un potencial medio para discriminar entre las interpretaciones teóricas del mecanismo RAFT. Se puede observar también que en todas las simulaciones las longitudes de cadena asociadas a cada uno de los dos picos son una el doble de la otra. Esto es esperable debido a que el aducto intermediario es el resultado de la unión de dos radicales de una población de cadenas del mismo tamaño en promedio. Puede observarse que para mayores  $[I]_0$  el pico del intermediario de 2 ramas se hace mayor mientras el otro disminuye, lo que indica que la concentración de aducto aumenta a expensas de las otras especies.

Al incrementar la concentración inicial de iniciador, se obtienen polímeros de mayor peso molecular. Este comportamiento de la reacción, opuesto a lo que ocurre en polimerizaciones radicalarias convencionales, se debe a las características de control de los procesos RAFT. Siempre y cuando no exista una terminación bimolecular significativa (como en cualquier polimerización radicalaria controlada), la mayor parte de las cadenas poliméricas están en su estado durmiente (bajo porcentaje de polímero terminado). Además, en los procesos RAFT el número de cadenas es aproximadamente constante e igual a la concentración de inicial agente de transferencia de cadena. Por lo tanto, se observa que:

$$\overline{M}_n \approx \frac{PM_{\text{Monómero}} \text{Conv} [M]_0}{[CTA]_0} \quad (3.44)$$

Esto significa que para una dada conversión de monómero, el  $\overline{M}_n$  depende solamente de la concentración inicial de agente de transferencia. Puede observarse en la Figura 3.4 que la conversión es mayor al aumentar la concentración inicial de iniciador, lo que resulta en un mayor peso molecular de acuerdo con la Ecuación (3.44).

Por otro lado, el incremento de la concentración de iniciador acelera la velocidad de polimerización, permitiendo alcanzar mayores conversiones para el mismo tiempo de reacción. El resultado de estas simulaciones permite verificar que la expresión aproximada para la velocidad de reacción presentada por Tobita<sup>[94]</sup> (término de la derecha de la Ecuación (3.45)) coincide con la velocidad real (término de la izquierda de la Ecuación (3.45)), de modo que:

$$R_p = k_p [M] \lambda_0 \approx k_p [M] \frac{k_f \mu_0^{II}}{k_a \mu_0^I} \quad (3.45)$$

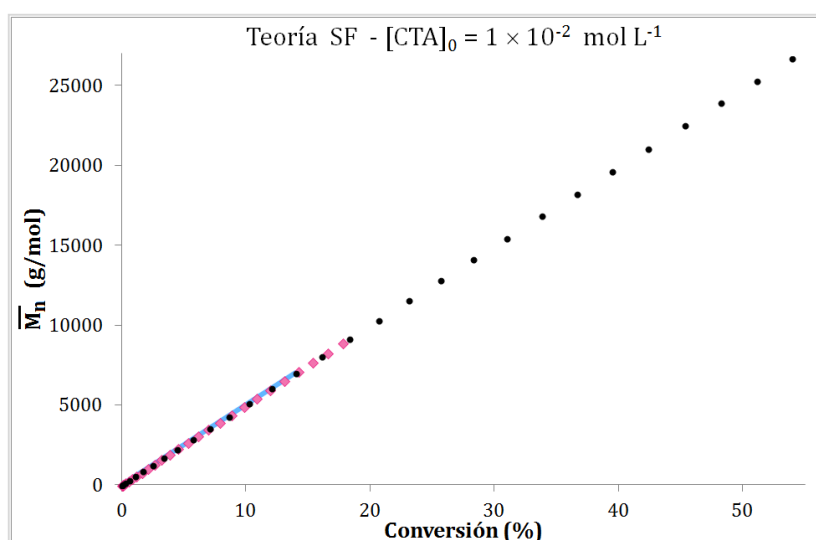
Teniendo en cuenta que el momento de orden 0 de una especie computa el número de moléculas de dicha entidad, al incrementar la concentración de iniciador se incrementa  $\lambda_0$ , es decir la cantidad de radicales libres. Debido a esto el equilibrio de la reacción



es desplazado a la derecha en desmedro de  $\mu_0^I$  y generando un aumento en  $\mu_0^{II}$ . Esto provoca un crecimiento en la velocidad de polimerización acorde a la Ecuación (3.45). Por este motivo la conversión es mayor para idénticos tiempos de reacción cuando se incrementa  $[I]_0$ , como se observa en la Figura 3.4.

Sin embargo, debido al carácter controlado del proceso de polimerización, el número total de cadenas prácticamente no cambia con la concentración inicial de iniciador. Debido a esto, se puede observar en la Figura 3.5 que la dependencia del  $\overline{M}_n$  con la conversión no varía para ninguno de los casos estudiados debido a que la concentración inicial de agente de transferencia es la misma. Aun así, la reacción

avanza a mayor velocidad cuando se incrementa  $[I]_0$ , por lo que se obtienen mayores  $\overline{M}_n$  para el mismo tiempo de reacción.



**Figura 3.5.**  $\overline{M}_n$  vs. conversión para diferentes  $[I]_0$ .

—  $[I]_0 = 2.5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> ◆◆◆  $[I]_0 = 5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> ●●●  $[I]_0 = 1 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>

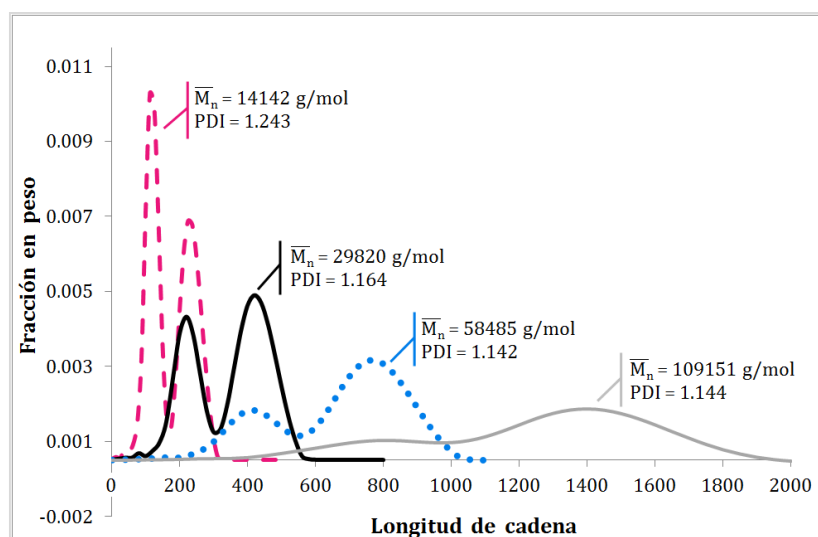
Los efectos de la concentración inicial de iniciador sobre los pesos moleculares promedio en número y la conversión para las teorías IRT e IRTO son similares a los de la teoría SF, excepto que no se observan distribuciones bimodales, como se explicó anteriormente.

### 3.5.3 - Efectos de la variación de concentración inicial de CTA

Se realizaron simulaciones adicionales utilizando la misma concentración inicial de iniciador y conversión final fija, empleando el modelo de la teoría cinética SF. La concentración inicial de agente de transferencia se cambió para evaluar su efecto en las propiedades del polímero. Las condiciones comunes para estas simulaciones son las mostradas en la Tabla 3.3.

La Figura 3.6 muestra las MWD de los polímeros obtenidos para cada simulación. El  $\overline{M}_n$ , el PDI y el tiempo de reacción final también son presentados en la figura. Por

un lado, se observa que las MWD siguen siendo bimodales y que, tal como lo predice la Ecuación (3.44), el  $\overline{M}_n$  se incrementa a medida que  $[CTA]_0$  disminuye para una dada conversión de monómero.



**Figura 3.6.** MWD completa con cinética acorde a la teoría SF obtenidos con

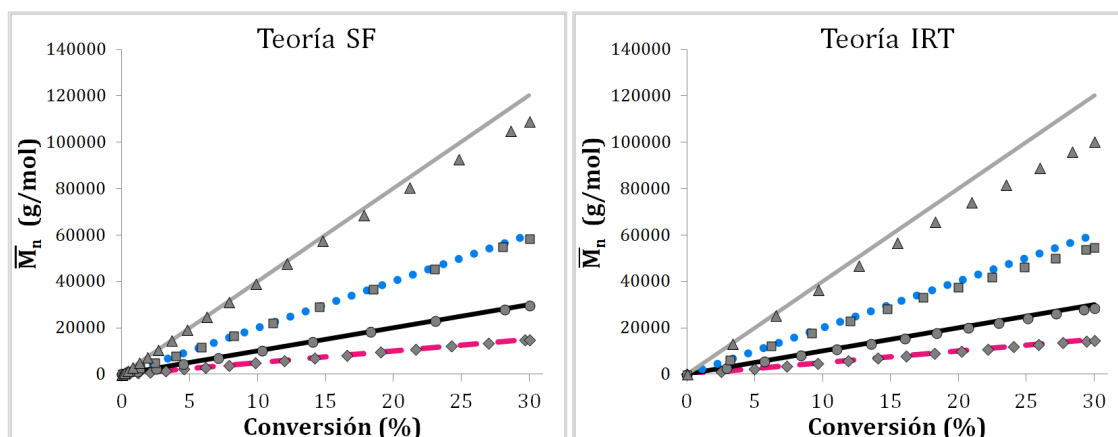
$$[I]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

- [CTA]<sub>0</sub> =  $1 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> (Tiempo Rx = 34.2 h)
- [CTA]<sub>0</sub> =  $5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (Tiempo Rx = 20.7 h)
- [CTA]<sub>0</sub> =  $2.5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (Tiempo Rx = 12.4 h)
- [CTA]<sub>0</sub> =  $1.25 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (Tiempo Rx = 7.3 h)

Se puede observar también que para menores  $[CTA]_0$  la velocidad de reacción se incrementa dado que se necesitan menores tiempos de reacción para alcanzar la conversión fija de 30%. Nuevamente, esto concuerda con las Ecuaciones (3.45) y (3.46). A una menor concentración inicial de agente de transferencia, que es la fuente primaria de radicales durmientes de una rama, la concentración de esta última especie disminuye. Por lo tanto, se produce un reajuste de las concentraciones de los radicales y aductos de dos ramas, de modo de mantener el equilibrio de la Ecuación (3.46). Esto resulta en una mayor concentración de radicales (la concentración de aducto no cambia significativamente), lo que produce un aumento en la velocidad de polimerización, tal como indica el lado izquierdo de la

Ecuación (3.45). Análogamente, al disminuir la concentración de radicales durmientes de una rama disminuye el cociente  $\mu_0^{\text{II}}/\mu_0^{\text{I}}$  en el lado derecho de esta ecuación, indicando esta expresión el mismo aumento de velocidad de polimerización. Este efecto también se observa para las teorías IRT e IRTO.

Es importante destacar que los resultados presentados para los casos de variación de  $[I]_0$  y  $[CTA]_0$  implican que es posible implementar dos políticas operativas distintas dirigidas a controlar la velocidad de reacción y el peso molecular de los polímeros producidos. Por un lado, cambiando la concentración de iniciador es posible modificar la velocidad de polimerización sin afectar la pendiente de la línea  $\overline{M}_n$  vs. conversión, como se mostró en la Figura 3.4. Por otro lado, variar la concentración inicial de agente de transferencia tiene el efecto de cambiar la velocidad de polimerización y la pendiente del  $\overline{M}_n$  vs. conversión en la misma dirección: disminuyendo  $[CTA]_0$  se incrementa tanto la velocidad de polimerización como la pendiente de la línea  $\overline{M}_n$  vs. conversión. Este último comportamiento se muestra en la Figura 3.7 donde se presenta la evolución del  $\overline{M}_n$  vs. conversión para las teorías SF e IRT.



**Figura 3.7.**  $\overline{M}_n$  vs. conversión para diferentes  $[CTA]_0$  con  $[I]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Líneas:  $\overline{M}_n$  aproximado calculado con la Ecuación (3.44) – Símbolos: modelo matemático acorde a la teoría cinética de SF e IRT.

- ◆ — [CTA]<sub>0</sub> = 1 × 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> (Polímero terminado: SF= 0.2% - IRT= 3%)
- — [CTA]<sub>0</sub> = 5 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> (Polímero terminado: SF= 0.7% - IRT= 5.5%)
- — [CTA]<sub>0</sub> = 2.5 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> (Polímero terminado: SF= 2.6% - IRT= 10%)
- ▲ — [CTA]<sub>0</sub> = 1.25 × 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> (Polímero terminado: SF= 9.2% - IRT= 18%)

Se puede observar que el perfil calculado para el  $\overline{M}_n$  coincide con la expresión aproximada de la Ecuación (3.44) en la mayoría de los casos. La aproximación es buena siempre y cuando la concentración inicial de CTA sea lo bastante grande como para mantener la cantidad de cadenas terminadas en un valor insignificante. Cuando  $[CTA]_0$  disminuye, el equilibrio mostrado en la Ecuación (3.46) se desplaza hacia la izquierda ocasionando un incremento de la concentración de radicales activos, por lo que crece la cantidad de reacciones de terminación. Debido a esto, la población total de cadenas poliméricas ya no es (casi) igual al número de cadenas activas en su estado durmiente y el  $\overline{M}_n$  no procede acorde a la Ecuación (3.44). Además, se puede observar que cuando el mecanismo cinético contempla reacciones de terminación del aducto de 2 ramas, la cantidad de polímero terminado crece considerablemente.

### 3.5.4 - Análisis de sensibilidad de las constantes RAFT

Se realizó un análisis de sensibilidad para las constantes de velocidad de reacción inherentes de los procesos RAFT: la constante de fragmentación  $k_f$  y la constante de terminación cruzada  $k_c$ . La variación de estas constantes se evaluó para las teorías SF, IRT e IRTO. Para valorar apropiadamente el efecto generado, los cambios se analizaron para las condiciones presentadas en la Tabla 3.4.

#### Constante de velocidad de fragmentación ( $k_f$ ) en la teoría SF

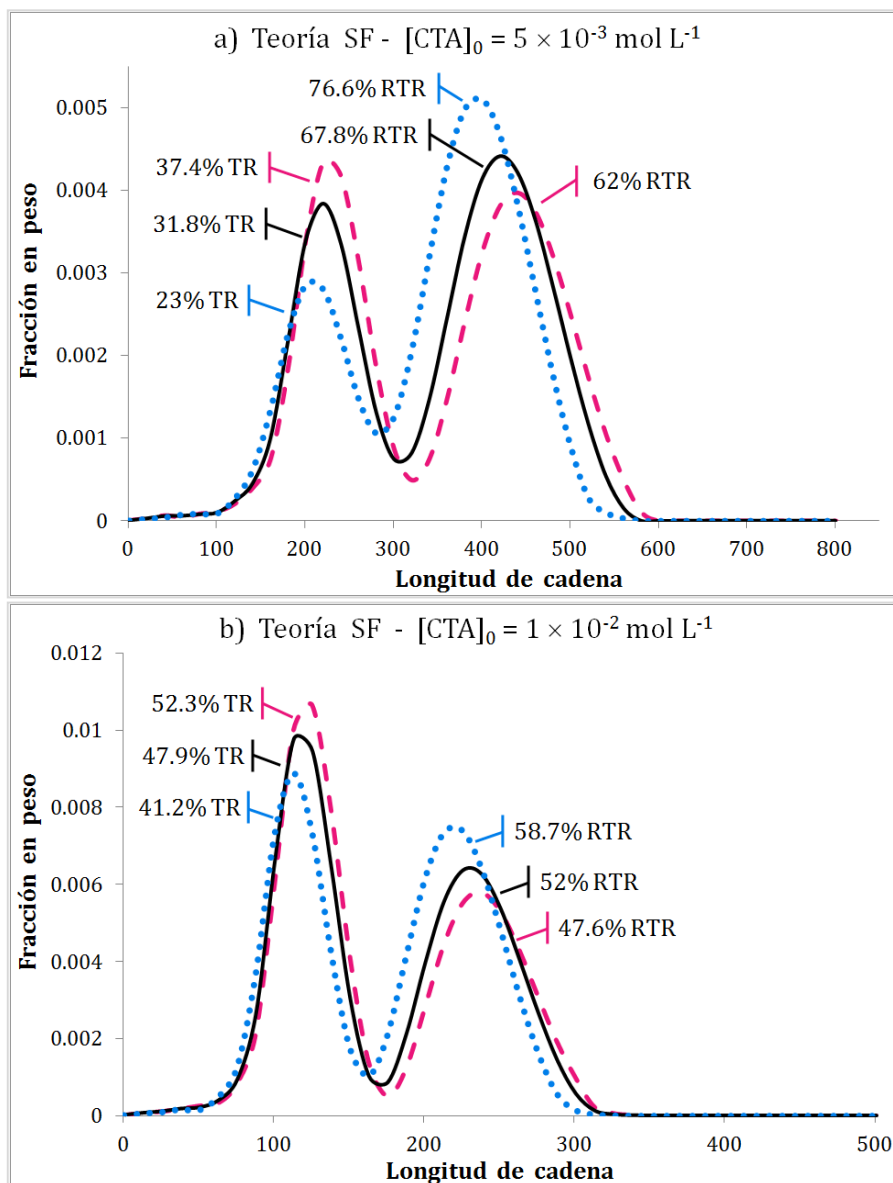
La teoría de fragmentación lenta conduce a valores de  $k_f$  mucho menores que los utilizados para IRT o IRTO. Dado que para la teoría de SF el bajo valor de esta constante es la única explicación de los fenómenos de ralentización de la polimerización e inhibición, resulta muy importante determinar su valor con precisión.

Para las constantes de velocidad consideradas en este estudio, la constante de equilibrio del intercambio ( $K_{\text{exch}} = k_a/k_f$ ) es igual a  $10^{-8}$ . Este valor tan pequeño es lo que conduce a la forma bimodal de la MWD. Para valores mayores de  $K_{\text{exch}}$ , esta bimodalidad no se observa. Debido a esto la discriminación entre teorías cinéticas mediante la bimodalidad de la MWD propuesta por Zapata-González y col.<sup>[82]</sup> está limitada a los casos particulares en los que la constante de equilibrio toma valores tan pequeños.

En la Figura 3.8 se muestra la MWD del polímero global (es decir, la suma de todas las especies poliméricas) cuando el valor de referencia de  $k_f$  en la teoría SF es cambiado en  $\pm 50\%$ . Las fracciones en peso de las moléculas de los radicales durmientes de 1 rama (TR) y de los aductos de 2 ramas (RTR) se reportan en la figura apuntando hacia sus respectivos picos. Teniendo en cuenta que las únicas especies



presentes son TR, RTR, cadenas terminadas y radicales activos (cuya fracción en masa es del orden de  $10^{-6}$ ), la fracción en masa de polímero terminado puede deducirse de la información presente en la figura.



**Figura 3.8.** Efecto de la variación de la constante de fragmentación  $k_f$  en un 50% sobre la MWD del polímero global y la velocidad de polimerización.

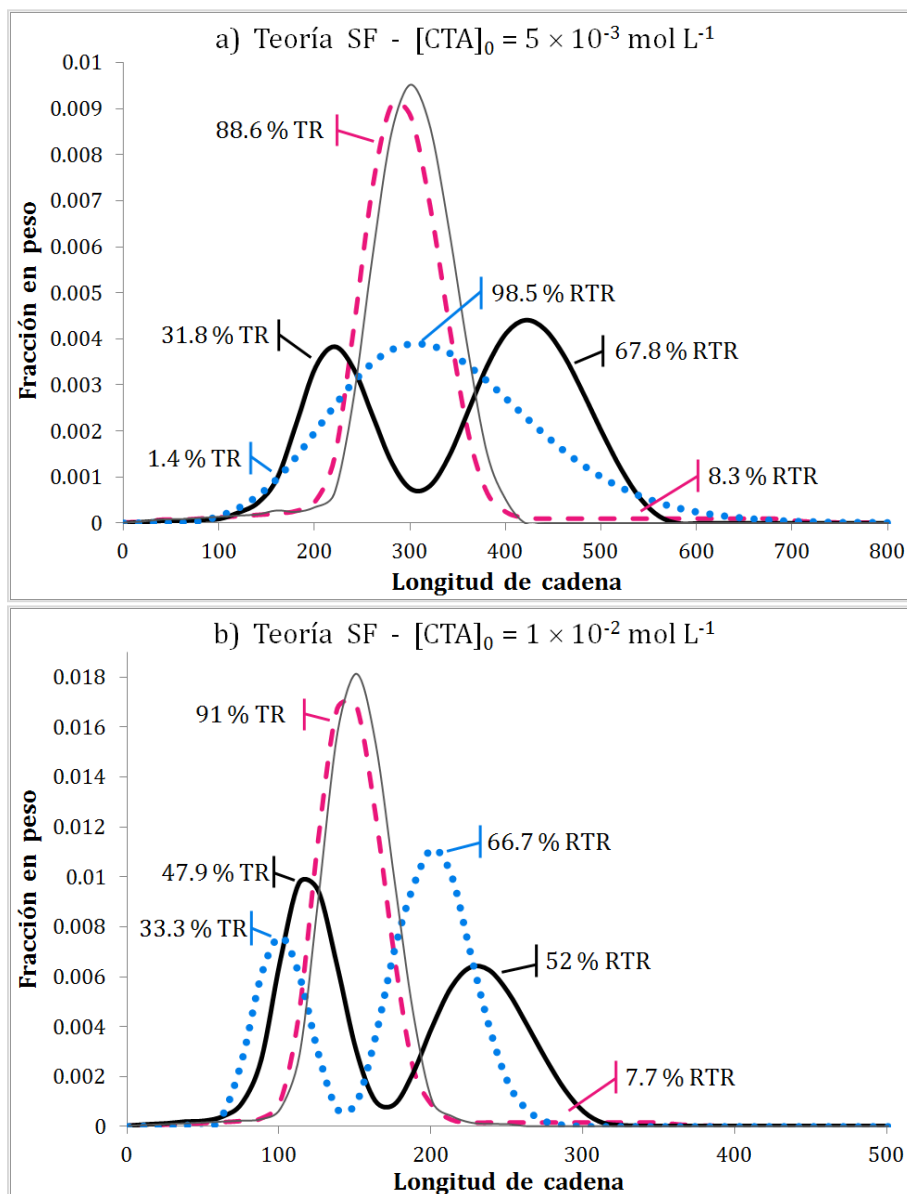
- a) - - -  $1.5 \times k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 17.3 h) —  $k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 20.7 h)  
 ...  $0.5 \times k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 27.8 h).
- b) - - -  $1.5 \times k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 27.7 h) —  $k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 34.2 h)  
 ...  $0.5 \times k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 49.8 h).

Para las dos condiciones de reacción mostradas en esta figura se puede observar que al incrementar  $k_f$  la altura del segundo pico disminuye mientras que crece el primer pico. Esto es esperable y ya ha sido reportado por otros autores.<sup>[82]</sup> Una mayor  $k_f$  indicaría una fragmentación más veloz del aducto de 2 ramas, lo cual causaría una mayor concentración de las cadenas durmientes de 1 rama.

Tal como se esperaba, para cada una de las condiciones mostradas en la Figura 3.8 el peso molecular promedio en número es el mismo para todos los valores de  $k_f$  ( $\overline{M}_n \sim 29800 \text{ g mol}^{-1}$  cuando  $[\text{CTA}]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , y  $\overline{M}_n \sim 15000 \text{ g mol}^{-1}$  para  $[\text{CTA}]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ). Esto se debe a que no varía ni la cantidad de monómero reaccionado (misma conversión), ni el número total de cadenas que, de acuerdo a la teoría de SF, es igual a la concentración inicial de agente de transferencia. Sin embargo, se puede observar en la Figura 3.8 que las longitudes de cadena, tanto de los durmientes de 1 rama como de los aductos de 2 ramas, son mayores para  $k_f$  más grandes. Este hecho se puede explicar como la redistribución del mismo número de monómeros reaccionados en una mayor proporción de cadenas más cortas (durmientes de 1 rama) respecto de las más largas correspondientes al aducto de 2 ramas (el doble de largas que los radicales de 1 rama). El  $\overline{M}_n$  permanece inalterable debido a que el número de cadenas más cortas es mayor. Se debe tener en cuenta que este análisis no hubiera sido posible sin el conocimiento de la MWD completa.

Al analizar los tiempos requeridos para alcanzar el 30% de conversión (Tiempo Rx) se puede ver que  $k_f$  también influye sobre la velocidad de polimerización. Mayores valores de esta constante incrementan la velocidad de reacción debido a que se libera una mayor cantidad de radicales activos capaces de propagar. Esto es un comportamiento esperable y ha sido reportado previamente.<sup>[82, 88]</sup>

El efecto sobre la MWD y la velocidad de reacción para cambios en  $k_f$  más grandes se muestra en la Figura 3.9. En este caso, la constante de fragmentación fue aumentada o disminuida en dos órdenes de magnitud respecto del valor de referencia.



**Figura 3.9.** Efecto de la variación de la constante de fragmentación  $k_f$  en 2 órdenes de magnitud sobre la MWD y la velocidad de polimerización.

- a) — teoría IRT -  $k_{f,ref}$  —  $100 \times k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 2.9 h) —  $k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 20.7 h)  
 •••  $0.01 \times k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 103.3 h).
- b) — teoría IRT -  $k_{f,ref}$  —  $100 \times k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 3.8 h) —  $k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 34.2 h)  
 •••  $0.01 \times k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 1027.5 h).

Se debe mencionar que en esta figura se observa el mismo comportamiento descrito anteriormente para la MWD y la velocidad de polimerización. En el caso

extremo de incrementar  $k_f$  por un factor de 100, la  $K_{\text{exch}}$  deja de ser tan pequeña y el crecimiento del pico de TR sumado a la reducción del pico de RTR conduce a una MWD monomodal. Las fracciones de RTR reportadas en la Figura 3.9 son tan pequeñas que el pico que generan es imperceptible en las curvas de la MWD. Estas distribuciones son similares a las obtenidas para la teoría de terminación del radical intermedio (IRT) con las constantes de referencia, que está incluida en la figura para facilitar la comparación. Este resultado es esperable ya que, al incrementar en tal magnitud la  $k_f$ , la 'fragmentación lenta' ya no lo es tanto, y solo un pequeño porcentaje de las cadenas permanecen en la forma de aducto de 2 ramas. Esto es verdad aun cuando los valores de  $k_f$  de las teorías SF e IRT difieren entre sí en 4 órdenes de magnitud.

Es interesante observar lo que sucede cuando la misma constante es disminuida en un factor de 100. Para el valor de  $[CTA]_0$  menor, el pico de TR disminuye tanto respecto del que corresponde a las cadenas de RTR, que es solapado por este último y la MWD resultante es monomodal. Por otro lado, para la  $[CTA]_0$  mayor, la MWD sigue siendo bimodal debido a que el contenido de cadenas de TR es más grande.

#### Constante de velocidad de fragmentación ( $k_f$ ) y de terminación cruzada ( $k_c$ ) en las teorías IRT e IRTO

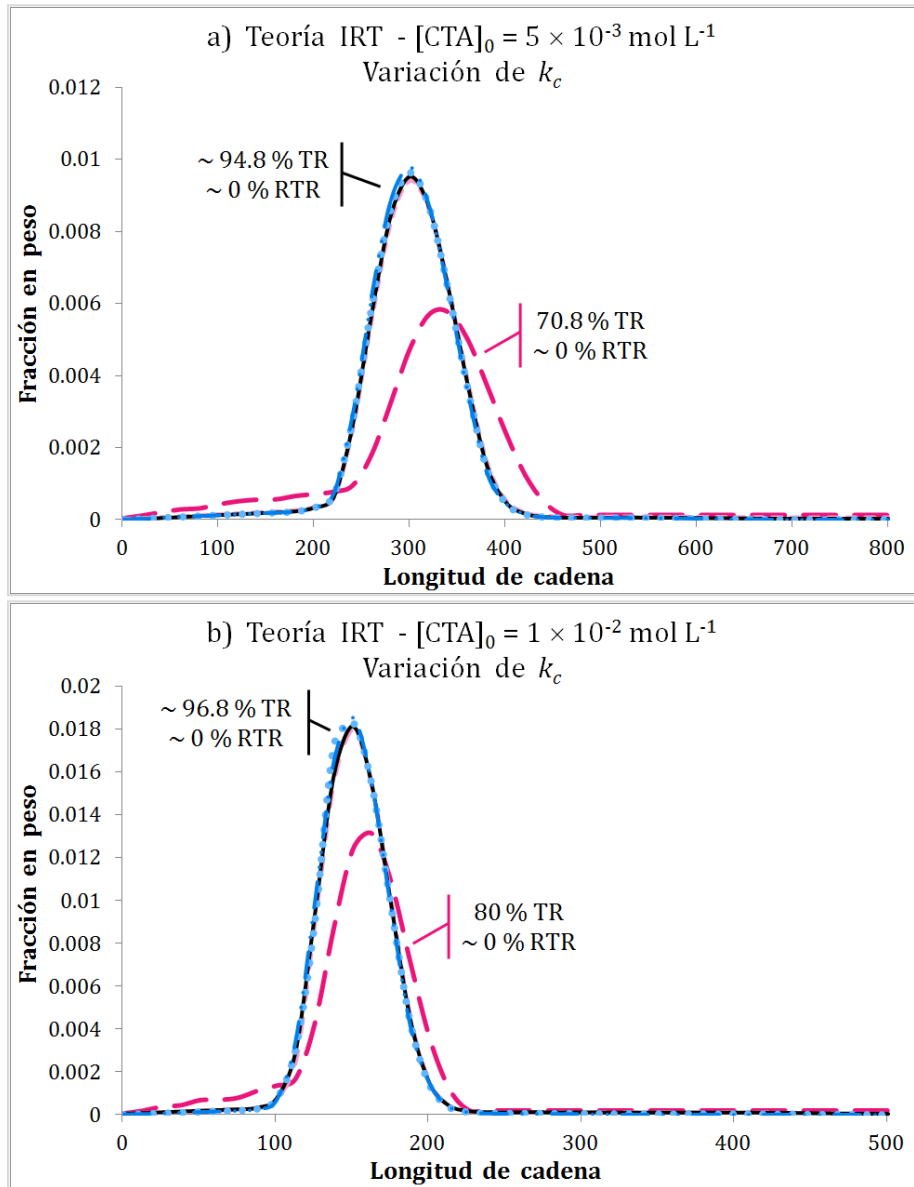
Las teorías de IRT e IRTO consideran que la reacción de fragmentación del aducto de 2 ramas es relativamente rápida e incorporan una reacción de terminación cruzada entre el aducto y radicales activos. En las Figuras 3.10 y 3.11 se muestran los resultados del modelo matemático cuando se cambian estas constantes en un rango de  $\pm 2$  órdenes de magnitud con respecto a los valores de referencia para la teoría de IRT. Al contrario de lo que pasa para la teoría de SF, solo se observan cambios notorios cuando  $k_f$  se reduce en 2 órdenes de magnitud o  $k_c$  se incrementa en la misma

cantidad. Este comportamiento sugiere que existe un valor límite para estas constantes a partir del cual los cambios en sus valores no tienen ningún efecto significativo.

En ambos casos, las variaciones en los resultados del sistema pueden atribuirse a la mayor probabilidad de que el aducto de 2 ramas participe en reacciones de terminación cruzada con radicales activos.

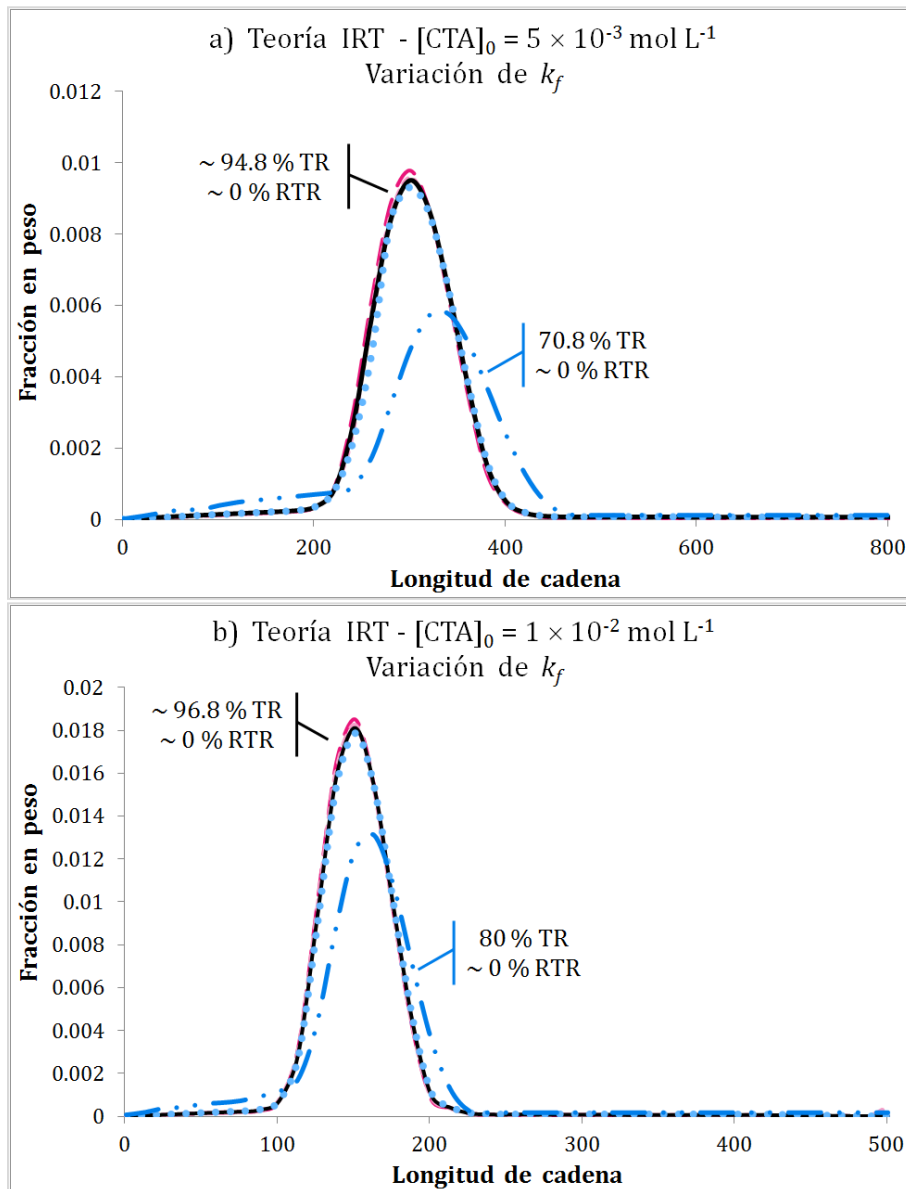
Se puede observar en la Figura 3.10 que los tiempos requeridos para alcanzar el 30% de conversión crecen cuanto mayor es la constante de terminación cruzada, lo que indica que la velocidad de polimerización disminuye. Esto se debe a una reducción de la concentración de radicales activos debido a la mayor rapidez de la velocidad de terminación con los radicales intermediarios de 2 ramas. La fracción de polímero terminado se incrementa a causa de la mayor concentración de polímero de 3 ramas, producto de la reacción de terminación cruzada.

Tal como se muestra en la Figura 3.11, la disminución de la constante de fragmentación en 2 órdenes de magnitud genera un efecto análogo al incremento de  $k_c$  en la misma proporción. En este caso, la terminación cruzada compite favorablemente con la fragmentación, por lo que se produce una cantidad mayor de polímero de 3 ramas a expensas de una cantidad insignificante de RTR.



**Figura 3.10.** Efecto de la variación de la constante de terminación cruzada  $k_c$  sobre la MWD y la velocidad de polimerización.

- a)  $100 \times k_{c \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 15.27 h)  $1.5 \times k_{c \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 2.68 h)  
 $k_{c \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 2.48 h)  $0.5 \times k_{c \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 2.26 h)  
 $0.01 \times k_{c \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 2.02 h).
- b)  $100 \times k_{c \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 23.46 h)  $1.5 \times k_{c \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 3.22 h)  
 $k_{c \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 2.87 h)  $0.5 \times k_{c \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 2.48 h)  
 $0.01 \times k_{c \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 2.03 h).

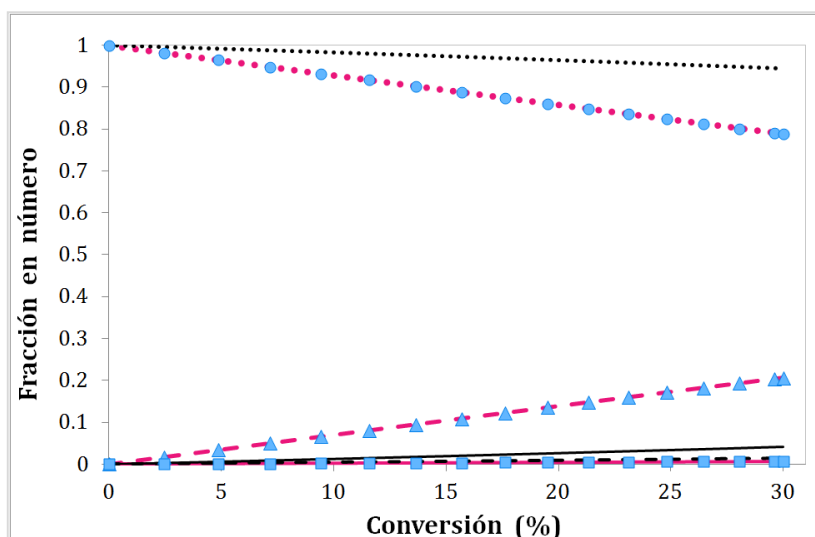


**Figura 3.11.** Efecto de la variación de la constante de fragmentación  $k_f$  sobre la MWD y la velocidad de polimerización.

- a) — 100× $k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 2.02 h) — 1.5× $k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 2.33 h) —  $k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 2.48 h) ••• 0.5× $k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 2.87 h)  
—••• 0.01× $k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 15.28 h).
- b) — 100× $k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 2.03 h) — 1.5× $k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 2.62 h) —  $k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 2.87 h) ••• 0.5× $k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 3.53 h)  
—••• 0.01× $k_{f,ref}$  (Tiempo Rx = 23.47 h).

En realidad, el efecto de un incremento en  $k_c$  o una disminución en  $k_f$  sobre la población de cadenas es muy similar. Para ilustrar este punto, se puede ver en la Figura 3.12 la evolución con la conversión de las cadenas durmientes de 1 rama (TR),

las cadenas de polímero terminado lineal (P) y las cadenas de polímero terminado de 3 ramas (star P). Es necesario recordar que las moléculas de P son el resultado de las reacciones de terminación entre radicales activos de acuerdo a las Ecuaciones (3.8) y (3.9). Con el fin de presentar los resultados con la mayor claridad posible, solamente se muestran las curvas correspondientes a  $0.01 \times k_{f \text{ ref}}$  y  $100 \times k_{c \text{ ref}}$ . Se puede observar que las curvas correspondientes al incremento de  $k_c$  se solapan con las pertenecientes a la disminución de  $k_f$ . Es más, se puede advertir que el polímero de 3 ramas constituye prácticamente el total de cadenas de polímero terminado en el medio de reacción para la  $k_c$  mayor o la  $k_f$  menor.



**Figura 3.12.** Comparación entre la fracción en número de las especies poliméricas terminadas cuando  $k_c$  se incrementa o  $k_f$  se disminuye en 2 órdenes de magnitud respecto del valor de referencia para la teoría IRT con  $[CTA]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

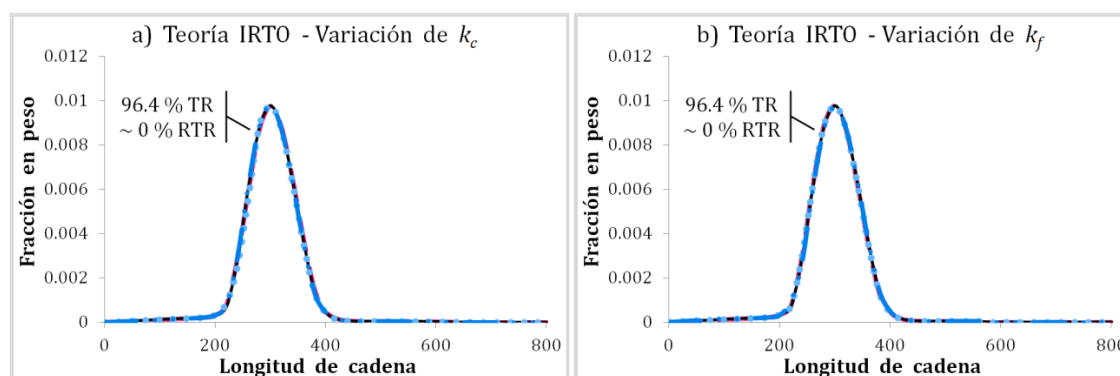
●●●  $100 \times k_{c \text{ ref}} - \text{TR}$     - - -  $100 \times k_{c \text{ ref}} - \text{star P}$     —  $100 \times k_{c \text{ ref}} - \text{P}$   
●●●●  $k_{f \text{ ref}} + k_{c \text{ ref}} - \text{TR}$     - - -  $k_{f \text{ ref}} + k_{c \text{ ref}} - \text{star P}$     —  $k_{f \text{ ref}} + k_{c \text{ ref}} - \text{P}$   
●  $0.01 \times k_{f \text{ ref}} - \text{TR}$     ▲  $0.01 \times k_{f \text{ ref}} - \text{star P}$     ■  $0.01 \times k_{f \text{ ref}} - \text{P}$

Por el contrario, al considerar la teoría de IRTO los cambios en  $k_f$  o  $k_c$  no afectan en forma significativa ni la MWD ni la velocidad de polimerización. Para ilustrar este punto, se muestran en la Figura 3.13 los resultados para la variación de las constantes de reacción con una concentración inicial de agente de transferencia de  $[CTA]_0 =$



$5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Resultados idénticos se obtienen para una  $[\text{CTA}]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Se puede observar que la MWD no varía perceptiblemente y que la velocidad de reacción crece solo ligeramente con el incremento de  $k_f$ , aun cuando fueron utilizadas constantes de velocidad de hasta 4 órdenes de magnitud de diferencia.

La influencia de  $k_f$  y  $k_c$  que se observa para la teoría de IRT no se advierte para la IRTO debido a que esta última teoría considera que solo radicales oligoméricos participan en la reacción de terminación cruzada. Los radicales considerados solo pueden tener hasta 2 unidades de longitud por lo que están presentes en el medio de reacción con una concentración muy baja.



**Figura 3.13.** Efecto de la constante de fragmentación  $k_f$  y de terminación cruzada  $k_c$  sobre la MWD del polímero global y la velocidad de polimerización para  $[\text{CTA}]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

- a)  $100 \times k_{f \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 2.02 h)  $1.5 \times k_{f \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 2.02 h)  
 $k_{f \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 2.02 h)  $0.5 \times k_{f \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 2.03 h)  
 $0.01 \times k_{f \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 2.24 h).
- b)  $100 \times k_{c \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 2.23 h)  $1.5 \times k_{c \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 2.03 h)  
 $k_{c \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 2.02 h)  $0.5 \times k_{c \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 2.02 h)  
 $0.01 \times k_{c \text{ ref}}$  (Tiempo Rx = 2.02 h).

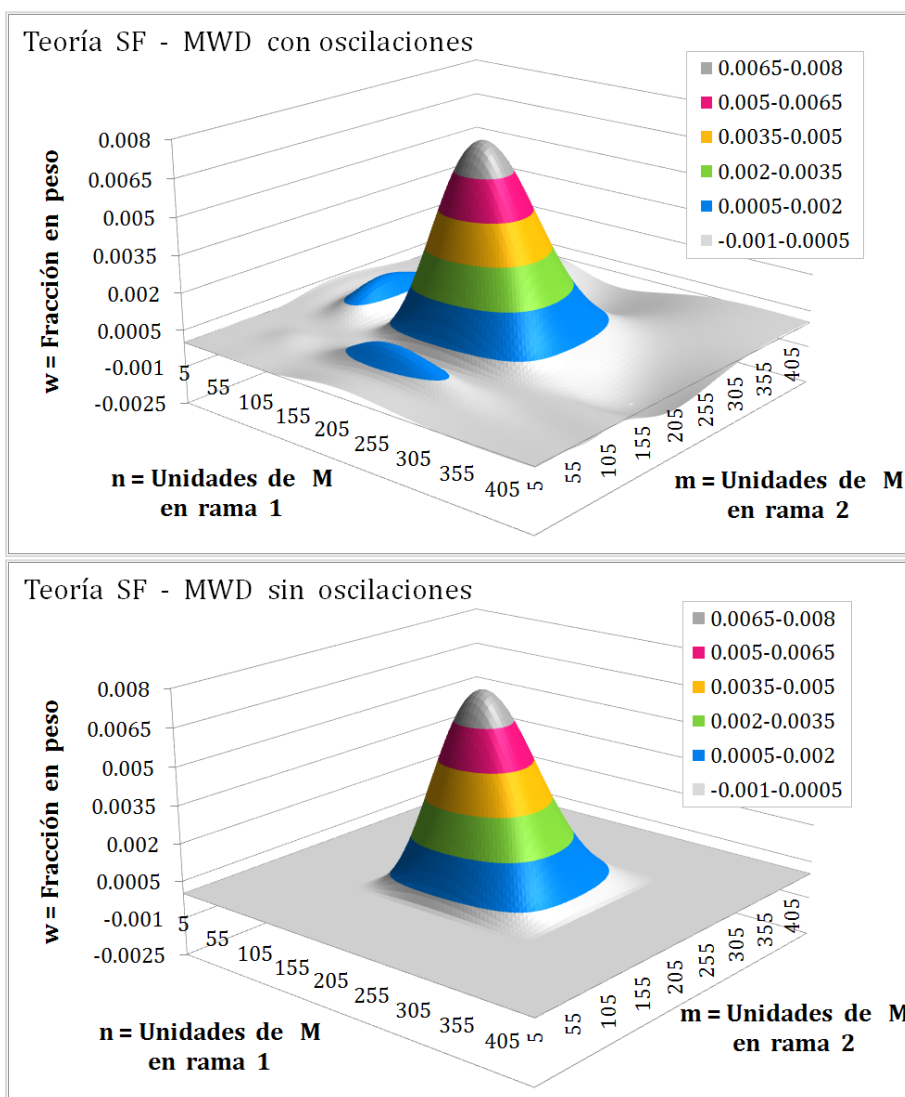
### 3.5.5 - Obtención de la MWD bivariable del aducto de 2 ramas

El aducto de 2 ramas,  $R_n \text{TR}_m$ , presente en los procesos RAFT está descrito por una distribución de pesos moleculares de 2 dimensiones que representa las longitudes de cadena de cada uno de sus brazos. Debido a esto, para describir con todo detalle una

polimerización RAFT resulta necesario realizar el cómputo de una MWD bivariable. Para el modelo de integración directa desarrollado para este estudio, el número de ecuaciones necesarias para calcular dicha distribución es tan grande que su resolución resulta prohibitiva con los recursos computacionales disponibles.

El modelo matemático presentado basado en la técnica de las pgf permite obtener una predicción rigurosa de la MWD completa del aducto de 2 ramas sin excesivos requerimientos computacionales. Para este fin debe incluirse en el sistema de ecuaciones la Ecuación (3.42) correspondiente a la pgf bivariable del aducto de 2 ramas. No es necesario considerar dicha ecuación de balance cuando solo se requiere computar la MWD univariable correspondiente a la longitud total del aducto.

La distribución bivariable fue graficada a partir de los puntos discretos recuperados con la técnica de las pgf. Previamente se procedió a la eliminación del ruido numérico siguiendo el mismo procedimiento explicado para las MWD unidimensionales. A modo de ejemplo de esto último se muestran en la Figura 3.14 la misma MWD bivariable antes y después de la remoción de las oscilaciones espurias. En este caso, los valores óptimos de los parámetros  $N$  y  $H$  resultaron ser  $N = H = 10$ .

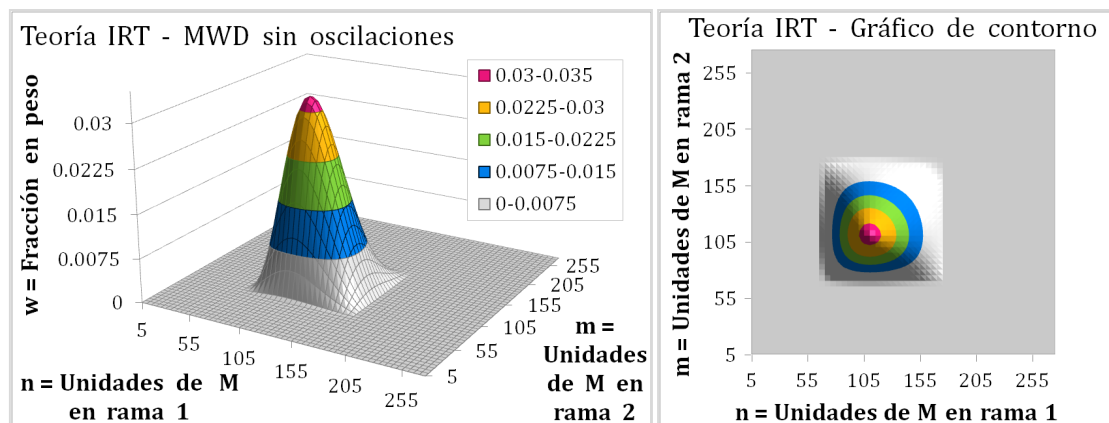


**Figura 3.14.** MWD bivariable del aducto de 2 ramas obtenida con la técnica de las pgf antes y después de la remoción de oscilaciones espurias. Condiciones de proceso:  
 $[CTA]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[I]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[M]_0 = 5 \text{ mol L}^{-1}$ ; 30% conversión.

Se obtienen resultados similares al recuperar la MWD completa del aducto de 2 ramas con las otras teorías cinéticas. Por caso, en la Figura 3.15 se puede observar la MWD bivariable (previa remoción de las oscilaciones espurias) correspondiente a una polimerización RAFT gobernada por la cinética de IRT. Las condiciones de proceso se especifican en el pie de figura. La simetría observada en ambas distribuciones 2D es notoria. Se puede observar que las curvas que resultan de la intersección de la MWD bimodal con los planos  $n=c$  (o  $m=c$ ), donde  $c$  es una constante, tienen formas similares para todos los posibles valores de  $c$ . De hecho, es posible verificar que estas curvas

difieren solamente en un factor de proporcionalidad. Estos datos están de acuerdo con el hecho de que las distribuciones de cada uno de los brazos del aducto son independientes entre sí (es decir,  $[R_nTR_m] = f(n,m) = f_1(n) \cdot f_2(m)$ ), y de que las distribuciones individuales de cada rama son idénticas ( $f_1(n) \approx f_2(m)$ ). Este resultado es esperable debido a que cualquiera de los brazos del aducto tiene idénticas probabilidades para participar en cualquier evento del mecanismo de reacción. El máximo de la distribución bivariable se da en  $n = m = 210$  (teoría SF) o  $n = m = 110$  (teoría IRT).

Para las diferentes condiciones operativas y para todas las teorías cinéticas de los procesos RAFT se obtuvieron resultados equivalentes. Se puede observar tanto en la Figura 3.14 como en la 3.15 una gran simetría respecto de la línea  $m = n$ . Este comportamiento también es lógico puesto que la especie  $R_nTR_m$  es la misma entidad que  $R_mTR_n$ .



**Figura 3.15.** MWD bivariable y gráfico de contorno del aducto de 2 ramas obtenidos con la técnica de las pgf. Condiciones de proceso:  $[CTA]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[I]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $[M]_0 = 5 \text{ mol L}^{-1}$ ; 30% conversión.

### 3.6 - Conclusiones del capítulo

---

La polimerización RAFT fue exitosamente modelada de acuerdo a las tres principales teorías cinéticas propuestas para este proceso (SF, IRT e IRT0) mediante el uso de la técnica de las pgf. El modelo matemático desarrollado permite obtener tanto las propiedades medias como la MWD completa de forma veloz y precisa, con baja demanda de recursos computacionales. Se encontró un método simple para identificar y descartar las oscilaciones en la cola de altos pesos moleculares causadas por errores numéricos. Este pequeño inconveniente de la técnica de las pgf es claramente compensado por las numerosas ventajas del método. Una combinación de pgf univariantes y bivariantes permite calcular la MWD del polímero global sin necesidad de utilizar suposiciones simplificadoras ni asumir la forma de la distribución. Lo que es más, el tamaño del sistema de ecuaciones es independiente del rango de longitudes de cadena significativas del polímero producido.

Se presentaron dos opciones operativas que ofrecen alternativas para el control de la velocidad de polimerización y del peso molecular. El incremento de la concentración inicial de iniciador acelera la reacción permitiendo la obtención de polímeros con mayores pesos moleculares para el mismo tiempo de reacción. No obstante, la dependencia del peso molecular promedio en número con la conversión permanece inalterable. Por otro lado, utilizando mayores concentraciones iniciales de agente de transferencia de cadena se reduce la velocidad de polimerización y al mismo tiempo se obtienen resinas de menores pesos moleculares para la misma conversión.

Se desarrolló un análisis de sensibilidad sobre las constantes de velocidad de reacción propias de los procesos RAFT que están en el centro de la controversia

acerca del mecanismo cinético que regula estas polimerizaciones. Se estudió el comportamiento del sistema para conjuntos de constantes muy variados, demostrando que la técnica de las pgf es una herramienta valiosa para el modelado y estudio de diversos mecanismos complejos. Los resultados coinciden con lo reportado en la literatura respecto de la importancia de determinar con precisión la constante de fragmentación  $k_f$  para la teoría de fragmentación lenta (SF).<sup>[82, 88]</sup> Para la teoría de terminación del radical intermedio (IRT), tanto la constante de fragmentación  $k_f$  como la de terminación cruzada  $k_c$  son importantes, pero existe un valor límite a partir del cual el modelo se vuelve insensible a mayores cambios. Los resultados correspondientes a la teoría de terminación del radical intermedio con oligómeros (IRTO) no se mostraron afectados de forma apreciable con la variación de las constantes de velocidad mencionadas.

Adicionalmente, se obtuvo la MWD bivariable del aducto de 2 ramas formado en los procesos RAFT. Esta distribución permite profundizar en las características de esta especie.

En definitiva, los resultados presentados demuestran que la técnica de las pgf puede proveer información detallada de la estructura molecular del polímero producido por RAFT y de los pasos fundamentales del proceso.

## **CAPÍTULO 4**

---

### ***Simulación de sistemas de copolimerización vía NMP***





## 4.1 - Características de las reacciones de copolimerización

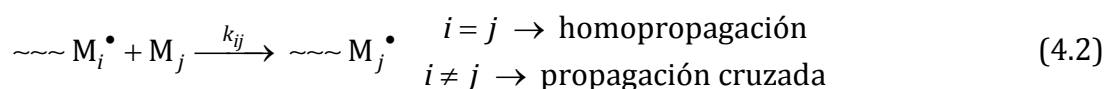
---

La copolimerización por medio de técnicas de polimerización radicalaria controlada (CRcoP) es de particular importancia dado que, contrario a lo que sucede con las polimerizaciones iónicas, numerosos pares de comonómeros reaccionan con este mecanismo.<sup>[28]</sup> Por otro lado, como se explicó anteriormente, un gran número de productos poliméricos pueden diseñarse cambiando los comonómeros y sus cantidades relativas en el copolímero final. La CRcoP permite obtener no solo copolímeros en bloque, gradiente o estadísticos sino también estructuras complejas tales como estrella o peine (ver Figura 1.1).<sup>[27]</sup>

Para cualquier reacción de copolimerización radicalaria (controlada o no), en el medio de reacción los comonómeros son consumidos a diferentes velocidades de acuerdo a sus respectivas relaciones de reactividad, definidas como:

$$r_{X_A} = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad \text{y} \quad r_{X_B} = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad (4.1)$$

donde  $k_{ij}$  es la constante cinética de la velocidad de propagación. Si  $i=j$ , la reacción es una homopropagación (una cadena finalizada en A (o B) capta otro monómero igual), mientras que si  $i \neq j$  se trata de una propagación cruzada, tal como se puede observar en la siguiente reacción:



Las relaciones de reactividad son inherentes a cada par de monómeros y difícilmente pueden ser manipuladas. Además, son las que determinan la estructura que tendrá la cadena lineal del copolímero cuando la reacción se produce sin perturbaciones externas. Para entender esto último conviene analizar lo que sucede para algunos valores comunes de relaciones de reactividad. Asumiendo igual

concentración inicial de ambos monómeros se pueden dar las siguientes situaciones:<sup>[28]</sup>

- $r_{XA} \sim 1$  y  $r_{XB} \sim 1$ : el extremo de la cadena radical reacciona con la misma frecuencia con un monómero idéntico o distinto. Se genera un copolímero estadístico.
- $r_{XA} \gg 1$  y  $r_{XB} \gg 1$ : la cadena radical reaccionará preferentemente con un monómero idéntico al del extremo de la misma antes que realizar una propagación cruzada. El copolímero tenderá a una estructura similar a un copolímero con bloques.
- $r_{XA} \ll 1$  y  $r_{XB} \ll 1$ : se ve favorecida la propagación cruzada dando como resultado un copolímero de estructura alternante. Este es el caso típico para las polimerizaciones radicalarias.

A medida que los monómeros se van consumiendo, las concentraciones de cada uno en el medio de reacción varían y esto claramente influye sobre la incorporación de los mismos en la cadena de copolímero. La concentración del monómero que se incorpora preferencialmente en la cadena disminuirá en mayor proporción a medida que avanza el tiempo de reacción lo cual favorecerá la incorporación del monómero menos reactivo. En una copolimerización radicalaria convencional donde las cadenas crecen y terminan en cuestión de segundos, esto genera que el material formado al principio de la reacción tenga una estructura diferente del que se forma al final. Sumado a esto, si se modifican las concentraciones en el medio de reacción, por ejemplo adicionando alguno de los monómeros, se formarán cadenas de copolímero con una variedad de estructuras diferentes, dependiendo de cuándo fue formada cada una de las cadenas. Dado el corto tiempo de vida de los radicales en crecimiento, no es posible obtener una estructura predeterminada para un dado par de comonómeros

diferente de la que naturalmente se produciría de acuerdo a sus relaciones de reactividad.

En una copolimerización radicalaria controlada es posible cambiar esta estructura natural manipulando las condiciones de proceso debido a que las cadenas pueden permanecer en crecimiento un tiempo lo suficientemente largo. De este modo, manipulando alimentaciones periódicas o continuas de comonómeros es posible modificar las concentraciones de cada uno de ellos en el medio de reacción, favoreciendo la incorporación de un monómero dado aunque no sea este el camino preferencial de acuerdo a la cinética.<sup>[40, 108]</sup>

Por esto mismo, debido a los rasgos cinéticos distintivos de las polimerizaciones controladas, un copolímero estadístico espontáneo producido mediante CRcoP tiene características distintas de las que se obtienen al sintetizarlo por polimerización radicalaria convencional. En este último tipo de reacción, las cadenas generadas en diferentes tiempos tienen una composición distinta debido a los cambios de concentración de comonómeros, por lo cual el material producido es una mezcla de copolímero con diferentes composiciones. Por el contrario, el crecimiento gradual característico de las CRcoP produce copolímeros con un gradiente de composición a lo largo de la cadena, pero con un perfil que es idéntico para todas ellas.<sup>[40, 93]</sup>

Como ya se explicó anteriormente en el Capítulo 1, el perfil de composición a lo largo de las cadenas tiene gran impacto en las propiedades finales del copolímero producido.<sup>[16, 23]</sup> El método de los momentos permite determinar la composición final del copolímero de forma relativamente sencilla, mientras que a partir de las expresiones de velocidad de reacción de los monómeros se puede obtener la composición instantánea de las cadenas en formación. Esta última propiedad indica la proporción de cada monómero que está siendo incorporada a la cadena a cada

instante. Considerando que en una CRcoP todas las cadenas crecen en promedio a la misma velocidad a lo largo de todo el tiempo de reacción, es posible afirmar que la composición instantánea indica qué proporción de cada monómero posee el copolímero en cada tramo de su longitud. Por otro lado, la distribución de longitudes de secuencia (SLD) es de gran utilidad para establecer las longitudes predominantes de los bloques de cada monómero. Finalmente, si bien la obtención de la distribución de pesos moleculares-composición de copolímero (MW-CCD) es más desafiante, la misma permite identificar con detalle la fracción en peso de todas las cadenas con determinada composición. A través de estas magnitudes es posible establecer la influencia de las variables operativas sobre la estructura de las cadenas poliméricas, por lo que el modelado de los sistemas de CRcoP resulta de gran interés.

## 4.2 - Estado del arte

---

El control sobre la estructura molecular que ofrecen las técnicas de polimerización radicalaria controlada no es tan preciso y predecible como el que se puede lograr con una polimerización iónica. Además, la variación de una sola condición de reacción puede tener múltiples impactos en la secuencia de comonómeros de la cadena y en las propiedades globales del copolímero, lo que afecta sus propiedades macroscópicas.<sup>[16, 109, 110]</sup>

Un conocimiento detallado de la relación entre las condiciones de reacción y las propiedades finales del copolímero es esencial en el diseño y control de materiales hechos a medida. Es por esto que diversos autores han trabajado en el desarrollo de modelos matemáticos confiables que permitan mejorar la comprensión de la

influencia de las condiciones de operación y de las características de diseño del proceso sobre las propiedades del material.

La mayoría de los artículos que tratan sobre el modelado de procesos de CRcoP apuntan a predecir solo las propiedades medias (pesos moleculares, composición y conversión). En este sentido, mediante el método de los momentos Zhang y Ray<sup>[30, 97]</sup> modelaron diversas configuraciones de reactor para la homopolimerización de estireno (St) mediada por nitróxidos y la copolimerización radicalaria por transferencia atómica de St y acrilato de *n*-butilo. De forma similar, Ye y Schork<sup>[42, 54]</sup> desarrollaron un modelo matemático de la copolimerización de St y 4-metil estireno (4MS) vía NMP para reactores batch y semibatch basado en el método de los momentos. Dicho modelo también incluía un balance de secuencias lo cual permitía determinar la SLD. Los resultados del modelo mostraron un buen ajuste con datos experimentales tomados de la literatura. Por otro lado, encontraron que tanto con un proceso de copolimerización radicalaria convencional como en uno mediado por nitróxidos se obtenían SLD muy similares pese a que las propiedades globales de las cadenas eran muy diferentes. Wang y col.<sup>[93]</sup> también utilizaron el método de los momentos para realizar un estudio teórico de una copolimerización radicalaria controlada por RAFT y determinar políticas de alimentación que permitirían obtener estructuras moleculares pre-especificadas.

Otros autores utilizaron métodos estadísticos para desarrollar modelos más detallados. Por ejemplo, Wang y Broadbelt<sup>[36, 37, 53, 111, 112]</sup> llevaron a cabo una serie de estudios muy completos de sistemas de copolimerización vía NMP mediante el método estadístico de Monte Carlo. En dichos trabajos, además de estudiar la influencia de las condiciones de operación sobre la estructura molecular del material,<sup>[36, 111, 112]</sup> realizaron el desarrollo de una herramienta computacional capaz

de encontrar recetas para sintetizar copolímeros con secuencias de monómeros pre-especificadas mediante la manipulación del perfil de alimentación de uno de los monómeros, de la concentración de iniciador y de la adición de radicales nitróxido.<sup>[37]</sup>

Con el propósito de modelar la SLD, varios autores han usado métodos basados en enfoques estadísticos o probabilísticos.<sup>[113-115]</sup> En particular, Wang y Broadbelt<sup>[36, 53]</sup> han podido analizar las secuencias de monómeros específicas a lo largo de cada una de las cadenas poliméricas mediante el método de Monte Carlo. Otros autores han utilizado enfoques determinísticos planteando los balances de masa de las secuencias pero generalmente solo calcularon los valores medios de la SLD.<sup>[42, 55, 87, 116]</sup>

Muy pocos trabajos han tratado de realizar una caracterización más completa del material obteniendo la MWD bivariable (o la MW-CCD) y la SLD, todos ellos referidos a sistemas de polimerización por radicales libres. Papavasiliou y Teymour<sup>[117]</sup> modelaron la MWD bivariable utilizando una técnica de fraccionamiento numérico que predice la distribución de longitudes de cadena pero requiere un conocimiento previo de la forma de la distribución para su reconstrucción. Krallis y col.<sup>[118]</sup> desarrollaron tanto una técnica de pivote fijo de dos dimensiones como un algoritmo de Monte Carlo para obtener las propiedades moleculares distribuidas, resultando este último método más eficiente, menos demandante computacionalmente y más fácil de implementar. Por otro lado, Soares y Hamielec<sup>[59]</sup> modelaron la MWD de poliolefinas con ramificaciones largas asumiendo que la forma correspondía a la de la distribución más probable de Flory. Los autores hallaron que este método sencillo reproducía muy bien la MWD al comparar esta solución con la integración numérica de los balances de masa y obtuvieron similares resultados utilizando un algoritmo de Monte Carlo. En un trabajo posterior<sup>[119]</sup> los mismos autores utilizaron la distribución de Stockmayer modificada para determinar la MWD de acuerdo al número de

ramificaciones de cadenas largas observando que el resultado era igual al obtenido con las simulaciones de Monte Carlo. Schüte y Wulkow<sup>[120]</sup> presentaron un método híbrido estadístico-determinístico (método discreto de Galerkin h-p en combinación con Monte Carlo) que reúne las ventajas de ambos enfoques. Este método híbrido se basa en computar en forma determinística la distribución de longitudes de cadena básica y calcular el resto de las propiedades mediante un enfoque estadístico basado en un conjunto de cadenas relativamente pequeño. El método fue empleado para predecir la MW-CCD en sistemas de copolimerización.

Hasta donde fue posible investigar, ningún autor ha obtenido la MW-CCD en sistemas de CRcoP. Por otra parte, dado que la temperatura del medio afecta a cada velocidad de reacción en distinto grado es evidente que los cambios en esta variable influirán sobre la estructura molecular de polímero. Sin embargo, de la búsqueda bibliográfica realizada surge que los efectos de la temperatura sobre las propiedades moleculares del material apenas han sido considerados.<sup>[30]</sup>

### **4.3 - Mecanismo cinético de las copolimerizaciones NMP**

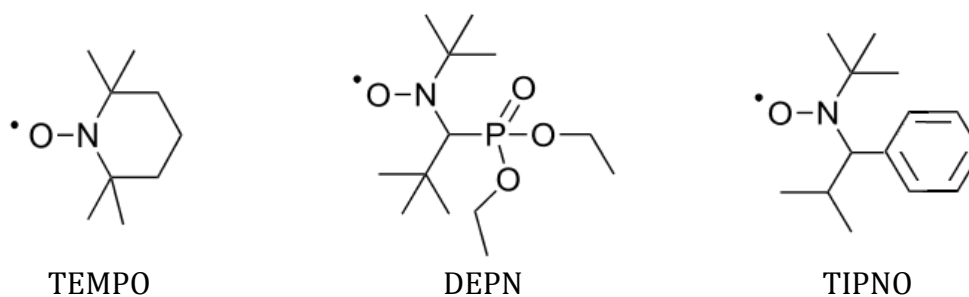
---

#### **4.3.1 - Acerca de los nitróxidos utilizados como mediadores**

El nitróxido más estudiado y ampliamente utilizado en el 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-N-oxi (TEMPO). En presencia de un exceso de TEMPO, el equilibrio entre cadenas activas e inactivas puede desplazarse significativamente hacia estas últimas, reduciendo considerablemente la velocidad de polimerización. Aun cuando el TEMPO puede mediar efectivamente la polimerización de estireno y sus derivados, los valores de constantes de equilibrio son muy bajos para acrilatos y algunos otros monómeros.<sup>[26]</sup> Por esta razón, el TEMPO solo puede ser utilizado para sintetizar

polímeros basados en estireno. Lo que es más, las temperaturas deben ser relativamente altas (>100°C) para asegurar una velocidad de polimerización razonable, y es dificultoso introducir alguna funcionalidad en la cadena.<sup>[28]</sup> Sin embargo, esta técnica de síntesis controlada de polímeros sigue resultando atractiva debido a la utilización de reactivos completamente orgánicos que no ocasionan problemas medioambientales, y a que la presencia residual de los mismos no genera olores ni coloración en los materiales producidos.<sup>[121]</sup>

Desde el descubrimiento del TEMPO como mediador en las polimerizaciones radicalarias se han desarrollado otros nitróxidos, tales como el DEPN (N-tert-butil-N-[1-dietilfosfona-(2,2-dimetilpropil)] también conocido como SG-1) y el TIPNO (1-fenil-2-metilpropil-1,1-dimetiletil-2-nitróxido) (ver Figura 4.1), que pueden mediar la polimerización tanto de estireno como de varios monómeros más. Estos derivados del TEMPO también permiten controlar la reacción con una mayor proporción de radicales activos, lo cual permite disminuir las temperaturas de polimerización.<sup>[26, 62]</sup>



**Figura 4.1.** Estructuras moleculares de algunos de los nitróxidos utilizados más comúnmente para el control de polimerizaciones radicalarias.

#### 4.3.2 - Sistema de polimerización estudiado

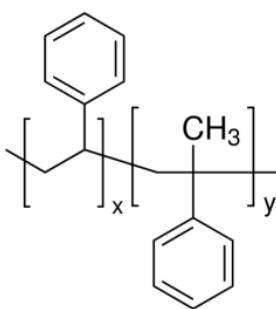
La homopolimerización de estireno mediada por TEMPO fue estudiada con anterioridad en el grupo de polímeros de PLAPIQUI.<sup>[49, 51]</sup> Mediante la técnica de las pgf, Asteasuain y col.<sup>[49]</sup> obtuvieron un buen ajuste de datos experimentales de la



MWD de poliestireno sintetizado por NMP en un reactor tubular. Los autores<sup>[51]</sup> utilizaron este mismo modelo en un entorno de optimización de modo de encontrar políticas óptimas de operación orientadas a la producción de poliestireno con MWD diseñadas a medida.

El modelo desarrollado fue luego ampliado para contemplar reacciones de copolimerización y utilizado para ajustar los parámetros cinéticos de la copolimerización en masa de estireno (St) y  $\alpha$ -metil estireno (AMS) con BPO (peróxido de benzoílo) como iniciador y TEMPO como mediador.<sup>[48]</sup> En esta tesis se continuó con esta línea de investigación para determinar el efecto de distintas políticas operativas sobre esta reacción.

El interés en profundizar el conocimiento del proceso de síntesis del poli(St-co-AMS) (ver Figura 4.2) reside en que tiene importantes y diversas aplicaciones finales. Por ejemplo, algunos de sus usos más extendidos incluyen aditivos de elastómeros, recubrimientos, adhesivos y tintas secas para fotocopiadoras e impresoras láser.

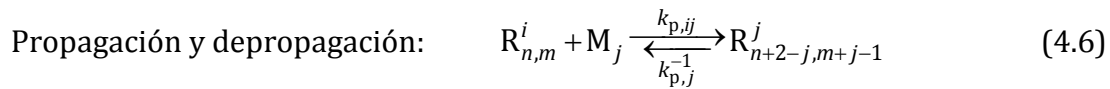
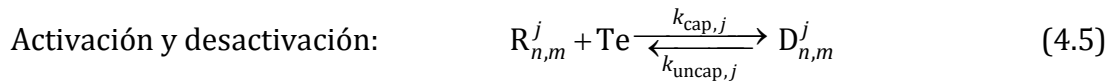
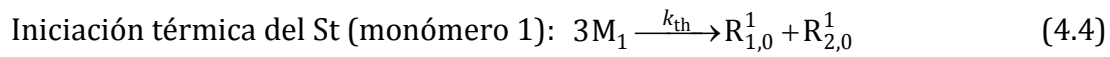
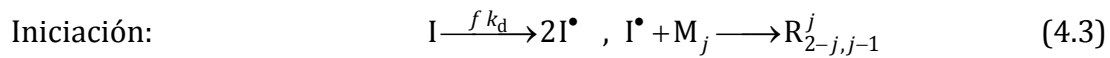


**Figura 4.2.** Poli(estireno-co- $\alpha$  metil estireno).

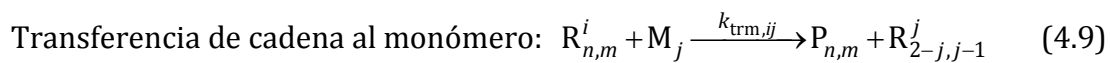
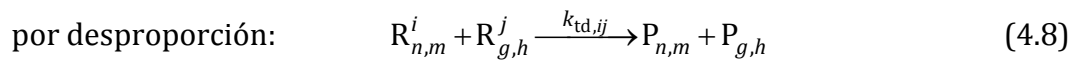
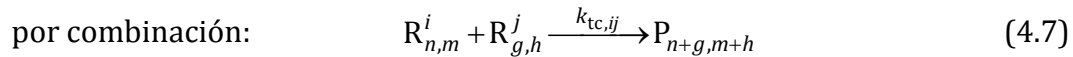
El AMS también ha sido ampliamente utilizado en co- y terpolimerización por radicales libres en la industria de recubrimientos de superficies. Además, puede ser empleado como una estrategia adicional de control del peso molecular gracias a una baja temperatura de techo de homopropagación (64°C). Por encima de esta

temperatura la depropagación se vuelve suficientemente importante como para causar una disminución de las velocidades de propagación. En consecuencia, pequeñas concentraciones de AMS en la alimentación permiten reducir los pesos moleculares sin necesidad de grandes cantidades de agentes de transferencia de cadena o iniciador.<sup>[122, 123]</sup>

El mecanismo cinético considerado para la copolimerización vía NMP es el siguiente:



*Terminación de cadena*



Las especies químicas involucradas son: el iniciador BPO (I); los comonómeros St (M<sub>1</sub>) y AMS (M<sub>2</sub>); el TEMPO (Te); los radicales activos terminados en el monómero *j* con *n* unidades de M<sub>1</sub> y *m* unidades de M<sub>2</sub> (R<sub>*n,m*</sub><sup>*j*</sup>); los radicales durmientes (inactivos) terminados en el monómero *j* con *n* unidades de M<sub>1</sub> y *m* unidades de M<sub>2</sub> (D<sub>*n,m*</sub><sup>*j*</sup>); y las cadenas de copolímero terminadas (muertas) con *n* unidades de M<sub>1</sub> y *m* unidades de M<sub>2</sub> (P<sub>*n,m*</sub>). Los parámetros cinéticos fueron previamente obtenidos por ajuste de datos

experimentales.<sup>[48]</sup> La reacción de transferencia de cadena al nitróxido no fue considerada debido a que en esta polimerización su contribución puede despreciarse.<sup>[49]</sup> La terminación de cadena por desproporción también es despreciable para este par de monómeros ( $k_{td} = 0$ ).

Cuando la polimerización se realiza en masa, es decir, sin el uso de solventes, y las cadenas alcanzan una longitud de cadena considerable se genera lo que se conoce como efecto gel: la viscosidad de la mezcla reactiva crece tanto que empiezan a aparecer impedimentos para las reacciones de terminación entre dos macro-radicales debido a que su movilidad se ve notoriamente reducida. El modelo desarrollado tiene en cuenta el efecto gel mediante la aplicación de la correlación presentada por Faliks y col.<sup>[124]</sup> para la polimerización radicalaria controlada de St, cuya expresión es la que sigue:

$$f_{\text{gel}} = \begin{cases} 1 & 0 \leq \text{Conv} < 0.3 \\ 0.5093 + 2.4645 \text{Conv} - 3.7473 \text{Conv}^2 & \text{Conv} \geq 0.3 \end{cases} \quad (4.10)$$

Para evitar problemas numéricos ocasionados por la discontinuidad en esta expresión, se aplicó a la Ecuación (4.10) una técnica de suavizado resultando en:

$$f_{\text{gel}} = 0.5 \left( 0.5093 + 2.4645 \text{Conv} - 3.7473 \text{Conv}^2 \right) \left\{ \tanh \left[ 3(\text{Conv} - 0.3) \right] + 1 \right\} + 0.5 \left\{ \tanh \left[ 3(-\text{Conv} + 0.3) \right] + 1 \right\} \quad (4.11)$$

Se consideró que la velocidad de la reacción de terminación es independiente de la longitud de cadena. Esta suposición es equivalente a usar un valor de  $k_t$  promedio para todas las longitudes de cadena, dependiente tan solo de la temperatura. El ajuste de los datos experimentales con esta suposición fue satisfactorio<sup>[48, 49]</sup> por lo que no fue necesario incrementar la complejidad del modelo considerando cinéticas dependientes de la longitud de cadena.

En base al mecanismo cinético presentado, la composición instantánea (en monómero 1) se puede definir como:

$$Comp\_Inst_{M_1} = \frac{k_{p,11} [M_1] \lambda_{0,0}^1 + k_{p,21} [M_1] \lambda_{0,0}^2}{\left\{ \begin{array}{l} k_{p,11} [M_1] \lambda_{0,0}^1 + k_{p,21} [M_1] \lambda_{0,0}^1 + k_{p,12} [M_2] \lambda_{0,0}^1 \\ + k_{p,22} [M_2] \lambda_{0,0}^2 - k_{p,2}^{-1} p_{22} \lambda_{0,0}^2 \end{array} \right\}} \quad (4.12)$$

Los parámetros cinéticos utilizados se presentan en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Parámetros cinéticos utilizados en el modelado de la copolimerización de St y AMS mediada por TEMPO.<sup>[48]</sup>

Descripción	Parámetro	Unidades
Iniciación	$f = 0.62$	
	$k_d = 4.92773 \times 10^{15} \cdot \exp\left(-\frac{30000}{1.987 \cdot T}\right)$	$\text{min}^{-1}$
	$k_{th} = 4.0894965 \times 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{13910}{T}\right)$	$\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$
Propagación	$k_{p,11} = 2.230379 \times 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{7769.17}{1.987 \cdot T}\right)$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
	$k_{p,22} = 5.9497115 \times 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{13000}{1.987 \cdot T}\right)$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
	$rx_1 = 0.545$	
	$rx_2 = 0.013$	
	$k_{p,12} = \frac{k_{p,11}}{rx_1}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
	$k_{p,21} = \frac{k_{p,22}}{rx_2}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
Depropagación	$k_{p,1}^{-1} = 0$	
	$k_{p,2}^{-1} = \frac{k_{p,22}}{\exp\left(\frac{29100 - 104 \cdot T}{8.314 \cdot T}\right)}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

Desactivación	$k_{cap,1} = k_{cap,2} = 5.07045126 \times 10^{11} \cdot \exp\left(\frac{-3722}{1.987 \cdot T}\right)$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
Activación	$k_{uncap,1} = k_{uncap,2} = 2.1245 \times 10^{15} \cdot \exp\left(-\frac{29683}{1.987 \cdot T}\right)$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
Terminación	$k_{tc,11} = 5.69 \times 10^{-8} \cdot (k_{p,11})^2 \cdot \exp\left(\frac{12452.2}{1.987 \cdot T}\right) \cdot (f_{gel})^2$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
	$k_{tc,22} = 3.7263175 \times 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{2000}{1.987 \cdot T}\right) \cdot (f_{gel})^2$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
	$k_{tc,12} = k_{tc,21} = 1.61582 \sqrt{k_{tc,11} \cdot k_{tc,22}}$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
	$k_{td,11} = 0$	
	$k_{td,22} = 0$	
	$k_{td,12} = 0$	
Transferencia al monómero	$k_{trm,11} = k_{p,11} \cdot 0.97021918 \cdot \exp\left(\frac{-2820}{T}\right)$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
	$k_{trm,22} = k_{p,22} \cdot 1.17697688 \times 10^{-4}$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
	$k_{trm,12} = k_{p,12} \cdot \frac{k_{trm,22}}{k_{p,22}}$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
	$k_{trm,21} = k_{p,21} \cdot \frac{k_{trm,11}}{k_{p,11}}$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$

Solamente los radicales que tienen en su extremo final activo al menos 2 unidades consecutivas de AMS depropagan.<sup>[122]</sup> Como se está empleando una representación terminal de la copolimerización (solo se registra el monómero final en las cadenas de copolímero activas) la concentración de radicales que terminan en una unidad de AMS debe ser afectada por la probabilidad de que tengan una secuencia final AMS-AMS para obtener la velocidad de depropagación. La expresión para calcular esta probabilidad se detallará más adelante.

### 4.3.3 - Momentos y pgf de la MWD

Se deben definir los siguientes momentos para calcular las propiedades medias de las especies poliméricas involucradas y la conversión de los monómeros:

Momento de orden  $a, b$  ( $a, b = 0,0; 0,1; 0,2; 1,1; 1,0; 2,0$ ) de los radicales activos con una unidad final de monómero  $j$  ( $j = 1, 2$ ),  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$ :

$$\lambda_{a,b}^j = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^a m^b [R_{n,m}^j] \quad (4.13)$$

Momento de orden  $a, b$  ( $a, b = 0,0; 0,1; 0,2; 1,1; 1,0; 2,0$ ) de los radicales durmientes con una unidad final de monómero  $j$  ( $j = 1, 2$ ),  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$ :

$$\mu_{a,b}^j = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^a m^b [D_{n,m}^j] \quad (4.14)$$

Momento de orden  $a, b$  ( $a, b = 0,0; 1,0; 0,1; 2,0; 1,1; 0,2$ ) de las cadenas de polímero terminado con  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$ :

$$\varepsilon_{a,b} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^a m^b [P_{n,m}] \quad (4.15)$$

A continuación se presentan las expresiones para las pgf de orden 0,0. Debido a que el número de ecuaciones del modelo se incrementa considerablemente con cada balance de pgf, solo se incluyen las de orden 0,0, correspondientes a la transformada de la distribución en número. Operando a partir de esta puede calcularse luego la distribución en peso.

Pgf bivariable de orden 0,0 de los radicales activos con una unidad final de monómero  $j$  ( $j = 1, 2$ ),  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$ :

$$\sigma_{0,0}^j = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} z^n w^m [R_{n,m}^j] \quad (4.16)$$

Pgf bivariable de orden 0,0 de los radicales durmientes con una unidad final de monómero  $j$  ( $j = 1, 2$ ),  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$ :

$$\varphi_{0,0}^j = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} z^n w^m [D_{n,m}^j] \quad (4.17)$$

Pgf bivariable de orden 0,0 de las cadenas de polímero terminado con  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$ :

$$g_{0,0}^j = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} z^n w^m [P_{n,m}] \quad (4.18)$$

La pgf del copolímero global se puede obtener a partir de las pgf de las especies poliméricas individuales como:

$$\tau_{0,0}(z,w) = \frac{\left\{ \begin{array}{l} [\lambda_{0,0}^1 \sigma_{0,0}^1(z,w)] + [\lambda_{0,0}^2 \sigma_{0,0}^2(z,w)] \\ + [\mu_{0,0}^1 \varphi_{0,0}^1(z,w)] + [\mu_{0,0}^2 \varphi_{0,0}^2(z,w)] + [\varepsilon_{0,0} g_{0,0}(z,w)] \end{array} \right\}}{\lambda_{0,0}^1 + \lambda_{0,0}^2 + \mu_{0,0}^1 + \mu_{0,0}^2 + \varepsilon_{0,0}} \quad (4.19)$$

#### 4.3.4 - Velocidades de reacción

Las velocidades de reacción correspondientes a cada una de las especies involucradas en el mecanismo de reacción son:

Iniciador:

$$r_I = -k_d [I] \quad (4.20)$$

TEMPO:

$$r_{Te} = -k_{cap,1} [Te] \lambda_{0,0}^1 + k_{uncap,1} \mu_{0,0}^1 - k_{cap,2} [Te] \lambda_{0,0}^2 + k_{uncap,2} \mu_{0,0}^2 \quad (4.21)$$

Monómero  $j$  ( $j = 1$ : estireno,  $j = 2$ :  $\alpha$ -metil estireno):

$$r_{M_j} = -2f k_d [I] \left( \frac{[M_j]}{[M_j] + [M_i]} \right) - 3k_{th} [M_j]^3 \delta_{j,1} - (k_{p,1j} + k_{trm,1j}) [M_j] \lambda_{0,0}^1 - (k_{p,2j} + k_{trm,2j}) [M_j] \lambda_{0,0}^2 + k_{p,j}^{-1} p_{22} \lambda_{0,0}^j \delta_{j,2} \quad (4.22)$$

Copolímero durmiente con  $n$  unidades de monómero 1 y  $m$  unidades de monómero 2 con una unidad final de monómero  $j$  ( $n, m = 0, \dots, \infty$ ):

$$r_{D_{n,m}^j} = k_{\text{cap},j} [\text{Te}] [\text{R}_{n,m}^j] - k_{\text{uncap},j} [\text{D}_{n,m}^j] \quad (4.23)$$

Radical con  $n$  unidades de monómero 1 y  $m$  unidades de monómero 2 con una unidad final de monómero  $j$  ( $n, m = 0, \dots, \infty$ ):

$$\begin{aligned} r_{R_{n,m}^j} = & \left\{ 2f k_d [I] \left( \frac{[\text{M}_j]}{[\text{M}_1] + [\text{M}_2]} \right) + \left( \begin{array}{l} k_{\text{trm},jj} \lambda_{0,0}^j \\ + k_{\text{trm},ij} \lambda_{0,0}^i \end{array} \right) [\text{M}_j] \right\} \delta_{n,1} \delta_{j,1} \delta_{m,1} \delta_{j,2} \\ & + k_{\text{th}} [\text{M}_j]^3 \left( \begin{array}{l} \delta_{n,1} \delta_{m,0} \\ + \delta_{n,2} \delta_{m,0} \end{array} \right) \delta_{j,1} + k_{\text{p},j}^{-1} p_{jj} [\text{R}_{n,m+1}^j] \delta_{j,2} + k_{\text{uncap},j} [\text{D}_{n,m}^j] \\ & + \sum_{i=1}^2 k_{\text{p},ij} [\text{M}_j] [\text{R}_{n-1, \delta_{j,1}, m-1, \delta_{j,2}}^i] \left( \begin{array}{l} 1 - \delta_{n,1} \delta_{m,0} \delta_{j,1} - \delta_{n,0} \delta_{m,1} \delta_{j,2} \\ - \delta_{n,0} \delta_{j,1} - \delta_{m,0} \delta_{j,2} \end{array} \right) \\ & - \left\{ k_{\text{cap},j} [\text{Te}] + (k_{\text{p},jj} + k_{\text{trm},jj}) [\text{M}_j] \right. \\ & \left. + (k_{\text{p},ji} + k_{\text{trm},ji}) [\text{M}_i] + k_{\text{tc},jj} \lambda_{0,0}^j + k_{\text{tc},ji} \lambda_{0,0}^i \right\} [\text{R}_{n,m}^j] \end{aligned} \quad (4.24)$$

Copolímero terminado con  $n$  unidades de monómero 1 y  $m$  unidades de monómero 2 ( $n, m = 0, \dots, \infty$ ):

$$\begin{aligned} r_{P_{n,m}} = & (k_{\text{trm},11} [\text{M}_1] + k_{\text{trm},12} [\text{M}_2]) [\text{R}_{n,m}^1] + (k_{\text{trm},21} [\text{M}_1] + k_{\text{trm},22} [\text{M}_2]) [\text{R}_{n,m}^2] \\ & + k_{\text{tc},12} \sum_{l=0}^{n-l} \sum_{r=0}^{m-r} [\text{R}_{n-l, m-r}^1] [\text{R}_{l,r}^2] + \left( \frac{1}{2} \right) k_{\text{tc},11} \sum_{l=0}^{n-l} \sum_{r=0}^{m-r} [\text{R}_{n-l, m-r}^1] [\text{R}_{l,r}^1] \\ & + \left( \frac{1}{2} \right) k_{\text{tc},22} \sum_{l=0}^{n-l} \sum_{r=0}^{m-r} [\text{R}_{n-l, m-r}^2] [\text{R}_{l,r}^2] \end{aligned} \quad (4.25)$$

A partir de las expresiones de las velocidades de reacción anteriores pueden deducirse las velocidades de reacción expresadas en función de los momentos de las especies poliméricas. Las mismas se muestran a continuación:

Momento de orden  $a, b$  de las cadenas durmientes con una unidad final de monómero  $j$  ( $a, b = 0, 0; 0, 1; 0, 2; 1, 1; 1, 0; 2, 0$ ):

$$r_{\mu_{a,b}^j} = k_{\text{cap},j} [\text{Te}] \lambda_{a,b}^j - k_{\text{uncap},j} \mu_{a,b}^j \quad (4.26)$$



Momento de orden  $a, b$  del radical con una unidad final de monómero  $j$  ( $a, b = 0, 0; 0, 1; 0, 2; 1, 1; 1, 0; 2, 0$ ):

$$\begin{aligned}
 r_{\lambda_{a,b}^j} = & \left\{ 2f k_d [I] \left( \frac{[M_j]}{[M_1] + [M_2]} \right) + \right. \\
 & \left. (k_{\text{trm},1j} \lambda_{0,0}^1 + k_{\text{trm},2j} \lambda_{0,0}^2) [M_j] \right\} (1^a 0^b \delta_{j,1} + 0^a 1^b \delta_{j,2}) \\
 & + k_{\text{th}} [M_j]^3 (1^a 0^b + 2^a 0^b) \delta_{j,1} + k_{\text{uncap},j} \mu_{a,b}^j + k_{p,j}^{-1} p_{jj} \sum_{g=0}^b \binom{b}{g} (-1)^g \lambda_{a,b-g}^j \delta_{j,2} \\
 & + k_{p,1j} [M_j] \left\{ \left( \sum_{h=0}^a \binom{a}{h} \lambda_{a-h,b}^1 \right) \delta_{j,1} + \left( \sum_{g=0}^b \binom{b}{g} \lambda_{a,b-g}^1 \right) \delta_{j,2} \right\} \\
 & + k_{p,2j} [M_j] \left\{ \left( \sum_{h=0}^a \binom{a}{h} \lambda_{a-h,b}^2 \right) \delta_{j,1} + \left( \sum_{g=0}^b \binom{b}{g} \lambda_{a,b-g}^2 \right) \delta_{j,2} \right\} \\
 & - \left\{ k_{\text{cap},j} [\text{Te}] + k_{\text{tc},j1} \lambda_{0,0}^1 + k_{\text{tc},j2} \lambda_{0,0}^2 + k_{p,j}^{-1} p_{22} \delta_{j,2} \right\} \lambda_{a,b}^j \\
 & + (k_{p,1j} + k_{\text{trm},1j}) [M_1] + (k_{p,2j} + k_{\text{trm},2j}) [M_2] \left. \right\} \lambda_{a,b}^j \quad (4.27)
 \end{aligned}$$

Momento de orden  $a, b$  del polímero terminado ( $a, b = 0, 0; 0, 1; 0, 2; 1, 1; 1, 0; 2, 0$ ):

$$\begin{aligned}
 r_{\varepsilon_{a,b}} = & (k_{\text{trm},11} [M_1] + k_{\text{trm},12} [M_2]) \lambda_{a,b}^1 + (k_{\text{trm},21} [M_1] + k_{\text{trm},22} [M_2]) \lambda_{a,b}^2 \\
 & + k_{\text{tc},12} \sum_{j=0}^a \sum_{g=0}^b \binom{a}{j} \binom{b}{g} \lambda_{a-j,b-g}^1 \lambda_{j,g}^2 + \left( \frac{1}{2} \right) k_{\text{tc},11} \sum_{j=0}^a \sum_{g=0}^b \binom{a}{j} \binom{b}{g} \lambda_{a-j,b-g}^1 \lambda_{j,g}^1 \\
 & + \left( \frac{1}{2} \right) k_{\text{tc},22} \sum_{j=0}^a \sum_{g=0}^b \binom{a}{j} \binom{b}{g} \lambda_{a-j,b-g}^2 \lambda_{j,g}^2 \quad (4.28)
 \end{aligned}$$

Las expresiones para las velocidades de reacción de los balances de las pgf de orden 0,0 necesarios para recuperar la MWD bivariable son las siguientes:

Pgf bivariable de orden 0,0 del copolímero durmiente con una unidad final de monómero  $j$ :

$$r_{\mu_{0,0}^j \varphi_{0,0}^j(z,w)} = k_{\text{cap},j} [\text{Te}] \left[ \lambda_{0,0}^j \sigma_{0,0}^j(z,w) \right] - k_{\text{uncap},j} \left[ \mu_{0,0}^j \varphi_{0,0}^j(z,w) \right] \quad (4.29)$$

Pgf bivariable de orden 0,0 del radical con una unidad final de monómero  $j$ :

$$\begin{aligned}
 r_{\lambda_{0,0}^j \sigma_{0,0}^j(z,w)} = & \left\{ \begin{aligned} & 2f k_d [I] \left( \frac{[M_j]}{[M_1] + [M_2]} \right) \\ & + (k_{\text{trm},1j} \lambda_{0,0}^1 + k_{\text{trm},2j} \lambda_{0,0}^2) [M_j] \end{aligned} \right\} (z \delta_{j,1} + w \delta_{j,2}) \\
 & + k_{\text{th}} [M_j]^3 (z + 2z^2) \delta_{j,1} + k_{\text{uncap},j} [\mu_{0,0}^j \phi_{0,0}^j(z,w)] \\
 & + \frac{k_{\text{p},j}^{-1} p_{jj}}{w} [\lambda_{0,0}^j \sigma_{0,0}^j(z,w)] \delta_{j,2} \\
 & + k_{\text{p},1j} [M_j] \left\{ z [\lambda_{0,0}^1 \sigma_{0,0}^1(z,w)] \delta_{j,1} + w [\lambda_{0,0}^1 \sigma_{0,0}^1(z,w)] \delta_{j,2} \right\} \\
 & + k_{\text{p},2j} [M_j] \left\{ z [\lambda_{0,0}^2 \sigma_{0,0}^2(z,w)] \delta_{j,1} + w [\lambda_{0,0}^2 \sigma_{0,0}^2(z,w)] \delta_{j,2} \right\} \\
 & - \left\{ k_{\text{cap},j} [\text{Te}] + k_{\text{tc},j1} \lambda_{0,0}^1 + k_{\text{tc},j2} \lambda_{0,0}^2 + k_{\text{p},j}^{-1} p_{22} \delta_{j,2} \right\} [\lambda_{0,0}^j \sigma_{0,0}^j(z,w)] \\
 & - \left\{ (k_{\text{p},1j} + k_{\text{trm},1j}) [M_1] + (k_{\text{p},2j} + k_{\text{trm},2j}) [M_2] \right\} [\lambda_{0,0}^j \sigma_{0,0}^j(z,w)]
 \end{aligned} \tag{4.30}$$

Pgf bivariable de orden 0,0 del copolímero terminado:

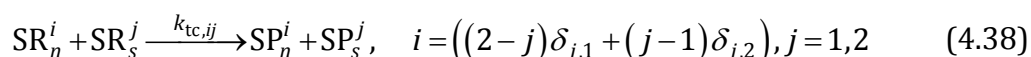
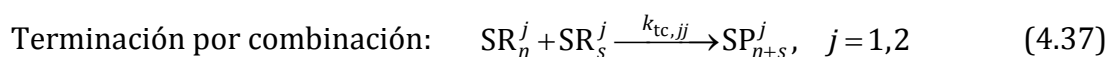
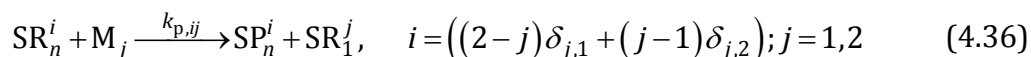
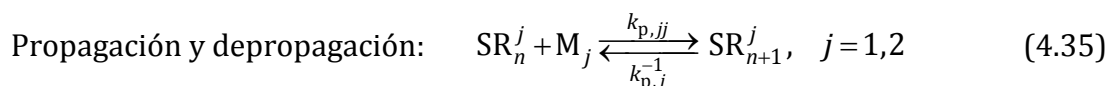
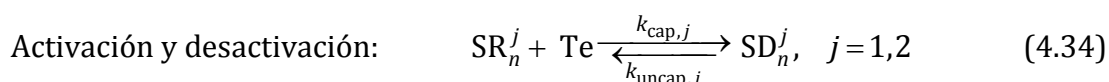
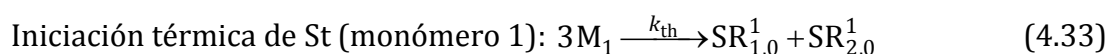
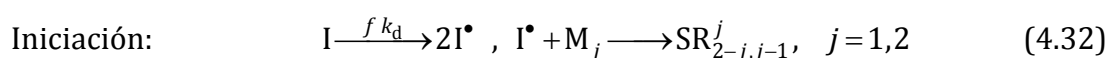
$$\begin{aligned}
 r_{\varepsilon_{0,0} \rho_{0,0}(z,w)} = & (k_{\text{trm},11} [M_1] + k_{\text{trm},12} [M_2]) [\lambda_{0,0}^1 \sigma_{0,0}^1(z,w)] \\
 & + (k_{\text{trm},21} [M_1] + k_{\text{trm},22} [M_2]) [\lambda_{0,0}^2 \sigma_{0,0}^2(z,w)] \\
 & + k_{\text{tc},12} [\lambda_{0,0}^1 \sigma_{0,0}^1(z,w)] [\lambda_{0,0}^2 \sigma_{0,0}^2(z,w)] \\
 & + \left( \frac{1}{2} \right) k_{\text{tc},11} [\lambda_{0,0}^1 \sigma_{0,0}^1(z,w)]^2 + \left( \frac{1}{2} \right) k_{\text{tc},22} [\lambda_{0,0}^2 \sigma_{0,0}^2(z,w)]^2
 \end{aligned} \tag{4.31}$$

#### 4.3.5 - Mecanismo cinético paralelo para las secuencias de monómero y sus velocidades de reacción

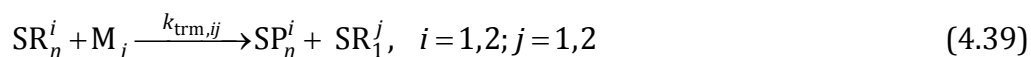
Los fragmentos compuestos de un mismo monómero presentes en un copolímero se denominan secuencias. Mediante la determinación de la SLD es posible formarse una idea de cómo están dispuestos los comonómeros a lo largo de cadena. El modo más sencillo y directo de modelar dicha distribución es mediante la formulación de un mecanismo cinético paralelo que considere a las secuencias como las especies reactivas.<sup>[42, 54, 55]</sup> Vale la pena resaltar que estas especies tienen tan solo una

dimensión y que en el momento en que participan en una reacción de propagación cruzada se consideran terminadas puesto que no pueden sumar otra unidad del mismo monómero. De este modo, las secuencias tienen generalmente una longitud pequeña por lo que es posible resolver mediante integración directa los balances resultantes de este mecanismo.<sup>[56]</sup>

El mecanismo cinético para las secuencias de monómeros se presenta a continuación:



Transferencia de cadena al monómero:



Las especies involucradas son: el iniciador (I); los comonómeros St (M<sub>1</sub>) y AMS (M<sub>2</sub>); el TEMPO (Te), las secuencias de  $n$  unidades de monómero  $j$  finalizadas en un radical activo (SR <sub>$n$</sub>  <sup>$j$</sup> ); las secuencias de  $n$  unidades de monómero  $j$  finalizadas en un radical durmiente (SD <sub>$n$</sub>  <sup>$j$</sup> ) y las secuencias de cadenas de  $n$  unidades de monómero  $j$  terminadas (SP <sub>$n$</sub>  <sup>$j$</sup> ).

Momentos utilizados para las secuencias de monómero:

Momento de orden  $a$  ( $a = 0, 1, 2$ ) de las secuencias de radicales activos de monómero  $j$  ( $j = 1, 2$ ) con  $n$  unidades:

$$\lambda S_a^j = \sum_{n=0}^{\infty} n^a \left[ \text{SR}_n^j \right] \quad (4.40)$$

Momento de orden  $a$  ( $a = 0, 1, 2$ ) de las secuencias durmientes de monómero  $j$  ( $j = 1, 2$ ) con  $n$  unidades:

$$\mu S_a^j = \sum_{n=0}^{\infty} n^a \left[ \text{SD}_n^j \right] \quad (4.41)$$

Momento de orden  $a$  ( $a = 0, 1, 2$ ) de las secuencias terminadas de monómero  $j$  con  $n$  unidades:

$$\varepsilon S_a^j = \sum_{n=0}^{\infty} n^a \left[ \text{SP}_n^j \right] \quad (4.42)$$

Velocidades de reacción para las secuencias de monómero:

Secuencia de  $n$  unidades de monómero  $j$  finalizada en un radical durmiente:

$$r_{\text{SD}_n^j} = k_{\text{cap},j} [\text{Te}] \left[ \text{SR}_n^j \right] - k_{\text{uncap},j} \left[ \text{SD}_n^j \right] \quad (4.43)$$

Secuencia de  $n$  unidades de monómero  $j$  finalizada en un radical activo:

$$\begin{aligned}
 r_{\text{SR}_n^j} = & \left\{ \begin{aligned} & 2f k_d [I] \left( \frac{[M_j]}{[M_1] + [M_2]} \right) + \\ & \left( k_{\text{trm},1j} \lambda S_0^1 + k_{\text{trm},2j} \lambda S_0^2 + \right. \\ & \left. k_{\text{p},((2-j)\delta_{j,1} + (j-1)\delta_{j,2})j} \lambda S_0^{((2-j)\delta_{j,1} + (j-1)\delta_{j,2})} \right) [M_j] \end{aligned} \right\} \delta_{n,1} \\
 & + k_{\text{th}} [M_j]^3 (\delta_{n,1} + \delta_{n,2}) \delta_{j,1} + k_{\text{p},jj} [M_j] [\text{SR}_{n-1}^j] (1 - \delta_{n,1}) \\
 & + k_{\text{p},j}^{-1} \left\{ [\text{SR}_{n+1}^j] - [\text{SR}_n^j] (1 - \delta_{n,1}) \right\} \delta_{j,2} + k_{\text{uncap},j} [\text{SD}_n^j] \\
 & - \left\{ \begin{aligned} & (k_{\text{p},j1} + k_{\text{trm},j1}) [M_1] \delta_{j,2} + (k_{\text{p},j2} + k_{\text{trm},j2}) [M_2] \delta_{j,1} \\ & + k_{\text{cap},j} [\text{Te}] + k_{\text{tc},j1} \lambda S_0^1 + k_{\text{tc},j2} \lambda S_0^2 \end{aligned} \right\} [\text{SR}_n^j]
 \end{aligned} \tag{4.44}$$

Secuencia de  $n$  unidades de monómero  $j$  terminada:

$$\begin{aligned}
 r_{\text{SP}_n^j} = & \left( k_{\text{trm},j1} [M_1] + k_{\text{trm},j2} [M_2] + \right. \\ & \left. k_{\text{p},j((2-j)\delta_{j,1} + (j-1)\delta_{j,2})} [M_{((2-j)\delta_{j,1} + (j-1)\delta_{j,2})}] \right) [\text{SR}_n^j] \\
 & + k_{\text{tc},j((2-j)\delta_{j,1} + (j-1)\delta_{j,2})} \lambda S_0^{((2-j)\delta_{j,1} + (j-1)\delta_{j,2})} [\text{SR}_n^j] \\
 & + \left( \frac{1}{2} \right) k_{\text{tc},jj} \sum_{l=1}^{n-1} [\text{SR}_{n-l}^j] [\text{SR}_l^j] (1 - \delta_{n,1})
 \end{aligned} \tag{4.45}$$

Las expresiones de las velocidades de reacción que se utilizan en los balances de los momentos de cada una de las secuencias son las siguientes:

Momento de orden  $a$  de las secuencias de monómero  $j$  finalizadas en un radical durmiente ( $a=0, 1, 2$ ):

$$r_{\mu S_a^j} = k_{\text{cap},j} [\text{Te}] \lambda S_a^j - k_{\text{uncap},j} \mu S_a^j \tag{4.46}$$

Momento de orden  $a$  de las secuencias de monómero  $j$  finalizadas en un radical activo ( $a=0, 1, 2$ ):

$$\begin{aligned}
r_{\lambda S_a^j} = & 2f k_d [I] \left( \frac{[M_j]}{[M_1] + [M_2]} \right) + k_{th} [M_j]^3 (1 + 2^a) \delta_{j,1} + k_{p,jj} [M_j] \sum_{h=0}^a \binom{a}{h} \lambda S_{a-h}^j \\
& + \left( k_{p,((2-j)\delta_{j,1} + (j-1)\delta_{j,2})j} \lambda S_0^{((2-j)\delta_{j,1} + (j-1)\delta_{j,2})} + k_{trm,1j} \lambda S_0^1 + k_{trm,2j} \lambda S_0^2 \right) [M_j] \\
& + k_{uncap,j} \mu S_a^j + k_{p,j}^{-1} \left\{ [SR_1^j] (1 - 0^a) - \lambda S_a^j + \sum_{h=0}^a \binom{a}{h} (-1)^{a-h} \lambda S_h^j \right\} \\
& - \left\{ (k_{p,j1} + k_{trm,j1}) [M_1] + (k_{p,j2} + k_{trm,j2}) [M_2] \right. \\
& \quad \left. + k_{cap,j} [Te] + k_{tc,j1} \lambda S_0^1 + k_{tc,j2} \lambda S_0^2 \right\} \lambda S_a^j
\end{aligned} \tag{4.47}$$

Momento de orden  $a$  de las secuencias de monómero  $j$  terminadas ( $a=0, 1, 2$ ):

$$\begin{aligned}
r_{\epsilon S_a^j} = & \left( k_{trm,j1} [M_1] + k_{trm,j2} [M_2] + \right. \\
& \left. k_{p,j((2-j)\delta_{j,1} + (j-1)\delta_{j,2})} [M_{((2-j)\delta_{j,1} + (j-1)\delta_{j,2})}] \right) \lambda S_a^j \\
& + k_{tc,j((2-j)\delta_{j,1} + (j-1)\delta_{j,2})} \lambda S_0^{((2-j)\delta_{j,1} + (j-1)\delta_{j,2})} \lambda S_a^j \\
& + \left( \frac{1}{2} \right) k_{tc,jj} \sum_{h=0}^a \binom{a}{h} \lambda S_{a-h}^j \lambda S_h^j
\end{aligned} \tag{4.48}$$

La probabilidad  $p_{22}$  de que un radical activo terminado en AMS tenga una secuencia final AMS-AMS puede calcularse a partir de los momentos de las secuencias y de los radicales de la siguiente manera:

$$p_{22} = \frac{\lambda S_0^2 - [SR_1^2]}{\lambda_{0,0}^2} \tag{4.49}$$

Finalmente, las expresiones de densidad empleadas fueron las siguientes:<sup>[48, 125]</sup>

$$\rho_{mix} = \left( \frac{X_{St}}{\rho_{St}} + \frac{X_{AMS}}{\rho_{AMS}} + \frac{X_I}{\rho_I} + \frac{X_{Te}}{\rho_{Te}} + \frac{X_{homoPSt}}{\rho_{homoPSt}} + \frac{X_{homoPAMS}}{\rho_{homoPAMS}} \right)^{-1} \tag{4.50}$$

$$\rho_{St} = 919.3 - 0.665 \cdot T(^{\circ}C) = \rho_I = \rho_{Te} \quad - \quad \rho_{AMS} = 909.0 - 0.265 \cdot T(^{\circ}C) \tag{4.51}$$

$$\rho_{homoPSt} = 992.6 - 0.265 \cdot T(^{\circ}C) \quad - \quad \rho_{homoPAMS} = 990.0 - 0.265 \cdot T(^{\circ}C) \tag{4.52}$$

donde  $\rho_{mix}$  es la densidad de la mezcla de reacción,  $\rho_{St}$  es la densidad del estireno,  $\rho_{AMS}$  la densidad del AMS, y  $\rho_{homoPSt}$  y  $\rho_{homoPAMS}$  son las densidades de los homopolímeros poli(St) y poli(AMS), respectivamente. Las variables  $x_i$  representan las fracciones en masa de la especie  $i$  con  $i = St, AMS, I, Te, poli(St)$  y  $poli(AMS)$ . Estas fracciones en masa se calculan como:

$$x_i = \frac{[i] PM_i}{\rho_{mix}} \quad (4.53)$$

Para el cálculo de  $\rho_{mix}$  se utiliza una fracción en masa aparente de cada homopolímero individual debido a que no se conoce una expresión para la variación de la densidad con la temperatura del poli(St-co-AMS). Para calcular estas fracciones en masa aparentes es necesario contabilizar la masa existente de cada monómero en todas las especies poliméricas, lo cual puede hacerse con los momentos de orden 0,1 y 1,0. De esta manera, si existen  $h$  especies poliméricas, las fracciones aparentes de cada homopolímero pueden calcularse de la siguiente manera:

$$x_{homoP(M_1)} = \frac{\left( \sum_h Mom_{1,0}^h \right) PM_{M_1}}{\rho_{mix}} \quad y \quad x_{homoP(M_2)} = \frac{\left( \sum_h Mom_{0,1}^h \right) PM_{M_2}}{\rho_{mix}} \quad (4.54)$$

En estas expresiones  $homoP(M_1)$  se refiere a la fracción másica aparente de poli(St), mientras que  $homoP(M_2)$  es la referida al poli(AMS).

#### 4.3.6 - Modelo matemático

El modelo matemático del proceso comprende las siguientes ecuaciones:

*Balances de masa de los reactores:* Ecuaciones (2.1)-(2.5).

*Velocidad de reacción de las especies no poliméricas:* Ecuaciones (4.20)-(4.22).

*Variación de los momentos de la MWD:* Ecuaciones (4.26)-(4.28).

*Variación de las  $pgf$  de la MWD:* Ecuaciones (4.29)-(4.31).

*Pgf del copolímero global:* Ecuación (4.19).

*Método de inversión:* Ecuaciones (2.26)-(2.37).

*Parámetros cinéticos:* Tabla 4.1

*Ecuaciones de efecto gel y densidades:* Ecuaciones (4.11) y (4.50)-(4.52).

*Cálculo de las propiedades medias:* Ecuaciones (2.8)-(2.20) y Ecuación (4.12).

*Cálculo de la SLD:* Ecuaciones (4.43)-(4.48).

*Probabilidad de radicales con secuencia final AMS-AMS:* Ecuación (4.49).

#### **4.4 - Objetivos específicos**

---

El modelo matemático desarrollado fue utilizado para estudiar la influencia de diferentes perfiles de temperatura, políticas de alimentación de AMS y diseños de reactor sobre las propiedades finales del producto, incluida la MWD bivariable completa. Los objetivos específicos de esta parte de la tesis fueron:

- Proveer un conocimiento profundo sobre la influencia de todas las variables operativas y de diseño sobre el comportamiento macroscópico del material.
- Desarrollar una herramienta capaz de ayudar en el diseño de materiales para aplicaciones específicas.
- Estudiar cómo pueden obtenerse resinas específicas manipulando los perfiles de temperatura.
- Entender cómo influyen los cambios en la temperatura sobre las propiedades del copolímero.

A través de la manipulación de la velocidad de incorporación de los comonómeros durante el periodo de crecimiento de las cadenas activas es posible modificar la



estructura molecular a lo largo de la cadena de copolímero. Para este fin, los reactores tubulares con entradas laterales o los reactores semibatch resultan los más adecuados puesto que permiten alterar la concentración de los diferentes monómeros mediante una política de alimentación adecuada. Por este motivo, en este capítulo se presenta una comparación del desempeño de estos dos tipos de reactores.

Para acotar el vasto conjunto de variables a estudiar, el tiempo de residencia para todos los reactores en estudio se mantuvo constante en 60 minutos. También se consideró para cada monómero una cantidad total alimentada idéntica, ya sea que dicho monómero ingresara al inicio de la reacción o mediante una alimentación secundaria. La relación de iniciador y TEMPO utilizada fue  $[BPO]/[TEMPO] = 1.24$ . No se consideró la adición de iniciador o de TEMPO en la corriente de alimentación del reactor semibatch o en las alimentaciones laterales del reactor tubular. El agregado de iniciador luego de comenzada la polimerización produciría nuevas cadenas en tiempos intermedios debido a la generación de nuevos radicales. Por otra parte, un añadido de TEMPO posterior al arranque del reactor podría ralentizar excesivamente la reacción. Las variables operativas estudiadas se detallan a continuación.

#### **4.4.1 - Políticas de de alimentación de AMS**

Para analizar el efecto de la alimentación de AMS en el producto final, la cantidad total utilizada de este comonómero se dividió en una carga inicial y una alimentación adicional. En el caso del reactor semibatch, luego de un determinado tiempo de reacción, el AMS que no es alimentado al inicio de la reacción se añade a una velocidad constante. De manera equivalente, en el reactor tubular el AMS que no es alimentado en la entrada principal del reactor es inyectado en una alimentación lateral a una longitud dada (en este caso se divide el caudal total y no la masa total entre

alimentación principal y lateral, ya que se trata de un proceso en estado estacionario). La alimentación del resto de los reactivos (St, TEMPO y BPO) se realiza a tiempo cero (semibatch) o a la entrada del reactor (tubular).

#### 4.4.2 - Perfiles de temperatura

Se analizó el efecto de cinco perfiles de temperatura que se indican a continuación. De aquí en más los valores de tiempo  $t$  referidos al reactor tubular deben entenderse como tiempos de residencia medios.

Perfil 1: Isotérmico ("IsoT")

$$T = T_0 \quad (4.55)$$

La temperatura considerada fue 135°C.

Perfil 2: Temperatura creciente con pendiente constante ("Pos")

$$T = T_0 + kt \quad (4.56)$$

donde  $T_0 = 110^\circ\text{C}$  y  $k = 2/3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Perfil 3: Temperatura decreciente con pendiente constante ("Neg")

$$T = T_0 - kt \quad (4.57)$$

donde  $T_0 = 155^\circ\text{C}$  y  $k = 2/3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Perfil 4: Isotérmico hasta  $t = 30 \text{ min}$  + incremento constante de  $T$  ("IsoT-Pos")

La temperatura se mantiene constante a 135°C durante 30 minutos y luego se incrementa con una pendiente constante de  $k = 2/3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Perfil 5: Isotérmico hasta  $t = 30 \text{ min}$  + disminución constante de  $T$  ("IsoT-Neg")

La temperatura se mantiene constante a 155°C durante 30 minutos y luego se disminuye con una pendiente constante de  $k = 2/3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

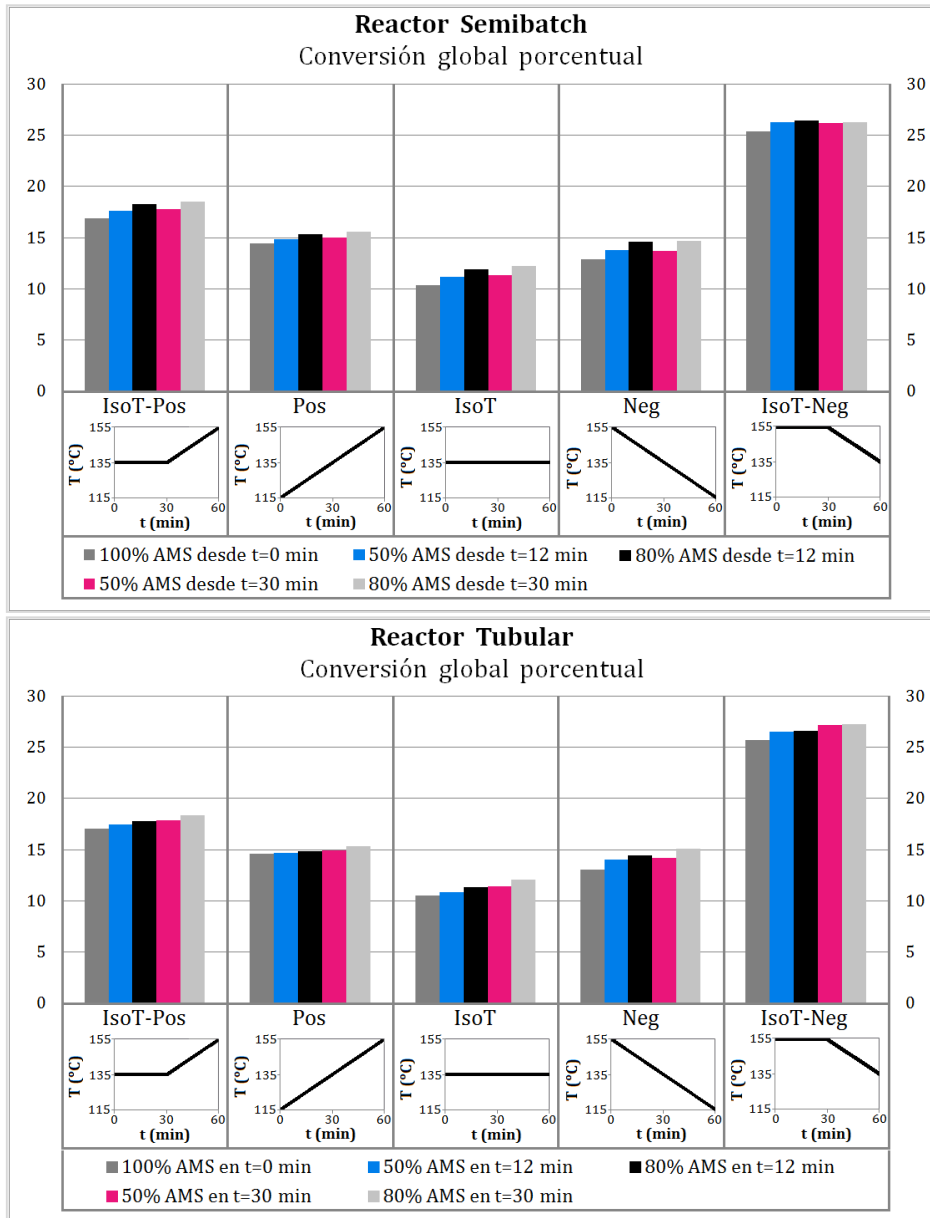
Estos perfiles fueron seleccionados para cubrir un amplio rango de condiciones que puede ser utilizado para producir resinas de interés. Debido a que la síntesis estudiada se realiza en masa se escogió un límite de temperatura de 155°C para evitar velocidades de reacción muy altas que conducirían a pesos moleculares demasiado grandes, con los consiguientes problemas que ocasiona una excesiva viscosidad.

## 4.5 - Resultados y discusión

---

### 4.5.1 - Efectos sobre la conversión y el peso molecular

La Figura 4.3 muestra el efecto de las distintas políticas de alimentación y perfiles de temperatura sobre la conversión, para los reactores tubular y semibatch. Para las condiciones consideradas, la conversión se incrementa con la temperatura pero muestra poca variación con las políticas de alimentación y las configuraciones de reactor (tubular o semibatch). Tanto las velocidades de propagación como la constante de equilibrio de la reacción de activación/desactivación se ven favorecidas con las altas temperaturas. Debido a esto, los radicales permanecen en estado activo durante periodos más largos lo que permite añadir mayor cantidad de unidades monoméricas a la cadena. Conversiones de hasta un 28% pueden obtenerse con el perfil de temperatura "*IsoT-Neg*", mientras que solo se alcanza un 11% con la operación isotérmica a 135°C.

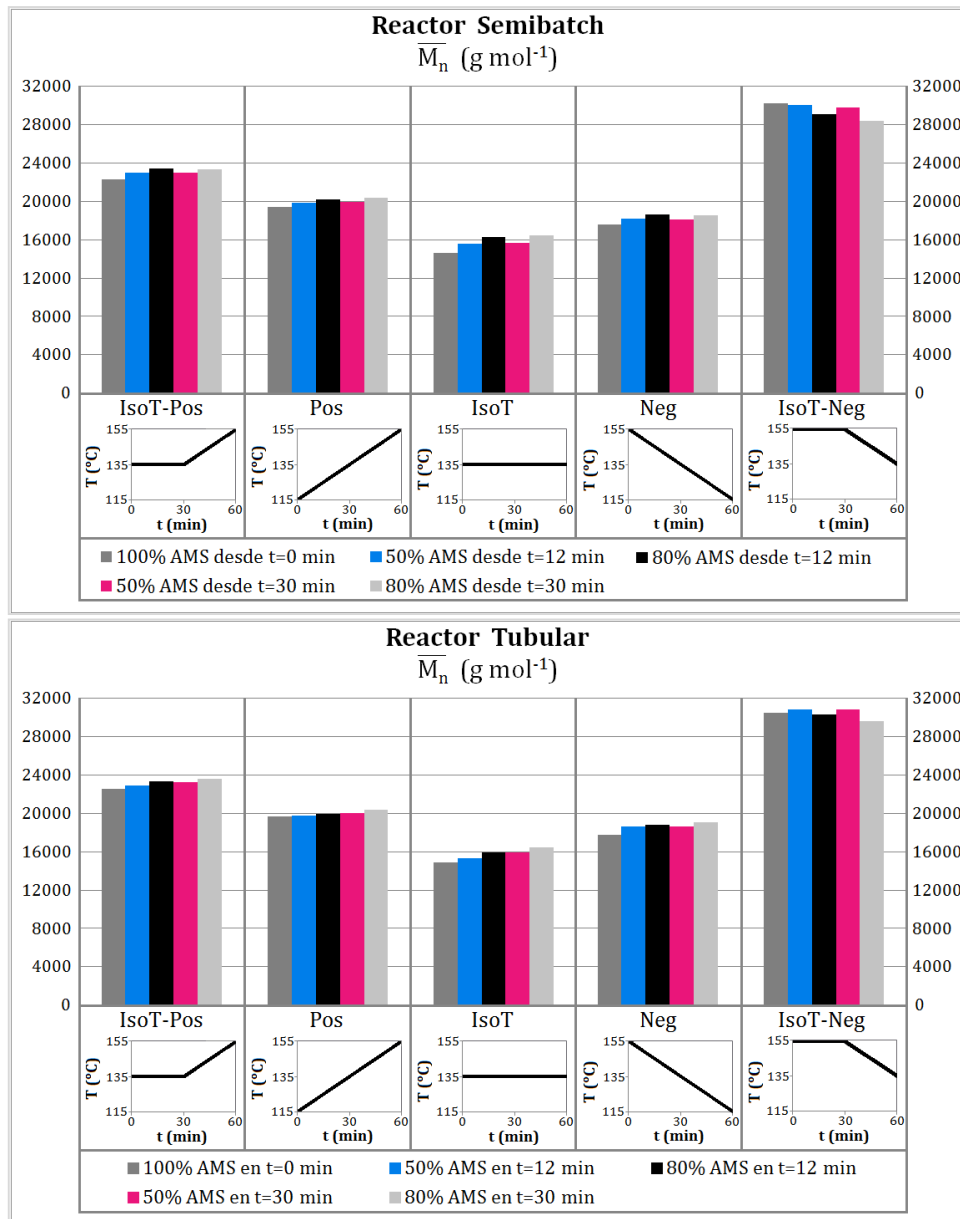


**Figura 4.3.** Conversión global para las distintas políticas de alimentación, perfiles de temperatura y diseño de reactores.

Cuando se incorporan porcentajes menores de AMS en la alimentación inicial la tendencia general observada es un incremento en la conversión. Esto se puede atribuir a la reducción del efecto de depropagación del AMS debido a su menor concentración.

Tendencias similares pueden observarse para la variación del  $\overline{M}_n$  del copolímero con las diferentes políticas operativas, tal como se muestra en la Figura 4.4. Esto

indica que el crecimiento del peso molecular está mayormente influido por la conversión y es poco dependiente de la distribución de la alimentación de AMS.



**Figura 4.4.** Peso molecular promedio en número para las distintas políticas de alimentación, perfiles de temperatura y diseño de reactores.

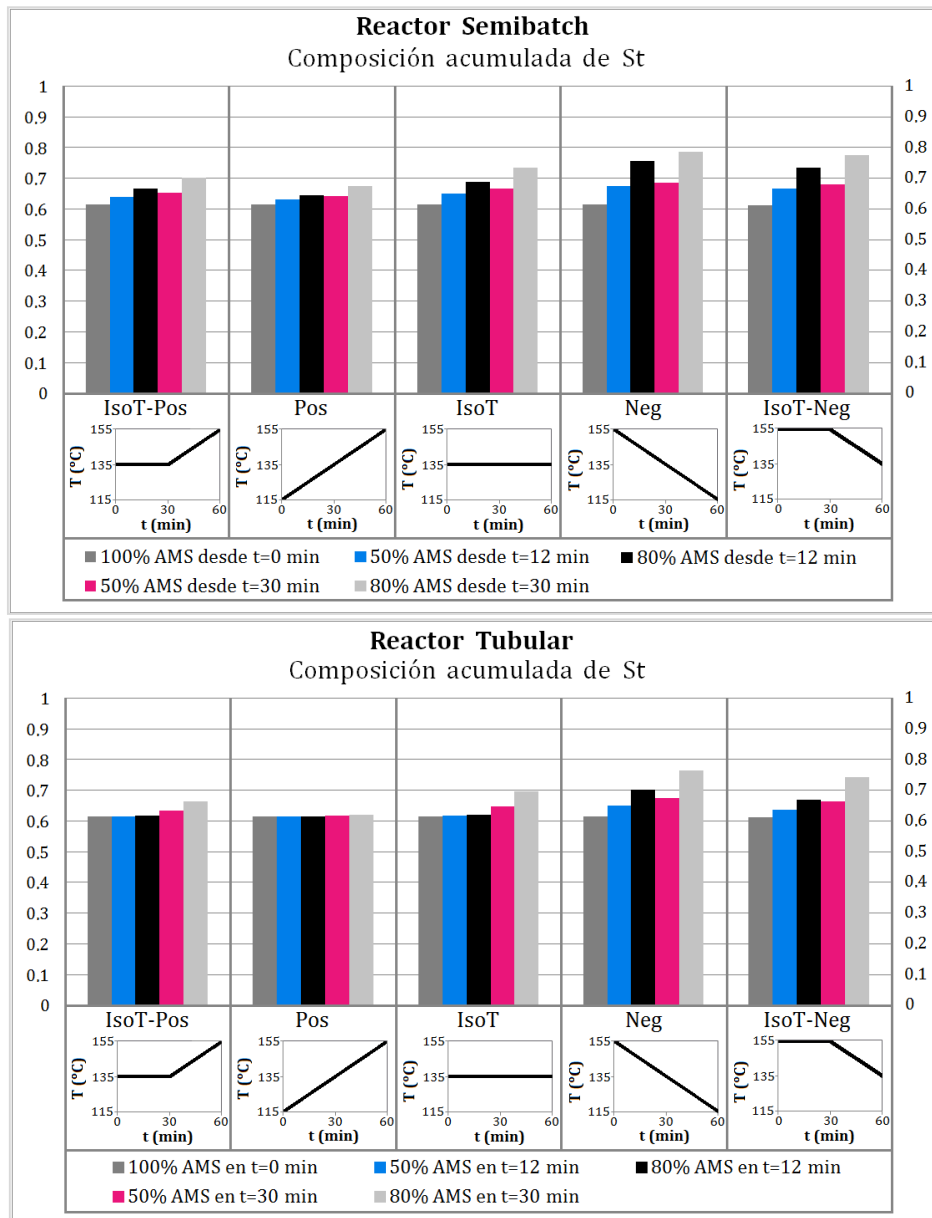
#### 4.5.2 - Efectos sobre la composición del copolímero

Puede observarse en la Figura 4.5 que, como es de esperar, las variaciones en las políticas de alimentación, temperaturas o tipo de reactor, generan cambios considerables en la composición del copolímero. En los casos donde todos los

reactivos se alimentan al inicio de la reacción, los diferentes perfiles de temperatura no afectan la composición del copolímero. Esto sucede debido a que en dicha situación la composición es determinada por las relaciones de reactividad que son consideradas independientes de la temperatura en el rango de temperatura analizado.

La composición del copolímero puede manipularse mediante la combinación de la política de alimentación de AMS y el perfil de temperatura. En general, la derivación de mayores proporciones de AMS a las alimentaciones adicionales a mayores tiempos de reacción conduce a un mayor contenido de St. Esto se debe a que el primer segmento de la cadena es más rico en este monómero, y a que una fracción creciente de AMS queda sin reaccionar. A modo de ejemplo, se puede observar que para el perfil de temperatura isotérmico en el reactor semibatch, la proporción de St en el copolímero producido aumenta de un 62% cuando todo el AMS se alimenta al inicio de la reacción, a un 74% cuando se alimenta el 80% del AMS a partir de los 30 minutos de operación.

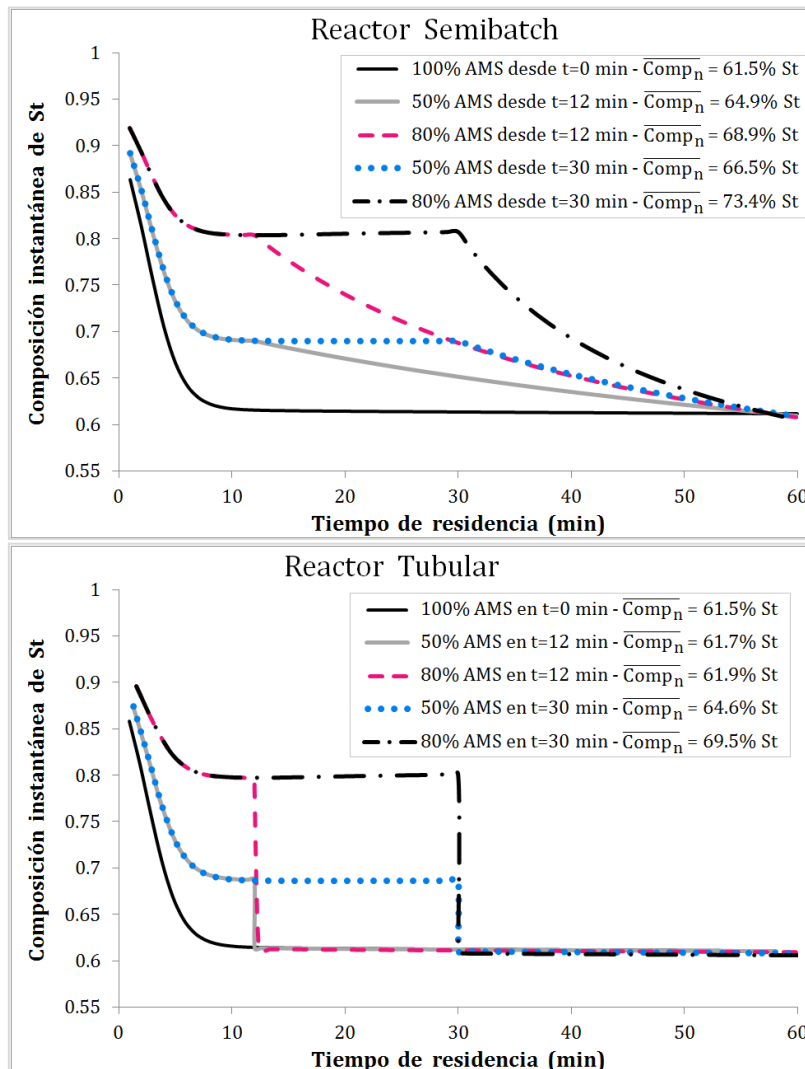
El perfil de temperatura luego del punto de alimentación de AMS también juega un rol importante. Por ejemplo, la alimentación del 80% de AMS en  $t = 30$  min con el perfil de temperatura "*IsoT-Neg*" conduce a una mayor incorporación de AMS que la misma política de alimentación con el perfil "*Pos*". Esto se debe a que el mayor nivel de temperatura en el perfil "*IsoT-Neg*" permite que la reacción llegue a una mayor conversión dando como resultado una mayor incorporación de AMS. Para las políticas operativas estudiadas, la composición promedio del copolímero obtenido en el reactor semibatch parecería ser más sensible a cambios en las condiciones de operación, lo cual le aportaría una mayor flexibilidad para producir varios productos diferenciados.



**Figura 4.5.** Composición promedio en número de St en el copolímero para las distintas políticas de alimentación, perfiles de temperatura y diseño de reactores.

Mientras que la Figura 4.5 mostraba resultados para la composición acumulada al final del tiempo de reacción, en la Figura 4.6 se presenta información sobre cómo afectan las variables de proceso estudiadas a la composición instantánea del copolímero durante el transcurso de la reacción. En esta figura se reporta también la composición acumulada de St al final del tiempo de reacción para cada caso. Los resultados presentados son los correspondientes a la operación isotérmica. Es de destacar que la distribución de la composición a lo largo de la cadena varía

significativamente con las distintas políticas de alimentación. En el caso del reactor tubular, el copolímero producido tiene una estructura más del tipo en bloques. Las cadenas se componen de dos segmentos diferentes fácilmente distinguibles, el primero de los cuales es rico en St. Como es lógico, a medida que la alimentación de AMS se deriva hacia el final del reactor, la proporción de AMS en dicho extremo se incrementa. Un análisis similar se puede hacer para el reactor semibatch. En este caso, sin embargo, los cambios en la composición de la cadena son graduales, resultando en copolímeros más del tipo gradiente.

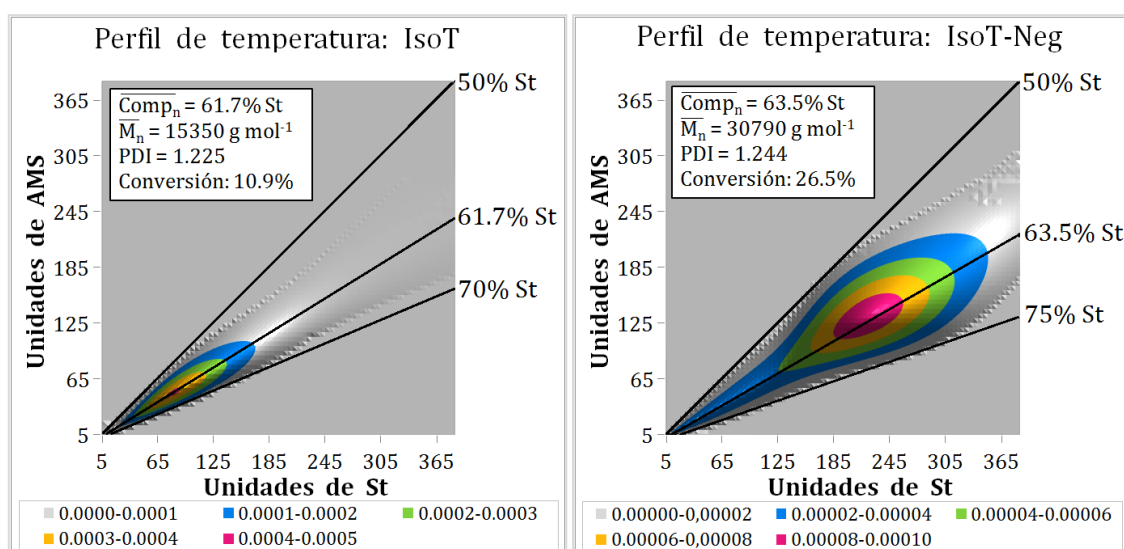


**Figura 4.6.** Composición instantánea de St en el copolímero en formación para las distintas políticas de alimentación y diseños de reactor con un perfil isotérmico.



Para los demás perfiles de temperatura los resultados son similares, lo que indica que el perfil de temperatura no ocasiona cambios importantes en la composición instantánea para ninguna de las políticas de alimentación estudiadas. Sin embargo, dado que la temperatura afecta los niveles de conversión, la composición global sí presenta variaciones considerables. Estos resultados ilustran la importancia de las configuraciones del reactor y de las condiciones operativas para alcanzar diferentes estructuras moleculares y la utilidad de un modelo matemático confiable para analizar el diseño de los diversos procesos.

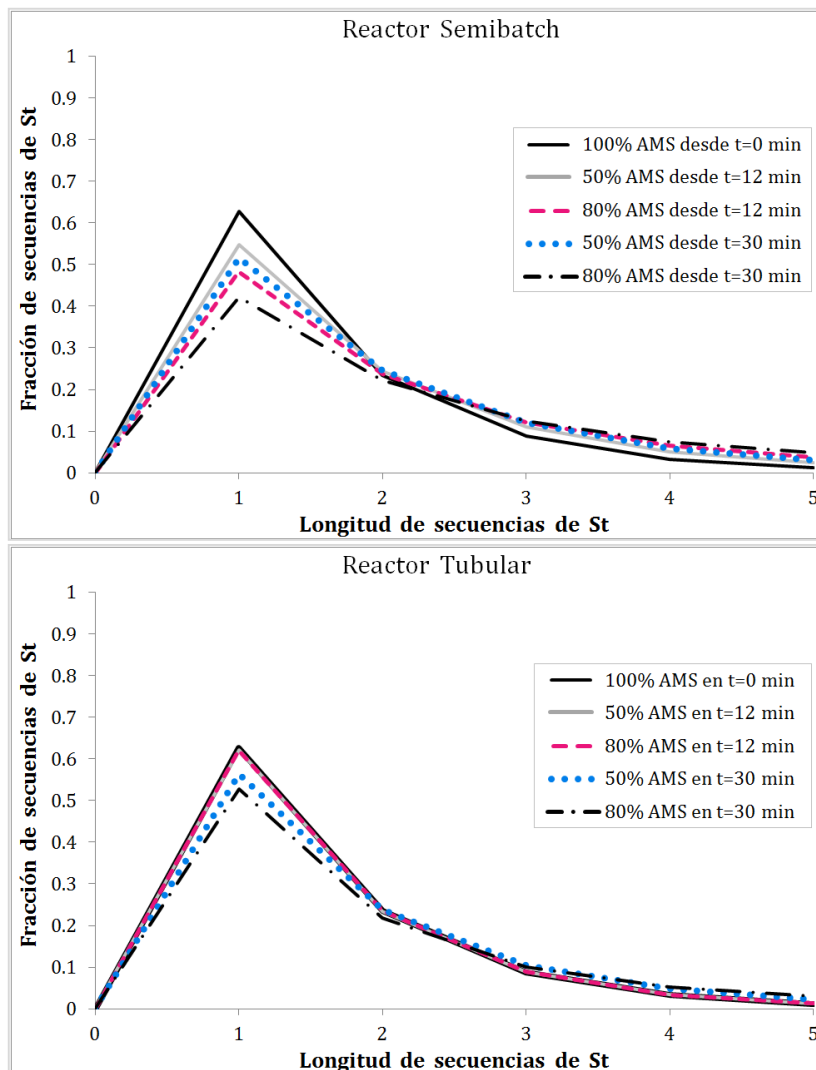
La Figura 4.7 presenta las MWD bivariadas para dos perfiles de temperatura distintos para el reactor tubular y una política de alimentación fija. Para cada caso se presentan los gráficos de contorno de la distribución donde se han incluido las líneas de composición constante como ayuda para la interpretación de la figura. Se pueden apreciar diferencias en los pesos moleculares y en las MW-CCD. Para las demás políticas operativas estudiadas y para el reactor semibatch se obtienen resultados similares.



**Figura 4.7.** Gráficos de contorno y líneas de composición constante para el reactor tubular con el 50% del AMS alimentado al minuto 12 y dos perfiles de temperatura distintos.

### 4.5.3 - Efectos sobre la distribución de longitudes de secuencia

En la Figura 4.8 se puede observar la SLD de St en el copolímero final para la operación isotérmica. No se muestra la correspondiente distribución de longitudes de secuencia del AMS porque el nivel de depropagación de este monómero ocasiona que los bloques del mismo en el copolímero sean todos unitarios. Por su parte, la longitud de las secuencias de St también es pequeña. Para obtener estos resultados solo fue necesario plantear los balances de secuencias (Ecuaciones (4.43)-(4.45)) de hasta 5 unidades de St debido a que la concentración de bloques de mayor longitud es suficientemente pequeña como para asumirla igual a cero.



**Figura 4.8.** Fracción de secuencias de St de distinta longitud para las distintas políticas de alimentación y diseños de reactor con un perfil isotérmico.

Para facilitar la interpretación de la figura los puntos discretos de la distribución fueron conectados mediante líneas continuas. Es posible observar que la disminución de la concentración inicial de AMS en el reactor semibatch permite la producción de un copolímero con una mayor proporción de secuencias de St de más de una unidad. El efecto de las políticas de alimentación en la SLD del copolímero producido en el reactor tubular es menos marcado.

Aun cuando no se muestra aquí, los diferentes perfiles de temperatura también influyen en la SLD de St. Se pudo observar que operando a mayores temperaturas y con mayores concentraciones de St es posible reducir la proporción de secuencias unitarias de este comonomero.

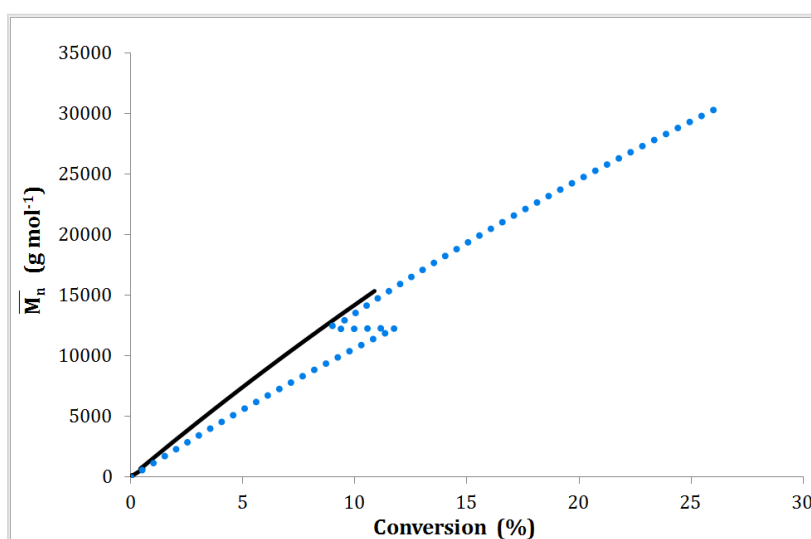
#### **4.5.4 - Acerca del control de la estructura molecular**

En todos los casos estudiados, el índice de polidispersión (PDI) tomó valores entre 1.19 y 1.27, bien por debajo del valor típico de 1.5 para una polimerización radicalaria convencional cuya terminación procede por combinación. Considerando que esto es una medida de la uniformidad del polímero, los bajos valores obtenidos sugieren que la mayoría de las cadenas no están terminadas y están creciendo a una misma velocidad promedio, aun cuando la temperatura permanece en 155°C por un período extendido de tiempo. Sin embargo, un análisis más profundo de los resultados de la simulación muestra que este no es siempre el caso. El modelo detallado provee información complementaria que puede ayudar a cuantificar la profundidad del control mantenido por la técnica de polimerización controlada sobre el crecimiento del polímero.

Una polimerización realmente controlada debe presentar una dependencia lineal del peso molecular promedio en número con la conversión. En las reacciones

estudiadas, la relación entre el  $\overline{M}_n$  y la conversión no es perfectamente lineal pero la desviación es muy pequeña.

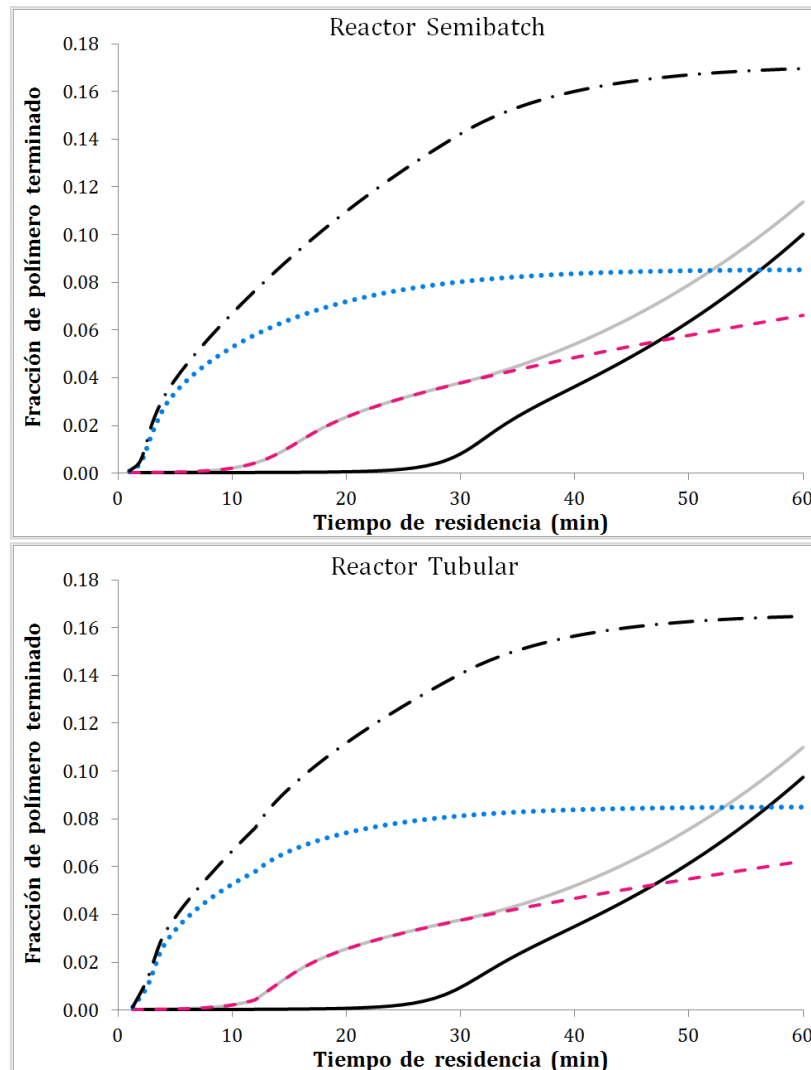
A modo de ejemplo, en la Figura 4.9 se pueden observar las líneas de  $\overline{M}_n$  versus conversión para el reactor tubular con el 50% de AMS inyectado a los 12 minutos y dos perfiles de temperatura distintos. La disminución abrupta de la conversión en el punto de inyección se debe a la dilución del medio de reacción. Esto es observable solo en la curva que corresponde a la polimerización más rápida (con mayor temperatura) ya que en la más lenta la conversión a los 12 minutos es menor a un 0.5%.



**Figura 4.9.**  $\overline{M}_n$  vs. conversión para el reactor tubular con el 50% de AMS alimentado al minuto 12 y dos perfiles de temperatura distintos. Línea llena: perfil “*IsoT*” – Línea punteada: perfil “*IsoT-Neg.*”

El análisis de la MWD bivariable y de la fracción de polímero terminado permite corroborar que las altas temperaturas favorecen las reacciones de terminación. Dado que las cadenas terminadas no pueden continuar con el crecimiento, cuando una terminación significativa ocurre prematuramente en la reacción el material pierde uniformidad. En la Figura 4.10 puede observarse la evolución de la fracción de

moléculas terminadas a lo largo del tiempo de residencia para todos los perfiles de temperatura considerados y una política de alimentación fija.



**Figura 4.10.** Fracción en peso de cadenas terminadas en el medio de reacción para los distintos perfiles de temperatura y diseños de reactor con la misma política de alimentación (50% de AMS alimentado en/desde  $t = 12$  minutos).

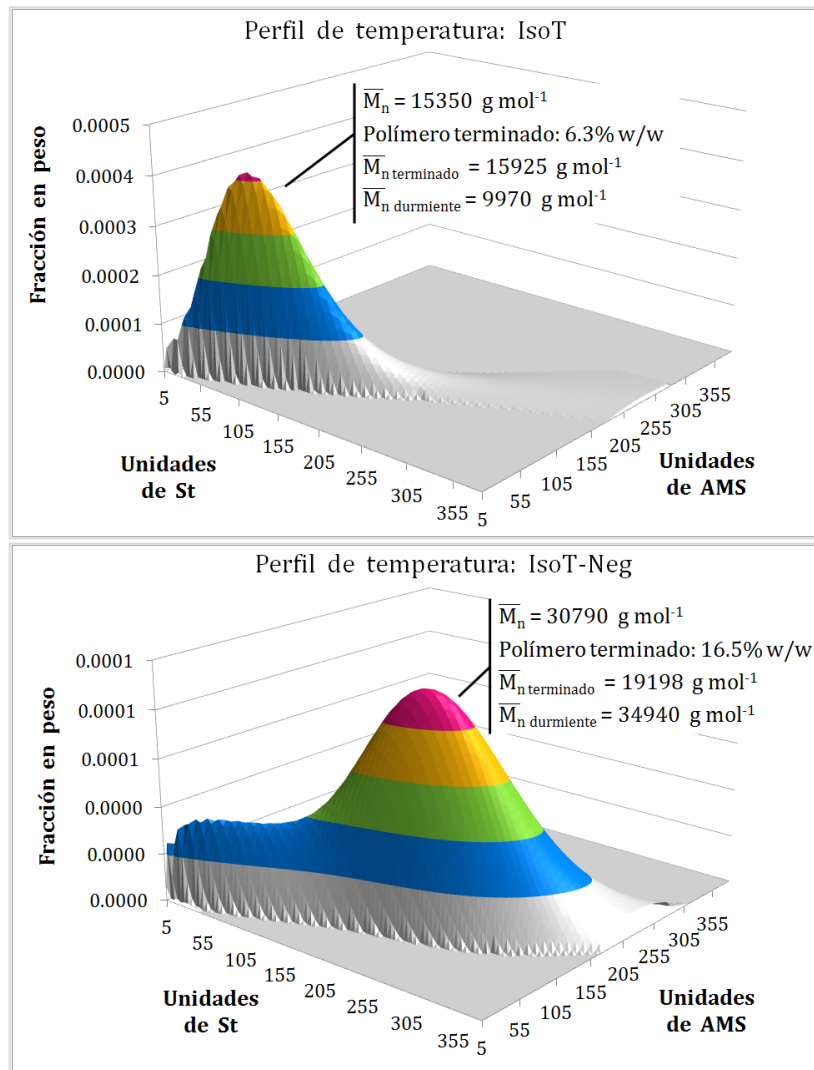
— IsoT-Pos - — Pos - - - IsoT - •••• Neg - - . - IsoT-Neg

Como se desprende de la figura, en las simulaciones realizadas el porcentaje de cadenas terminadas generalmente se mantuvo alrededor del 10%, lo cual puede considerarse favorable. Sin embargo, para el perfil de temperatura "IsoT-Neg" este porcentaje llega a superar el 16% (Figura 4.10). Pese a que es posible alcanzar altas conversiones y mayores pesos moleculares operando a altas temperaturas, es claro

que la fracción de polímero terminado se incrementa rápidamente bajo dichas condiciones.

La MWD bivariable revela que cuando la temperatura permanece a 155°C durante la primera mitad del tiempo de residencia total se obtiene una importante fracción de cadenas terminadas. Para todas las políticas operativas y tipos de reactor, la MWD del perfil "*IsoT-Neg*" muestra una parte plana en la región de bajos pesos moleculares y el pico principal en las altas longitudes de cadena. A modo de ejemplo, es posible comparar en la Figura 4.11 las MWD resultantes a tiempo final de la misma operación en un reactor tubular con dos perfiles de temperatura diferentes. En la figura también se presentan los valores de peso molecular promedio en número del polímero global, del polímero terminado y de los radicales durmientes, y la fracción de polímero terminado.

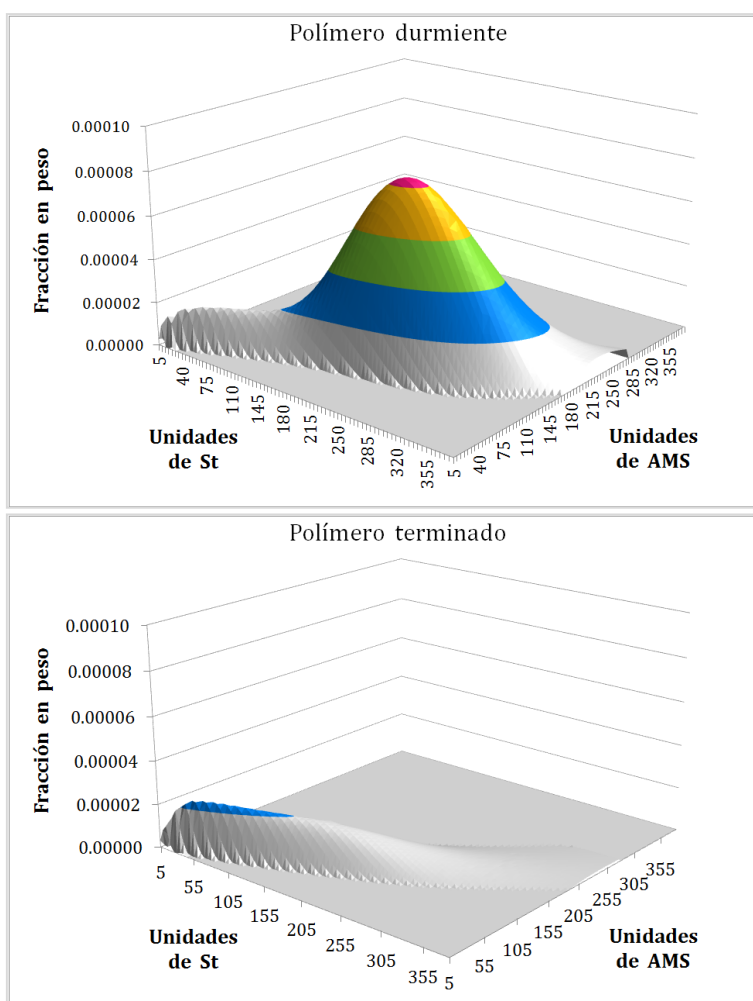
Los resultados son llamativamente diferentes. Para el perfil "*IsoT*", la MWD es simétrica y no muestra ningún rasgo particular en la zona de bajos pesos moleculares. Por el contrario, en la operación con el perfil "*IsoT-Neg*" aparece una región plana importante, como ya se mencionó, con el agregado de un pico apenas visible.



**Figura 4.11.** MWD del copolímero para el reactor tubular con la misma política de alimentación (50% de AMS inyectado en  $t = 12$  minutos) y dos perfiles de temperatura distintos (“IsoT” e “IsoT-Neg”).

En la Figura 4.12 se muestran las MWD bivariantes para el perfil “IsoT-Neg” del polímero durmiente y del polímero terminado, los dos componentes principales del copolímero global. Observando esta figura se puede verificar que la ubicación del pequeño pico en la MWD global corresponde a las cadenas terminadas, mientras que el pico principal está conformado por radicales durmientes. Esto se corresponde con los valores de  $\overline{M}_n$ . El peso molecular promedio del copolímero global está en un valor medio entre el del polímero durmiente y el terminado. Cuanto menor sea la fracción de polímero terminado, el  $\overline{M}_n$  correspondiente al copolímero global será más cercano

al de la especie durmiente, indicando que la estructura molecular está mejor controlada y el material será más uniforme.



**Figura 4.12.** MWD del copolímero terminado y durmiente para el reactor tubular, perfil de temperatura "IsoT-Neg" y 50% de AMS inyectados a los  $t = 12$  minutos.

## 4.6 - Conclusiones del capítulo

---

Fue posible modelar exitosamente la copolimerización de St y AMS por NMP para varios diseños de reactor. Las predicciones del modelo incluyen la MW-CCD y la evaluación del efecto de la temperatura sobre las propiedades finales del material. Al día de hoy, ambos aspectos casi no habían sido considerados en la literatura para sistemas de CRcoP.



Los resultados son de mucha utilidad para seleccionar el proceso y las condiciones de diseño que mejor se adapten para producir un material con características determinadas. Por otra parte, la existencia de un modelo confiable que sirva para evaluar cómo son afectadas las propiedades del copolímero por variaciones en la temperatura es de suma utilidad, sobre todo considerando que dichas variaciones son comunes debido a fallas de control. Un conocimiento adecuado de este aspecto de la reacción puede mejorar la operación diaria, reduciendo al mínimo la producción de material fuera de especificación al encontrar nuevos usos adecuados a cada resina mediante el correcto análisis de las propiedades resultantes.

Tanto la alta temperatura como la alimentación distribuida de AMS favorecen la obtención de mayores pesos moleculares y contenidos de St más grandes en el copolímero final.

La población de cadenas terminadas permanece baja, incluso cuando se opera a altas temperaturas, siempre y cuando ese nivel de temperatura no se mantenga por un periodo de tiempo muy largo. En este sentido, el modelo resultó ser una herramienta de utilidad para caracterizar adecuadamente y de forma muy completa el material que está siendo producido. Se probó que la simulación de tan solo las propiedades medias es insuficiente para determinar con detalle la estructura molecular de los copolímeros.

El modelo predice que las secuencias de St son mayormente cortas, mientras que todas las de AMS son unitarias. Al distribuir la alimentación de AMS o incrementar la temperatura, el copolímero se hace más rico en St, con bloques más largos de este comonomero.

Debido a su mayor flexibilidad, el reactor semibatch parece ser el más adecuado para lograr una sintonía más fina de las propiedades moleculares: las variaciones en

las condiciones operativas o en las características de diseño permiten obtener un abanico más amplio de composiciones de copolímero y estructuras moleculares que su contraparte tubular. Sin embargo, los reactores tubulares (que debido a su naturaleza de flujo continuo son más apropiados para la producción a gran escala) han probado ser menos sensibles a las variaciones de temperatura.

Por otro lado, la capacidad de manipular el perfil de temperatura puede expandir considerablemente la flexibilidad de ambos tipos de reactores, puesto que permite incrementar el abanico de productos. Lo que es más, dada esta información es posible adaptar el diseño de los reactores (incluso aquellos ya construidos) para producir resinas diferentes.

Al mismo tiempo, aun cuando este modelo ha sido desarrollado para el estudio de la copolimerización mediada por nitróxidos de St y AMS, es posible generalizarlo para considerar otros tipos de polimerización radicalaria controlada o incluir más pares de comonómeros.

Finalmente, resta resaltar que el modelo provee información detallada de la variación de la estructura molecular del copolímero de acuerdo a las condiciones de operación y diseño, lo cual es especialmente útil para la operación del proceso. Esto posiciona al modelo como una herramienta valiosa que podría emplearse para predecir las propiedades del material antes de realizar cualquier cambio en el régimen de operación. Del mismo modo, y tal como se verá en el Capítulo 6, tiene un enorme potencial para realizar optimizaciones que asistan en la producción de copolímeros diseñados a medida.

## CAPÍTULO 5

---

*Simulación de sistemas de  
copolimerización vía RAFT*



## 5.1 - Estado del arte

---

Como se vio con anterioridad en el Capítulo 3, la principal dificultad en modelar sistemas de polimerización RAFT reside en la existencia de una especie intermediaria de dos ramas. El modelado riguroso de estos sistemas no puede realizarse de forma completa si no se tiene en cuenta la relación entre cada rama de dicha especie. Por otro lado, el modelado de un sistema de copolimerización involucra en principio dos variables distribuidas, correspondientes al número de unidades de cada comonomero en la cadena. Por lo tanto, resulta evidente que la complejidad del sistema de ecuaciones a modelar aumenta considerablemente cuando se trata de simular sistemas de copolimerización RAFT, donde la especie del aducto de dos ramas tiene cuatro variables distribuidas de interés, la cantidad de cada comonomero en cada una de las dos ramas.

Los estudios de simulación de copolimerización radicalaria controlada con mecanismo RAFT son escasos. Wang y col.<sup>[93]</sup> realizaron un estudio teórico de copolimerización RAFT utilizando el método de los momentos. Para dos conjuntos de relaciones de reactividad distintos analizaron la variación en las propiedades del copolímero para las operaciones en batch y semibatch y finalmente determinaron políticas de alimentación óptimas para sintetizar materiales con composición instantánea uniforme o gradiente lineal. Los autores basaron el mecanismo cinético en la teoría de terminación de los radicales intermedios (IRT) y validaron su modelo con datos experimentales obteniendo un buen ajuste de los mismos. Sin embargo, se limitaron a considerar la longitud total de cadena contando la cantidad de unidades que la componen sin tener en cuenta el tipo de monómero. De esta manera, los momentos utilizados son de un solo índice, por lo cual el potencial del modelo se ve

reducido pese a que resulta considerablemente más sencillo de resolver. En un trabajo posterior, Sun y col.<sup>[126]</sup> utilizaron dicho modelo para simular la síntesis de estireno y butil acrilato mediada por benzil ditioisobutirato y determinar políticas óptimas de alimentación para sintetizar copolímeros con una composición gradiente lineal. Finalmente, Sun y col.<sup>[127]</sup> programaron una bomba dosificadora para preparar copolímeros de estireno-butil acrilato con perfiles de composición uniforme, gradiente lineal, gradiente hiperbólico, tri-bloque y con un bloque intermedio gradiente lineal. De esta manera, obtuvieron copolímeros con las distribuciones de composición esperadas al mismo tiempo que el modelo ajustaba razonablemente bien los pesos moleculares y la conversión alcanzados.

Zargar y Schork<sup>[87]</sup> utilizaron el método de los momentos y realizaron balances de secuencias de monómeros de modo de obtener las propiedades medias junto con la distribución de secuencias de copolímeros sintetizados por RAFT. El objetivo de su trabajo fue poner en evidencia la posibilidad de realizar estudios teóricos de gran utilidad mediante el modelado de balances de secuencias con el método de los momentos. Por tal razón, en su trabajo tomaron valores cinéticos típicos para reacciones RAFT y utilizaron dos conjuntos de relaciones de reactividad distintos para incluir el comportamiento de diferentes pares de comonómeros. Con el modelo desarrollado, los autores analizaron cómo producir segmentos de cadena más ricos en uno de los monómeros. Llegaron a la conclusión de que el modelo de secuencias era más apropiado que los enfoques estadísticos comúnmente usados debido a la mayor información que es posible obtener con él. Sin embargo, el estudio desarrollado se apoya en varias simplificaciones importantes. En primera instancia, al igual que en el trabajo citado previamente, hicieron el cálculo de composición acumulada del copolímero en base a la diferencia entre la concentración inicial y final

de cada comonomero. Esto implica no contemplar las unidades de cada monómero presente en las cadenas sino trabajar con longitudes de cadena totales. Por otro lado, el mecanismo cinético que consideraron no tiene en cuenta la formación del aducto de 2 ramas ya que asume que la transferencia del grupo RAFT de un radical a otro es instantánea. Debido a esto, se pierde toda información de la especie intermedia y es imposible tener en cuenta reacciones en las que pudiera participar, tales como la terminación cruzada con radicales. Ye y Schork<sup>[42]</sup> validaron su modelo con datos experimentales reportados para una homopolimerización RAFT. Luego realizaron un análisis más completo de diversos sistemas de copolimerización con distintas relaciones de reactividad controlando la composición del copolímero para determinar políticas de alimentación que permitieran un material con composición uniforme o gradiente lineal de composición.

Salami-Kalajahi y col.<sup>[128]</sup> utilizaron el método de los momentos para ajustar conversión y composición acumulada del copolímero con datos experimentales de la copolimerización de estireno y butil acrilato mediada por benzil ditioisobutirato tomados del trabajo de Sun y col.<sup>[126]</sup> El modelo considera la terminación cruzada del aducto de 2 ramas con radicales activos. Además de lograr un excelente ajuste de los datos, los autores analizaron la variación de polidispersión y fracción de moléculas activas al alimentar distintas concentraciones iniciales de los reactivos. Sin embargo el trabajo es poco claro acerca de qué ecuaciones de balance y momentos están siendo utilizadas para la copolimerización considerada.

Hlalele y col.<sup>[129]</sup> estudiaron la copolimerización en emulsión de butadieno y acrilonitrilo e implementaron un enfoque matemático sencillo en PREDICI para comparar diferentes protocolos experimentales e identificar tendencias. El modelo fue utilizado únicamente para ajustar datos de conversión y peso molecular promedio

en número. No se logró un ajuste satisfactorio de esta última propiedad, que los autores atribuyeron a reacciones de ramificación no consideradas. Para superar este inconveniente, los autores añadieron una correlación semi-empírica que relaciona el peso molecular con el grado de ramificación. Observaron en esto una posibilidad de cuantificar el grado de ramificación mediante el ajuste de este parámetro.

Otros estudios analizan procesos de copolimerización RAFT pero con énfasis en otras características moleculares, por lo cual los resultados obtenidos no son comparables con el estudio realizado a en esta tesis. Por ejemplo, Monteiro<sup>[84]</sup> realizó un estudio de la formación de copolímeros en bloque a través del proceso RAFT mediante el método de los momentos. Sin embargo, dado que en los copolímeros en bloque es posible tratar cada tramo de cadena como un homopolímero, solamente se consideró la longitud de cadena total. Por otro lado, este trabajo consideró que la fragmentación era rápida por lo cual no discutió la influencia de una cinética de fragmentación lenta (SF) o terminación de los radicales intermedios (IRT), considerando que solo influyen en la velocidad de reacción y tienen poco efecto sobre la distribución de pesos moleculares (MWD). La simulación permitió al autor encontrar relaciones no intuitivas entre la polidispersión de los bloques y la longitud de cadena del polímero y pudo verificar que las predicciones de este método concordaron perfectamente con las obtenidas con el software PREDICI.

Zhou y col.<sup>[130]</sup> modelaron mediante el método de momentos datos experimentales de la síntesis de polímeros tri-bloque con cinética RAFT de acuerdo a la teoría IRT. Los autores lograron un buen ajuste de la cinética de la polimerización con los perfiles de concentración determinados teóricamente. Además, los resultados de la simulación mostraron que las concentraciones iniciales de monómero, iniciador y agente de transferencia RAFT tenían un mismo efecto sobre la conversión, la longitud



de cadena y el índice de polidispersión aunque influían en distinto grado. Al igual que Monteiro,<sup>[84]</sup> los autores trabajaron solamente con la longitud de cadena total. En otro caso, Wang y col.<sup>[85]</sup> estudiaron la copolimerización de monómeros vinílicos con una pequeña cantidad de monómeros divinílicos. El agregado de una pequeña cantidad de monómero con dos ligaduras dobles genera entrecruzamiento en el polímero por lo que los autores analizaron teóricamente la influencia de los mecanismos RAFT en este proceso. Para tal fin utilizaron momentos de tres índices: el primero considera el número de unidades monoméricas en la molécula, el segundo cuenta los centros radicales y el último, la cantidad de grupos RAFT. Dada la complejidad de este sistema los autores consideraron que la cantidad del aducto de 2 ramas era despreciable por lo que tampoco tuvieron en cuenta la reacción de terminación cruzada. De forma muy similar, Wang y col.<sup>[41]</sup> estudiaron el proceso de hiper-ramificación en la copolimerización de acrilamida (AM) y *n,n'*-metileno bis(acrilamida) (BisAM) mediada por ácido benziltritiocarbonil propiónico como agente de transferencia. El agregado de BisAM permite sintetizar una poli(acrilamida) hiper-ramificada sin llegar a la gelación, por lo cual los autores analizaron teóricamente cómo influía la política de alimentación y la relación entre el agente de transferencia y el BisAM en la formación de las ramas. Para tal fin, los autores también utilizaron momentos de tres índices con los cuales consideraban el número de unidades monoméricas en la molécula, los centros radicales y la cantidad de grupos RAFT. Pese a la complejidad de estas simulaciones, el estudio realizado tiene poca relación con el proceso de copolimerización que es tema de estudio en esta tesis.

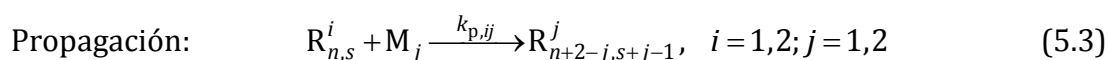
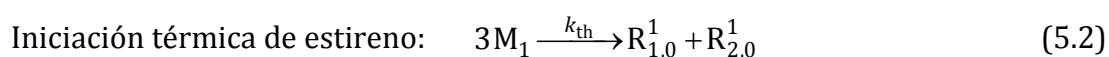
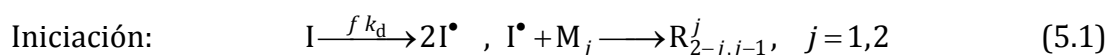
De lo anteriormente expuesto surge que, hasta donde fue posible investigar, ninguno de los trabajos publicados incluye información de la MWD del polímero producido mediante estos procesos.

## 5.2 - Mecanismo cinético de la copolimerización RAFT

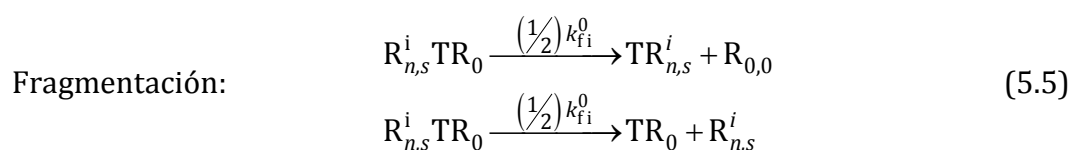
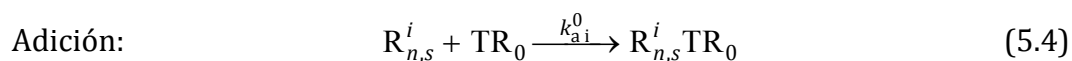
---

Tal como fue expuesto con anterioridad, las teorías cinéticas de fragmentación lenta (SF), terminación de radicales intermedios (IRT) y terminación de radicales intermedios con oligómeros (IRTO) fueron planteadas para considerar la disminución de la velocidad de polimerización observada en determinados procesos RAFT, tales como las polimerizaciones mediadas por benzoatos y por algunos carbamatos. Este fenómeno puede tener efectos importantes sobre la conversión y el tiempo de reacción de estos procesos, por lo que es importante contar con modelos para las tres teorías cinéticas de la polimerización RAFT. En esta tesis se desarrolló un modelo que responde a la teoría SF. Por razones de tiempo, el desarrollo de los modelos que corresponden a las cinéticas IRT o IRTO está contemplado como trabajo a futuro debido al alto grado de dificultad que entraña.

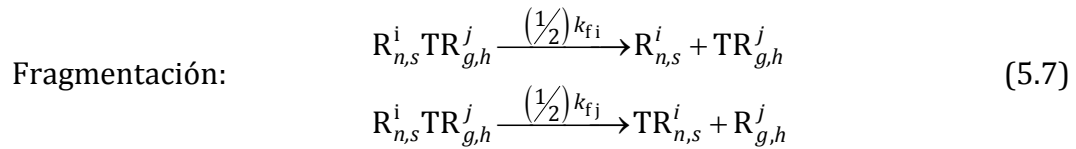
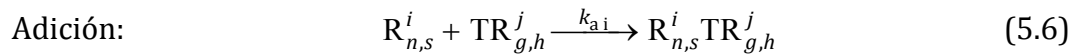
El mecanismo cinético para la copolimerización RAFT acorde a la teoría cinética de fragmentación lenta (SF) es:



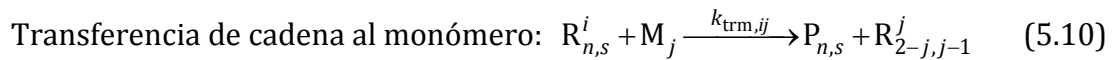
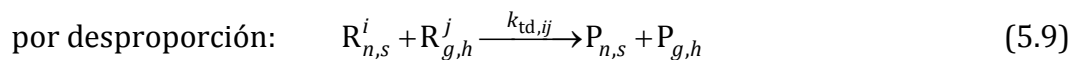
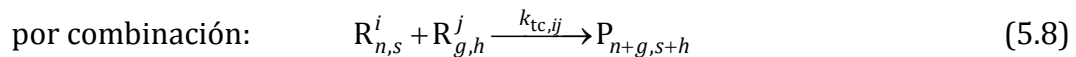
*Pre-equilibrio*



### *Equilibrio principal*



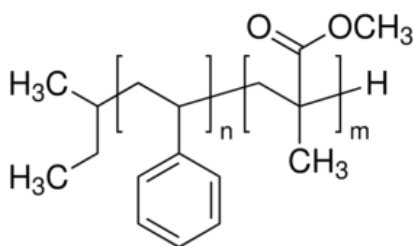
### *Terminación de cadena*



Las especies químicas involucradas son: iniciador (I), monómeros  $M_1$  y  $M_2$ , los radicales activos terminados en el monómero  $i$  con  $n$  unidades de  $M_1$  y  $s$  unidades de  $M_2$  ( $R_{n,s}^i$ ), los radicales durmientes de 1 rama terminados en  $M_i$  con  $n$  unidades de  $M_1$  y  $s$  unidades de  $M_2$  ( $TR_{n,s}^i$ ), los aductos de 2 ramas con  $n$  unidades de  $M_1$  y  $s$  unidades de  $M_2$  en una rama terminada en  $M_i$  y  $g$  unidades de  $M_1$  y  $h$  unidades de  $M_2$  en la otra rama terminada en  $M_j$  ( $R_{n,s}^i TR_{g,h}^j$ ), el agente RAFT de transferencia de cadena o CTA ( $TR_0$ ), y el polímero terminado con  $n$  unidades de  $M_1$  y  $s$  unidades de  $M_2$  ( $P_{n,s}$ ).

Se utilizó como caso de estudio la copolimerización en masa de estireno ( $St = M_1$ ) y metacrilato de metilo ( $MMA = M_2$ ) mediada por cumil fenil ditioacetato (CTA) y BPO como iniciador. En todos los casos presentados se consideró una operación batch. Este sistema se consideró propicio para realizar las simulaciones debido al importante interés científico y tecnológico de los copolímeros de St y MMA (o poli(St-co-MMA), ver Figura 5.1). El poliestireno y sus copolímeros tienen importantes aplicaciones como películas, espumas y componentes estructurales.<sup>[131]</sup>

La variedad en bloque del poli(St-*co*-MMA) es uno de los copolímeros más estudiados para la producción de patrones a nanoescala debido a que los patrones morfológicos pueden mantenerse a lo largo de toda la película de material y a la facilidad para remover el PMMA mediante la exposición a radiación UV.<sup>[8]</sup> Por otro lado, la capacidad de los copolímeros gradientes de formar regiones de interfase más anchas genera la expectativa de que estos materiales tengan un desempeño superior en determinados campos que sus contrapartes en bloque. De hecho, se ha demostrado que copolímeros del tipo poli(St-*grad*-MMA) pueden actuar como estabilizadores en mezclas de poliestireno/poli(metil metacrilato) y poli(cloruro de vinilo)/poli(estireno butadieno estireno).<sup>[23]</sup>



**Figura 5.1.** Poli(estireno-*co*-metil metacrilato).

Por otra parte, existe abundante información disponible acerca de las constantes cinéticas correspondientes a la copolimerización radicalaria convencional de este par de comonómeros. Sin embargo, la información para sistemas de copolimerización RAFT es muy escasa y la gran mayoría de los trabajos publicados donde estudian la cinética de estos procesos consideran una transferencia rápida acorde a la reacción (3.1). Utilizando esta aproximación, en la que se desprecia la contribución del aducto de 2 ramas en la polimerización, es posible modelar a grandes rasgos la polimerización RAFT pero no se obtiene información de ningún tipo acerca del aducto intermediario. Además, se estarían despreciando los efectos de los fenómenos de ralentización de la velocidad de polimerización. Por este motivo estos parámetros no

son adecuados cuando el sistema presenta una cinética de fragmentación lenta (SF) o la especie intermediaria de 2 ramas participa en otras reacciones (IRT o IRT0).

Debido a esto se decidió utilizar una combinación apropiada de constantes de velocidad de fragmentación y adición de homopolimerizaciones RAFT realizadas a la misma temperatura y utilizando el mismo agente de transferencia e iniciador. Para tal fin se utilizó como referencia el trabajo realizado por Barner-Kowollik y col.<sup>[88]</sup> donde se presentan valores de las constantes de velocidad de dichas reacciones para las homopolimerizaciones RAFT en masa de St y MMA mediadas por cumil fenil ditioacetato (CTA) con BPO como iniciador (I) realizadas a una temperatura constante de 60°C. Estas constantes se obtuvieron asumiendo la teoría SF para el mecanismo de reacción.

Es importante destacar que el modelo presentado puede ser utilizado para cualquier otra copolimerización vía RAFT reemplazando los parámetros cinéticos correspondientes.

De acuerdo al mecanismo cinético considerado, la composición instantánea del monómero 1 se define como:

$$Comp\_Inst_{M_1} = \frac{k_{p,11}[M_1]\lambda_{0,0}^1 + k_{p,21}[M_1]\lambda_{0,0}^2}{\left\{ \begin{array}{l} k_{p,11}[M_1]\lambda_{0,0}^1 + k_{p,21}[M_1]\lambda_{0,0}^1 + \\ k_{p,12}[M_2]\lambda_{0,0}^1 + k_{p,22}[M_2]\lambda_{0,0}^2 \end{array} \right\}} \quad (5.11)$$

Los parámetros cinéticos utilizados se reportan en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1.** Parámetros cinéticos utilizados en el modelado de la copolimerización de St y MMA mediada por RAFT.

Reacción	Parámetros	Unidades
Iniciación	$f = 0.62$	
	$k_d = 1.02 \times 10^{17} \exp\left(-\frac{30000}{1.987 \cdot T}\right)$	$\text{min}^{-1}$
	$k_{th} = 1.314 \times 10^6 \exp\left(\frac{-13810}{T}\right)$	$\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$
Propagación	$k_{p,11} = 2.56 \times 10^9 \exp\left(\frac{-7769.17}{1.987 \cdot T}\right)$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
	$k_{p,22} = 2.656 \times 10^8 \exp\left(\frac{-6000}{1.987 \cdot T}\right)$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
	$rx_1 = 0.57$	
	$rx_2 = 0.41$	
	$k_{p,12} = \frac{k_{p,11}}{rx_1}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
	$k_{p,21} = \frac{k_{p,22}}{rx_2}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
Adición	$k_{a,1} = k_{a,1}^0 = 3.36 \times 10^7$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
	$k_{a,2} = k_{a,2}^0 = 6 \times 10^5$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
Fragmentación	$k_{f,1} = k_{f,1}^0 = k_{f,2} = k_{f,2}^0 = 16.2$	$\text{min}^{-1}$

Terminación	$k_{tc,11} = 1.83 \times 10^{-7} (k_{p,11})^2 \exp\left(\frac{12452.2}{1.987 \cdot T}\right)$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$	
	$k_{tc,22} = 0$		
	$k_{td,11} = 0$		
	$k_{td,22} = 5.88 \times 10^9 \exp\left(\frac{-701}{1.987 \cdot T}\right)$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$	
	$k_{tc,12} = (1 - f_{dc}) f_{i12} \sqrt{k_{tc,11} k_{td,22}}$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$	
	$k_{td,12} = f_{dc} f_{i12} \sqrt{k_{tc,11} k_{td,22}}$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$	
	$f_{dc} = 0.5$		
	$f_{i12} = 1.616$		
	Transferencia al monómero	$k_{trm,11} = k_{p,11} 0.22 \exp\left(\frac{-2820}{T}\right)$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
		$k_{trm,22} = k_{p,22} \cdot 5.15 \times 10^{-5}$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
$k_{trm,12} = k_{p,12} \cdot \frac{k_{trm,22}}{k_{p,22}}$		$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$	
$k_{trm,21} = k_{p,21} \cdot \frac{k_{trm,11}}{k_{p,11}}$		$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$	

---

Se asumió que la fragmentación y adición en las etapas de pre-equilibrio y equilibrio principal se desarrollaban a la misma velocidad debido a la falta de datos discriminados de las constantes de velocidad correspondientes. Las constantes de adición y fragmentación de la copolimerización fueron tomadas iguales a aquellas para la homopolimerización del monómero correspondiente, de acuerdo a los valores reportados por Barner-Kowollik y col.<sup>[88]</sup> Cuando los sitios activos involucrados corresponden a monómeros diferentes, la constante cinética utilizada corresponde al monómero final presente en la cadena que, o bien se adiciona, o se separa de la

entidad correspondiente al agente RAFT. Por ejemplo, la constante de velocidad de reacción de la adición de  $R_{n,m}^1$  a  $TR_{g,h}^2$  es la correspondiente al monómero 1,  $k_{a,1}$ , puesto que el radical es la entidad que se incorpora al agente RAFT. Del mismo modo, cuando se separa un radical  $R_{n,m}^1$  del aducto de 2 ramas  $R_{n,m}^1 TR_{g,h}^2$  la constante de velocidad de reacción que se utiliza es la  $k_{f,1}$ .

Las expresiones de densidad utilizadas para calcular el volumen de reacción son las siguientes:<sup>[48, 125]</sup>

$$\rho_{\text{mix}} = \left( \frac{x_{\text{St}}}{\rho_{\text{St}}} + \frac{x_{\text{MMA}}}{\rho_{\text{MMA}}} + \frac{x_{\text{I}}}{\rho_{\text{I}}} + \frac{x_{\text{CTA}}}{\rho_{\text{CTA}}} + \frac{x_{\text{homoPSt}}}{\rho_{\text{homoPSt}}} + \frac{x_{\text{homoPMMA}}}{\rho_{\text{homoPMMA}}} \right)^{-1} \quad (5.12)$$

$$\rho_{\text{St}} = 919.3 - 0.665 \cdot T(^{\circ}\text{C}) = \rho_{\text{I}} = \rho_{\text{CTA}} \quad - \quad \rho_{\text{MMA}} = 936 - 0.265 \cdot T(^{\circ}\text{C}) \quad (5.13)$$

$$\rho_{\text{homoPSt}} = 992.6 - 0.265 \cdot T(^{\circ}\text{C}) \quad - \quad \rho_{\text{homoPMMA}} = 1190 - 0.265 \cdot T(^{\circ}\text{C}) \quad (5.14)$$

Tal como fue explicado en el Capítulo 4, en estas expresiones  $\rho_{\text{mix}}$  es la densidad de la mezcla de reacción,  $\rho_i$  y  $x_i$  representan respectivamente las densidades y las fracciones en masa de la especie  $i$  con  $i = \text{St, MMA, I, Te, poli(St) y poli(MMA)}$ . Las fracciones en masa de las especies de bajo peso molecular se calculan de acuerdo a la Ecuación (4.53). La fracción aparente de cada homopolímero en la cadena de copolímero se calculan con las expresiones de la Ecuación (4.54) donde  $\text{homoP}(M_1)$  y  $\text{homoP}(M_2)$  se refieren a la fracción de poli(St) y poli(MMA), respectivamente.

### 5.2.1 - Momentos y pgf de la MWD

Para el modelado del mecanismo cinético presentado es necesario definir los siguientes momentos para cada especie polimérica considerada:



Momento de orden  $a, b$  ( $a, b = 0,0; 0,1; 0,2; 1,1; 1,0; 2,0$ ) de los radicales activos con una unidad final de monómero  $i$  ( $i = 1, 2$ ),  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$ :

$$\lambda_{a,b}^i = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^a m^b [R_{n,m}^i] \quad (5.15)$$

Momento de orden  $a, b$  ( $a, b = 0,0; 0,1; 0,2; 1,1; 1,0; 2,0$ ) de los radicales durmientes de 1 rama con una unidad final de monómero  $i$  ( $i = 1, 2$ ),  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$ :

$$\mu_{a,b}^i = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^a m^b [TR_{n,m}^i] \quad (5.16)$$

Momento de orden  $a, b$  ( $a, b = 0,0; 1,0; 0,1; 2,0; 1,1; 0,2$ ) de las cadenas de polímero terminado con  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$ :

$$\varepsilon_{a,b} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^a m^b [P_{n,m}] \quad (5.17)$$

Momento de orden  $a, b$  ( $a, b = 0,0; 0,1; 0,2; 1,1; 1,0; 2,0$ ) de los aductos de 2 ramas en el pre-equilibrio (una rama con longitud cero) con una unidad final de monómero  $i$  ( $i = 1, 2$ ),  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$ :

$$\omega_{a,b}^i = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^a m^b [R_{n,m}^i TR_0] \quad (5.18)$$

Momento parcial de orden  $0, 0$  de los aductos de 2 ramas, con una rama terminada en monómero  $i$  y la otra en monómero  $j$ , con respecto a la rama con  $g$  unidades de  $M_1$  y  $h$  unidades de  $M_2$ :

$$d\gamma_{n,m}^{i,j} = \sum_{g=0}^{\infty} \sum_{h=0}^{\infty} [R_{n,m}^i TR_{g,h}^j] \quad (5.19)$$

El momento parcial  $d\gamma_{n,m}^{i,j}$  cuenta el número total de moles de moléculas del aducto con una rama con  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$  por lo cual es una

especie dependiente de dichas longitudes. El uso de este momento parcial permite considerar los pasos cinéticos en los que reacciona solamente la rama con longitud ( $n, m$ ). Considerando los sitios activos al final de cada rama, en este caso debemos considerar cuatro especies:  $d\gamma_{n,m}^{1,1}$ ,  $d\gamma_{n,m}^{2,2}$ ,  $d\gamma_{n,m}^{1,2}$ ,  $d\gamma_{n,m}^{2,1}$ . Las últimas dos especies no son iguales en este caso, puesto que el superíndice inicial indica la unidad terminal que posee la rama de la que se cuentan las unidades monoméricas.

Momento de orden  $a, b$  ( $a, b = 0,0; 1,0; 0,1; 2,0; 1,1; 0,2$ ) del momento parcial de orden 0,0 de los aductos de 2 ramas, con una rama terminada en monómero  $i$  y la otra en monómero  $j$ :

$$\gamma_{a,b}^{i,j} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^a m^b d\gamma_{n,m}^{i,j} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^a m^b \sum_{g=0}^{\infty} \sum_{h=0}^{\infty} [R_{n,m}^i \text{TR}_{g,h}^j] = \Gamma_{a,b,0,0}^{i,j} \quad (5.20)$$

Tal como se indica en la ecuación (5.20), el momento  $\gamma_{a,b}^{i,j}$  equivale al momento de cuatro índices (con dos de ellos igual a 0) del aducto con 2 ramas de copolímero,  $\Gamma_{a,b,0,0}^{i,j}$ .

El momento parcial del aducto de 2 ramas es necesario para considerar específicamente las dimensiones de la rama que se adiciona o fragmenta. Sin embargo, para los cálculos de pesos moleculares, conversiones y composiciones el momento parcial del aducto de 2 ramas no es adecuado debido a que no provee información sobre la segunda rama. Por este motivo, el cómputo del momento del aducto de 2 ramas considerando la longitud total del mismo es igualmente necesario. Este momento, al no hacer distinción entre las dimensiones de cada rama, no puede ser utilizado para plantear los balances de cada especie pero es indispensable para realizar los cálculos de las propiedades medias y conversiones.

Momento de orden  $a, b$  ( $a, b = 0,0; 1,0; 0,1; 2,0; 1,1; 0,2$ ) de los aductos de 2 ramas, con una rama terminada en monómero  $i$  y la otra en monómero  $j$  considerando la longitud total ( $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$ , sumando ambas ramas):

$$\theta_{a,b}^{i,j} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} n^a m^b \left[ \left( R^i TR^j \right)_{n,m} \right] \quad (5.21)$$

Cabe destacar que, considerando la unidad monomérica con la cual finaliza cada cadena, existen tres especies de aductos de 2 ramas: la especie con las 2 ramas cuyos sitios activos corresponden al monómero 1 o  $(R^1 TR^1)_{n,m}$ , aquella con sitios activos correspondientes al monómero 2 o  $(R^2 TR^2)_{n,m}$  y, finalmente, la que tiene sitios activos de distinta naturaleza o  $(R^1 TR^2)_{n,m}$ .

Las pgf de orden 0,0 necesarias para recuperar la MWD bivariable se presentan a continuación:

Pgf bivariable de orden 0,0 de los radicales activos con una unidad final de monómero  $i$  ( $i = 1, 2$ ) con  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$ :

$$\sigma_{0,0}^i = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} z^n w^m \left[ R_{n,m}^i \right] \quad (5.22)$$

Pgf bivariable de orden 0,0 de los radicales durmientes de 1 rama con una unidad final de monómero  $i$  ( $i = 1, 2$ ) con  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$ :

$$\varphi_{0,0}^i = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} z^n w^m \left[ TR_{n,m}^i \right] \quad (5.23)$$

Pgf bivariable de orden 0,0 de las cadenas de polímero terminado con  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$ :

$$\mathcal{G}_{0,0} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} z^n w^m \left[ P_{n,m} \right] \quad (5.24)$$

Pgf bivariable de orden 0,0 de los aductos de 2 ramas en el pre-equilibrio (una rama con longitud cero) con una unidad final de monómero  $i$  ( $i = 1, 2$ ),  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$ :

$$\Omega_{0,0}^i = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} z^n w^m \left[ R_{n,m}^i \text{TR}_0 \right] \quad (5.25)$$

Pgf bivariable de orden 0,0 del momento parcial de orden 0,0 de los radicales aductos de 2 ramas, con una rama terminada en monómero  $i$  y otra en monómero  $j$ :

$$\Upsilon_{0,0}^{i,j} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} z^n w^m d\gamma^{i,j}_{n,m} \quad (5.26)$$

Esta pgf resulta necesaria para los balances que contemplan reacciones donde participa solo uno de los brazos del aducto de 2 ramas.

Pgf bivariable de orden 0,0 de los aductos de 2 ramas, con una rama terminada en monómero  $i$  y la otra en monómero  $j$  considerando la longitud total ( $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$ , sumando ambas ramas):

$$\Theta_{0,0}^{i,j} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} z^n w^m \left[ \left( R^i \text{TR}^j \right)_{n,m} \right] \quad (5.27)$$

La pgf del polímero global se calcula a partir de las pgf de todas las especies poliméricas de la siguiente manera:

$$\tau_{0,0}(z,w) = \frac{\left\{ \begin{array}{l} \left[ \lambda_{0,0}^1 \sigma_{0,0}^1(z,w) \right] + \left[ \lambda_{0,0}^2 \sigma_{0,0}^2(z,w) \right] + \\ \left[ \mu_{0,0}^1 \varphi_{0,0}^1(z,w) \right] + \left[ \mu_{0,0}^2 \varphi_{0,0}^2(z,w) \right] + \\ \left[ \varepsilon_{0,0} g_{0,0}(z,w) \right] + \left[ \omega_{0,0}^1 \Omega_{0,0}^1(z,w) \right] + \left[ \omega_{0,0}^2 \Omega_{0,0}^2(z,w) \right] + \\ \left[ \theta_{0,0}^{1,1} \Theta_{0,0}^{1,1}(z,w) \right] + \left[ \theta_{0,0}^{1,2} \Theta_{0,0}^{1,2}(z,w) \right] + \left[ \theta_{0,0}^{2,2} \Theta_{0,0}^{2,2}(z,w) \right] \end{array} \right\}}{\lambda_{0,0}^1 + \lambda_{0,0}^2 + \mu_{0,0}^1 + \mu_{0,0}^2 + \varepsilon_{0,0} + \omega_{0,0}^1 + \omega_{0,0}^2 + \theta_{0,0}^{1,1} + \theta_{0,0}^{1,2} + \theta_{0,0}^{2,2}} \quad (5.28)$$

Al realizar la inversión de esta pgf global de acuerdo al procedimiento explicado en la sección 2.4.1, se obtiene la distribución en número 2D del copolímero. A partir de

esta información se obtiene fácilmente la distribución en peso bivariable utilizando la ecuación (2.37).

## 5.2.2 - Velocidades de reacción

Las velocidades de reacción ( $r_x$  en las Ecuaciones (2.2) y (2.5)) de las especies intervinientes en el mecanismo cinético presentado son:

Iniciador:

$$r_I = -k_d [I] \quad (5.29)$$

Agente de transferencia de cadena ( $TR_0$ ):

$$r_{TR_0} = -k_{a,1}^0 [TR_0] \lambda_{0,0}^1 - k_{a,2}^0 [TR_0] \lambda_{0,0}^2 + \left(\frac{1}{2}\right) k_{f,1}^0 \omega_{0,0}^1 + \left(\frac{1}{2}\right) k_{f,2}^0 \omega_{0,0}^2 \quad (5.30)$$

Monómero  $j$  ( $j = 1$ : estireno,  $j = 2$ : metacrilato de metilo):

$$r_{M_j} = -\left(2f k_d [I] + k_{f,1}^0 \omega_{0,0}^1 + k_{f,2}^0 \omega_{0,0}^2\right) \left(\frac{[M_j]}{[M_j] + [M_i]}\right) - 3k_{th} [M_j]^3 \delta_{j,1} \quad (5.31)$$

$$- (k_{p,1j} + k_{trm,1j}) [M_j] \lambda_{0,0}^1 - (k_{p,2j} + k_{trm,2j}) [M_j] \lambda_{0,0}^2$$

Copolímero durmiente de 1 rama con  $n$  unidades de monómero 1 y  $m$  unidades de monómero 2 con una unidad final de monómero  $j$  ( $n, m = 0, \dots, \infty$ ):

$$r_{TR_{n,m}^j} = \left(\frac{1}{2}\right) k_{f,j}^0 [R_{n,m}^j TR_0] + \left(\frac{1}{2}\right) k_{f,j} d\gamma^{j,j}_{n,m} + \left(\frac{1}{2}\right) k_{f,i} d\gamma^{j,i}_{n,m} \quad (5.32)$$

$$- (k_{a,i} \lambda_{0,0}^i + k_{a,j} \lambda_{0,0}^j) [TR_{n,m}^j]$$

Radical con  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$  con una unidad final de monómero  $j$  ( $n, m = 0, \dots, \infty$ ):

$$\begin{aligned}
r_{R_{n,m}^j} = & \left\{ \left( 2f k_d [I] + \left( \frac{1}{2} \right) k_{f,1}^0 \omega_{0,0}^1 + \left( \frac{1}{2} \right) k_{f,2}^0 \omega_{0,0}^2 \right) \left( \frac{[M_j]}{[M_1] + [M_2]} \right) \right\} \delta_{n,1} \delta_{j,1} \delta_{m,1} \delta_{j,2} \\
& + \left( k_{trm,jj} \lambda_{0,0}^j + k_{trm,ij} \lambda_{0,0}^i \right) [M_j] \\
& + k_{th} [M_j]^3 (\delta_{n,1} \delta_{m,0} + \delta_{n,2} \delta_{m,0}) \delta_{j,1} + \left( \frac{1}{2} \right) k_{f,j}^0 [R_{n,m}^j TR_0] \\
& + \sum_{i=1}^2 k_{p,ij} [M_j] [R_{n-1, \delta_{j,1}, m-1, \delta_{j,2}}^i] \begin{pmatrix} 1 - \delta_{n,1} \delta_{m,0} \delta_{j,1} - \delta_{n,0} \delta_{m,1} \delta_{j,2} \\ -\delta_{n,0} \delta_{j,1} - \delta_{m,0} \delta_{j,2} \end{pmatrix} \\
& - \left\{ (k_{p,jj} + k_{trm,jj}) [M_j] + (k_{p,ji} + k_{trm,ji}) [M_i] \right\} [R_{n,m}^j] \\
& + \left( k_{tc,jj} + k_{td,jj} \right) \lambda_{0,0}^j + \left( k_{tc,ji} + k_{td,ji} \right) \lambda_{0,0}^i \\
& + \left( \frac{1}{2} \right) k_{f,j} \left( d\gamma^{j,j}_{n,m} + d\gamma^{j,i}_{n,m} \right) - \left\{ k_{a,j} \left( \omega_{0,0}^j + \omega_{0,0}^i \right) + k_{a,j}^0 [TR_0] \right\} [R_{n,m}^j]
\end{aligned} \tag{5.33}$$

Copolímero terminado con  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$  ( $n, m = 0, \dots, \infty$ ):

$$\begin{aligned}
r_{P_{n,m}} = & \left( k_{trm,11} [M_1] + k_{trm,12} [M_2] + k_{td,11} \lambda_{0,0}^1 + k_{td,12} \lambda_{0,0}^2 \right) [R_{n,m}^1] \\
& + \left( k_{trm,21} [M_1] + k_{trm,22} [M_2] + k_{td,21} \lambda_{0,0}^1 + k_{td,22} \lambda_{0,0}^2 \right) [R_{n,m}^2] \\
& + k_{tc,12} \sum_{l=0}^{n-l} \sum_{r=0}^{m-r} [R_{n-l, m-r}^1] [R_{l,r}^2] + \left( \frac{1}{2} \right) k_{tc,11} \sum_{l=0}^{n-l} \sum_{r=0}^{m-r} [R_{n-l, m-r}^1] [R_{l,r}^1] \\
& + \left( \frac{1}{2} \right) k_{tc,22} \sum_{l=0}^{n-l} \sum_{r=0}^{m-r} [R_{n-l, m-r}^2] [R_{l,r}^2]
\end{aligned} \tag{5.34}$$

Aducto de 2 ramas en el pre-equilibrio (una rama con longitud cero) con una unidad final de monómero  $i$  ( $i = 1, 2$ ),  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$  ( $n, m = 0, \dots, \infty$ ):

$$r_{R_{n,m}^i TR_0} = k_{a,i}^0 [TR_0] [R_{n,m}^i] - k_{f,i}^0 [R_{n,m}^i TR_0] \tag{5.35}$$

Aducto de 2 ramas en el equilibrio principal: rama 1 finalizada en  $M_i$  con  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$ ; rama 2 finalizada en  $M_j$  con  $g$  unidades de  $M_1$  y  $h$  unidades de  $M_2$  ( $i, j = 1, 2$ ) ( $n, m, g, h = 0, \dots, \infty$ ):

$$r_{R_{n,m}^i TR_{g,h}^j} = k_{a,i} [R_{n,m}^i] [TR_{g,h}^j] + k_{a,j} [TR_{n,m}^i] [R_{g,h}^j] - \left(\frac{1}{2}\right) k_{f,i} [R_{n,m}^i TR_{g,h}^j] - \left(\frac{1}{2}\right) k_{f,j} [R_{n,m}^i TR_{g,h}^j] \quad (5.36)$$

Aducto de 2 ramas en el equilibrio principal con una rama finalizada en  $M_i$  y la otra en  $M_j$  ( $i, j = 1, 2$ ) considerando su longitud total:  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$  ( $n, m = 0, \dots, \infty$ ):

$$r_{(R^i TR^j)_{n,m}} = k_{a,i} \sum_{g=0}^{n-1} \sum_{h=0}^{m-1} [R_{n-g,m-h}^i] [TR_{g,h}^j] + k_{a,j} \sum_{g=0}^{n-1} \sum_{h=0}^{m-1} [R_{n-g,m-h}^j] [TR_{g,h}^i] - \left(\frac{1}{2}\right) (k_{f,i} + k_{f,j}) [(R^i TR^j)_{n,m}] \quad (5.37)$$

Las velocidades de reacción expresadas en función de los momentos de las especies poliméricas pueden deducirse a partir de las velocidades de reacción anteriores, dando como resultado las siguientes expresiones:

Momento parcial del aducto de 2 ramas en el equilibrio principal: rama 1 finalizada en  $M_i$  con  $n$  unidades de  $M_1$  y  $m$  unidades de  $M_2$ ; rama 2 finalizada en  $M_j$  con  $g$  unidades de  $M_1$  y  $h$  unidades de  $M_2$  ( $i, j = 1, 2$ ) ( $n, m, g, h = 0, \dots, \infty$ ):

$$r_{d\gamma^{i,j}_{n,m}} = k_{a,i} \mu_{0,0}^j [R_{n,m}^i] + k_{a,j} \lambda_{0,0}^j [TR_{n,m}^i] - \left(\frac{1}{2}\right) k_{f,i} d\gamma^{i,j}_{n,m} - \left(\frac{1}{2}\right) k_{f,j} d\gamma^{i,j}_{n,m} \quad (5.38)$$

Momento de orden  $a, b$  de las cadenas durmientes de 1 rama con una unidad final de monómero  $j$  ( $a, b = 0,0; 1,0; 0,1; 2,0; 1,1; 0,2$ ):

$$r_{\mu_{a,b}^j} = \left(\frac{1}{2}\right) (k_{f,j}^0 \omega_{a,b}^j + k_{f,j} \gamma_{a,b}^{j,j} + k_{f,i} \gamma_{a,b}^{j,i}) - (k_{a,i} \lambda_{0,0}^i + k_{a,j} \lambda_{0,0}^j) \mu_{a,b}^j \quad (5.39)$$

Momento de orden  $a, b$  del radical con una unidad final de monómero  $j$  ( $a, b = 0, 0; 1, 0; 0, 1; 2, 0; 1, 1; 0, 2$ ):

$$\begin{aligned}
r_{\lambda_{a,b}^j} = & \left\{ \left[ 2f k_d [I] + \left( \frac{1}{2} \right) \begin{pmatrix} k_{f,1}^0 \omega_{0,0}^1 \\ + k_{f,2}^0 \omega_{0,0}^2 \end{pmatrix} \right] \left( \frac{[M_j]}{[M_1] + [M_2]} \right) \right\} \left( 1^a 0^b \delta_{j,1} + 0^a 1^b \delta_{j,2} \right) \\
& + \left( k_{\text{trm},1j} \lambda_{0,0}^1 + k_{\text{trm},2j} \lambda_{0,0}^2 \right) [M_j] \\
& + k_{\text{th}} [M_j]^3 \left( 1^a 0^b + 2^a 0^b \right) \delta_{j,1} + \left( \frac{1}{2} \right) k_{f,j}^0 \omega_{a,b}^j \\
& + k_{p,j1} [M_j] \left\{ \left( \sum_{h=0}^a \binom{a}{h} \lambda_{a-h,b}^1 \right) \delta_{j,1} + \left( \sum_{g=0}^b \binom{b}{g} \lambda_{a,b-g}^1 \right) \delta_{j,2} \right\} \\
& + k_{p,j2} [M_j] \left\{ \left( \sum_{h=0}^a \binom{a}{h} \lambda_{a-h,b}^2 \right) \delta_{j,1} + \left( \sum_{g=0}^b \binom{b}{g} \lambda_{a,b-g}^2 \right) \delta_{j,2} \right\} \\
& - \left\{ \left( k_{p,jj} + k_{\text{trm},jj} \right) [M_j] + \left( k_{p,ji} + k_{\text{trm},ji} \right) [M_i] + \right. \\
& \left. + \left( k_{\text{tc},jj} + k_{\text{td},jj} \right) \lambda_{0,0}^j + \left( k_{\text{tc},ji} + k_{\text{td},ji} \right) \lambda_{0,0}^i \right\} \lambda_{a,b}^j \\
& + \left( \frac{1}{2} \right) k_{f,j} \left( \gamma_{a,b}^{j,j} + \gamma_{a,b}^{j,i} \right) - \left\{ k_{a,j} \left( \omega_{0,0}^j + \omega_{0,0}^i \right) + k_{a,j}^0 [\text{TR}_0] \right\} \lambda_{a,b}^j \quad (5.40)
\end{aligned}$$

Momento de orden  $a, b$  del polímero terminado ( $a, b = 0, 0; 1, 0; 0, 1; 2, 0; 1, 1; 0, 2$ ):

$$\begin{aligned}
r_{\varepsilon_{a,b}} = & \left( k_{\text{trm},11} [M_1] + k_{\text{trm},12} [M_2] + k_{\text{td},11} \lambda_{0,0}^1 + k_{\text{td},12} \lambda_{0,0}^2 \right) \lambda_{a,b}^1 \\
& + \left( k_{\text{trm},21} [M_1] + k_{\text{trm},22} [M_2] + k_{\text{td},21} \lambda_{0,0}^1 + k_{\text{td},22} \lambda_{0,0}^2 \right) \lambda_{a,b}^2 \\
& + k_{\text{tc},12} \sum_{j=0}^a \sum_{g=0}^b \binom{a}{j} \binom{b}{g} \lambda_{a-j,b-g}^1 \lambda_{j,g}^2 + \left( \frac{1}{2} \right) k_{\text{tc},11} \sum_{j=0}^a \sum_{g=0}^b \binom{a}{j} \binom{b}{g} \lambda_{a-j,b-g}^1 \lambda_{j,g}^1 \quad (5.41) \\
& + \left( \frac{1}{2} \right) k_{\text{tc},22} \sum_{j=0}^a \sum_{g=0}^b \binom{a}{j} \binom{b}{g} \lambda_{a-j,b-g}^2 \lambda_{j,g}^2
\end{aligned}$$

Momento de orden  $a, b$  ( $a, b = 0, 0; 1, 0; 0, 1; 2, 0; 1, 1; 0, 2$ ) del aducto de 2 ramas en el pre-equilibrio con una unidad final de monómero  $j$  ( $j = 1, 2$ ):

$$r_{\omega_{a,b}^j} = k_{a,j}^0 [\text{TR}_0] \lambda_{a,b}^j - k_{f,j}^0 \omega_{a,b}^j \quad (5.42)$$



Momento de orden  $a, b$  ( $a, b = 0,0; 1,0; 0,1; 2,0; 1,1; 0,2$ ) del momento parcial del aducto de 2 ramas en el equilibrio principal con cada rama finalizada en monómeros  $i$  y  $j$ , respectivamente ( $i, j = 1, 2$ ):

$$r_{\gamma_{a,b}^{i,j}} = k_{a,i} \mu_{0,0}^j \lambda_{a,b}^i + k_{a,j} \lambda_{0,0}^j \mu_{a,b}^i - \left(\frac{1}{2}\right) k_{f,i} \gamma_{a,b}^{i,j} - \left(\frac{1}{2}\right) k_{f,j} \gamma_{a,b}^{i,j} \quad (5.43)$$

Momento de orden  $a, b$  ( $a, b = 0,0; 1,0; 0,1; 2,0; 1,1; 0,2$ ) del aducto de 2 ramas en el equilibrio principal considerando su longitud total con cada rama finalizada en monómeros  $i$  y  $j$ , respectivamente ( $i, j = 1, 2$ ):

$$r_{\theta_{a,b}^{i,j}} = k_{a,i} \sum_{j=0}^a \sum_{g=0}^b \binom{a}{j} \binom{b}{g} \mu_{a-j,b-g}^j \lambda_{a,b}^i + k_{a,j} \sum_{j=0}^a \sum_{g=0}^b \binom{a}{j} \binom{b}{g} \lambda_{a-j,b-g}^j \mu_{a,b}^i - \left(\frac{1}{2}\right) (k_{f,i} + k_{f,j}) \theta_{a,b}^{i,j} \quad (5.44)$$

A continuación se presentan los términos de reacción de los balances de las especies poliméricas transformados al dominio de las pgf. Los balances de la transformada pgf de orden 0,0 de la MWD son necesarios para obtener la distribución de pesos moleculares en número. La distribución de pesos moleculares en peso se obtiene operando a partir de esta de acuerdo a la Ecuación (2.37).

Pgf bivariable de orden 0,0 del copolímero durmiente de 1 rama con una unidad final de monómero  $j$  ( $j = 1, 2$ ):

$$r_{\mu_{0,0}^j \phi_{0,0}^j(z,w)} = - \left( k_{a,i} \lambda_{0,0}^i + k_{a,j} \lambda_{0,0}^j \right) \left[ \mu_{0,0}^j \phi_{0,0}^j(z,w) \right] + \left( \frac{1}{2} \right) \left( k_{f,j}^0 \left[ \omega_{0,0}^j \Omega_{0,0}^j(z,w) \right] + k_{f,j} \left[ \gamma_{0,0}^{j,j} \Upsilon_{0,0}^{j,j}(z,w) \right] + k_{f,i} \left[ \gamma_{0,0}^{j,i} \Upsilon_{0,0}^{j,i}(z,w) \right] \right) \quad (5.45)$$

Pgf bivariable de orden 0,0 del radical con unidad final de monómero  $j$  ( $j = 1, 2$ ):

$$\begin{aligned}
 r_{\lambda_{0,0}^j \sigma_{0,0}^j(z,w)} = & \left\{ \left\{ 2f k_d [I] + \left( \frac{1}{2} \right) \begin{pmatrix} k_{f,1}^0 \omega_{0,0}^1 \\ + k_{f,2}^0 \omega_{0,0}^2 \end{pmatrix} \right\} \left( \frac{[M_j]}{[M_1] + [M_2]} \right) \right\} (z \delta_{j,1} + w \delta_{j,2}) \\
 & + \left( k_{\text{trm},1j} \lambda_{0,0}^1 + k_{\text{trm},2j} \lambda_{0,0}^2 \right) [M_j] \\
 & + k_{\text{th}} [M_j]^3 (z + 2z^2) \delta_{j,1} + \left( \frac{1}{2} \right) k_{f,j}^0 [\omega_{0,0}^j \Omega_{0,0}^j(z,w)] \\
 & + k_{p,j1} [M_j] \left\{ z [\lambda_{0,0}^1 \sigma_{0,0}^1(z,w)] \delta_{j,1} + w [\lambda_{0,0}^1 \sigma_{0,0}^1(z,w)] \delta_{j,2} \right\} \\
 & + k_{p,j2} [M_j] \left\{ z [\lambda_{0,0}^2 \sigma_{0,0}^2(z,w)] \delta_{j,1} + w [\lambda_{0,0}^2 \sigma_{0,0}^2(z,w)] \delta_{j,2} \right\} \quad (5.46) \\
 & - \left\{ (k_{p,jj} + k_{\text{trm},jj}) [M_j] + (k_{p,ji} + k_{\text{trm},ji}) [M_i] \right\} [\lambda_{0,0}^j \sigma_{0,0}^j(z,w)] \\
 & \quad - \left\{ (k_{\text{tc},jj} + k_{\text{td},jj}) \lambda_{0,0}^j + (k_{\text{tc},ji} + k_{\text{td},ji}) \lambda_{0,0}^i \right\} [\lambda_{0,0}^i \sigma_{0,0}^i(z,w)] \\
 & + \left( \frac{1}{2} \right) k_{f,j} \left( [\gamma_{0,0}^{j,j} \Upsilon_{0,0}^{j,j}(z,w)] + [\gamma_{0,0}^{j,i} \Upsilon_{0,0}^{j,i}(z,w)] \right) \\
 & - \left\{ k_{a,j} (\omega_{0,0}^j + \omega_{0,0}^i) + k_{a,j}^0 [\text{TR}_0] \right\} [\lambda_{0,0}^j \sigma_{0,0}^j(z,w)]
 \end{aligned}$$

Pgf bivariable de orden 0,0 del copolímero terminado:

$$\begin{aligned}
 r_{\varepsilon_{0,0} \varrho_{0,0}(z,w)} = & \left( k_{\text{trm},11} [M_1] + k_{\text{trm},12} [M_2] + k_{\text{td},11} \lambda_{0,0}^1 + k_{\text{td},12} \lambda_{0,0}^2 \right) [\lambda_{0,0}^1 \sigma_{0,0}^1(z,w)] \\
 & + \left( k_{\text{trm},21} [M_1] + k_{\text{trm},22} [M_2] + k_{\text{td},21} \lambda_{0,0}^1 + k_{\text{td},22} \lambda_{0,0}^2 \right) [\lambda_{0,0}^2 \sigma_{0,0}^2(z,w)] \quad (5.47) \\
 & + k_{\text{tc},12} [\lambda_{0,0}^1 \sigma_{0,0}^1(z,w)] [\lambda_{0,0}^2 \sigma_{0,0}^2(z,w)] \\
 & + \left( \frac{1}{2} \right) k_{\text{tc},11} [\lambda_{0,0}^1 \sigma_{0,0}^1(z,w)]^2 + \left( \frac{1}{2} \right) k_{\text{tc},22} [\lambda_{0,0}^2 \sigma_{0,0}^2(z,w)]^2
 \end{aligned}$$

Pgf bivariable de orden 0,0 del aducto de 2 ramas en el pre-equilibrio finalizado en monómero  $j$  ( $j = 1, 2$ ):

$$r_{\omega_{0,0}^j \Omega_{0,0}^j(z,w)} = k_{a,j}^0 [\text{TR}_0] [\lambda_{0,0}^j \sigma_{0,0}^j(z,w)] - k_{f,j}^0 [\omega_{0,0}^j \Omega_{0,0}^j(z,w)] \quad (5.48)$$

Pgf bivariable de orden 0,0 del momento parcial del aducto de 2 ramas en equilibrio principal con cada rama finalizada en monómeros  $i$  y  $j$ , respectivamente ( $i, j = 1, 2$ ):

$$r_{\gamma_{0,0}^{i,j} \Upsilon_{0,0}^{i,j}(z,w)} = k_{a,i} \mu_{0,0}^j \left[ \lambda_{0,0}^i \sigma_{0,0}^i(z,w) \right] + k_{a,j} \lambda_{0,0}^j \left[ \mu_{0,0}^i \varphi_{0,0}^i(z,w) \right] - \left( \frac{1}{2} \right) k_{f,i} \left[ \gamma_{0,0}^{i,j} \Upsilon_{0,0}^{i,j}(z,w) \right] - \left( \frac{1}{2} \right) k_{f,j} \left[ \gamma_{0,0}^{i,j} \Upsilon_{0,0}^{i,j}(z,w) \right] \quad (5.49)$$

Pgf bivariable de orden 0,0 del aducto de 2 ramas en el equilibrio principal con cada rama terminada en monómeros  $i$  y  $j$ , respectivamente ( $i, j = 1, 2$ ) considerando su longitud total:

$$r_{\theta_{0,0}^{i,j} \Theta_{0,0}^{i,j}(z,w)} = k_{a,i} \left[ \mu_{0,0}^j \varphi_{0,0}^j(z,w) \right] \left[ \lambda_{0,0}^i \sigma_{0,0}^i(z,w) \right] + k_{a,j} \left[ \lambda_{0,0}^j \sigma_{0,0}^j(z,w) \right] \left[ \mu_{0,0}^i \varphi_{0,0}^i(z,w) \right] - \left( \frac{1}{2} \right) (k_{f,i} + k_{f,j}) \left[ \theta_{0,0}^{i,j} \Theta_{0,0}^{i,j}(z,w) \right] \quad (5.50)$$

### 5.2.3 - Modelo matemático

El modelo matemático del proceso comprende las siguientes ecuaciones:

*Balace de masa del reactor batch:* Ecuación (2.1).

*Velocidad de reacción de las especies no poliméricas:* Ecuaciones (5.29)-(5.31).

*Variación de los momentos de la MWD:* Ecuaciones (5.39)-(5.44).

*Variación de las pgf de la MWD:* Ecuaciones (5.45)-(5.50).

*Pgf del copolímero global:* Ecuación (5.28).

*Método de inversión:* Ecuaciones (2.26)-(2.37).

*Parámetros cinéticos:* Tabla 5.1

*Ecuaciones de densidad:* Ecuaciones (5.12)-(5.14).

*Cálculo de las propiedades medias:* Ecuaciones (2.8)-(2.20) y Ecuación (5.11).

### 5.3 - Objetivos específicos

---

En este capítulo se modelaron sistemas de copolimerización RAFT de modo de obtener información detallada de las propiedades moleculares del material producido. Con el propósito de profundizar el conocimiento de los procesos de polimerización RAFT y facilitar la operación de los mismos se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollar un modelo capaz de predecir las propiedades moleculares de copolímeros RAFT en detalle, de modo de facilitar la selección de condiciones operativas y parámetros de diseño propicios para la producción de copolímeros pre-diseñados a medida.
- Investigar cómo influyen determinadas condiciones de operación sobre las propiedades del copolímero manufacturado.
- Determinar la utilidad de las herramientas de modelado para el diseño de estos procesos.

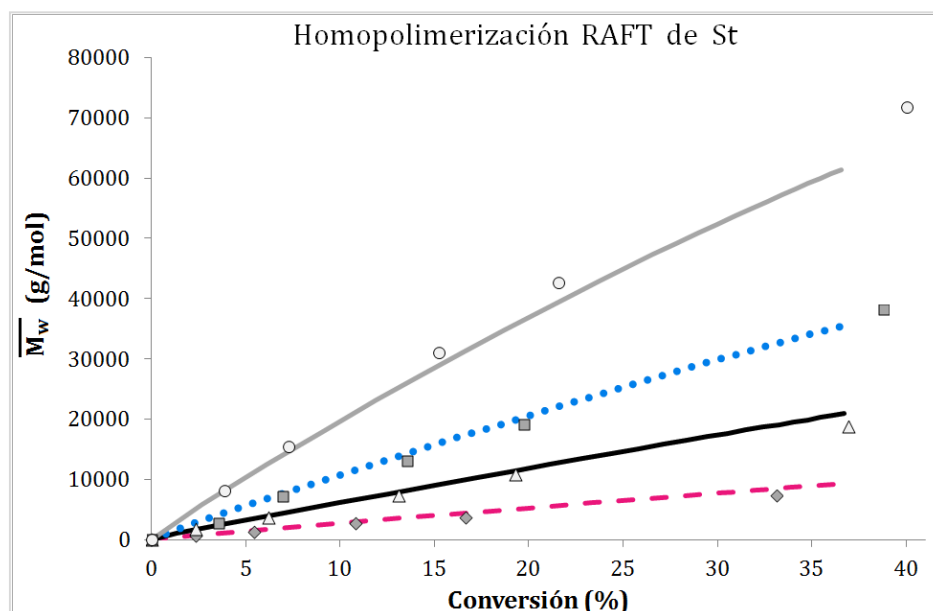
### 5.4 - Resultados y discusión

---

#### 5.4.1 - Validación del modelo matemático presentado

En una primera instancia, el modelo desarrollado se utilizó para simular la homopolimerización RAFT de St de modo de reproducir los datos experimentales reportados por Barner-Kowollik y col.<sup>[88]</sup> Es posible observar en la Figura 5.2 que el modelo presenta una buena concordancia con los datos experimentales. Dado que no se encontraron datos para una copolimerización en iguales condiciones, no fue posible realizar una comparación del modelo completo. Sin embargo, este primer

buen ajuste es auspicioso y permite aventurar que el conjunto de ecuaciones planteado puede ser de mucha utilidad para realizar predicciones acertadas acerca de las características moleculares de copolímeros obtenidos por RAFT.



**Figura 5.2.** Homopolimerización RAFT de St con  $[I]_0 = 3.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Líneas: resultado del modelo – Símbolos: datos experimentales.<sup>[88]</sup>  $\blacklozenge$  — [CTA]<sub>0</sub> =  $3.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$   
 $\blacktriangle$  — [CTA]<sub>0</sub> =  $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$      $\blacksquare$  ••• [CTA]<sub>0</sub> =  $8.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$   
 $\bullet$  — [CTA]<sub>0</sub> =  $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

#### 5.4.2 - Efectos de la variación de la concentración inicial de iniciador en la copolimerización RAFT

Al igual que en el caso de homopolimerizaciones, se evaluó el efecto de diversas concentraciones iniciales de iniciador ( $[I]_0$ ) sobre las propiedades de los copolímeros RAFT. En este análisis se mantuvo fijo el tiempo de reacción final y se utilizaron concentraciones equimolares de los comonómeros tal como se indica en la Tabla 5.2.

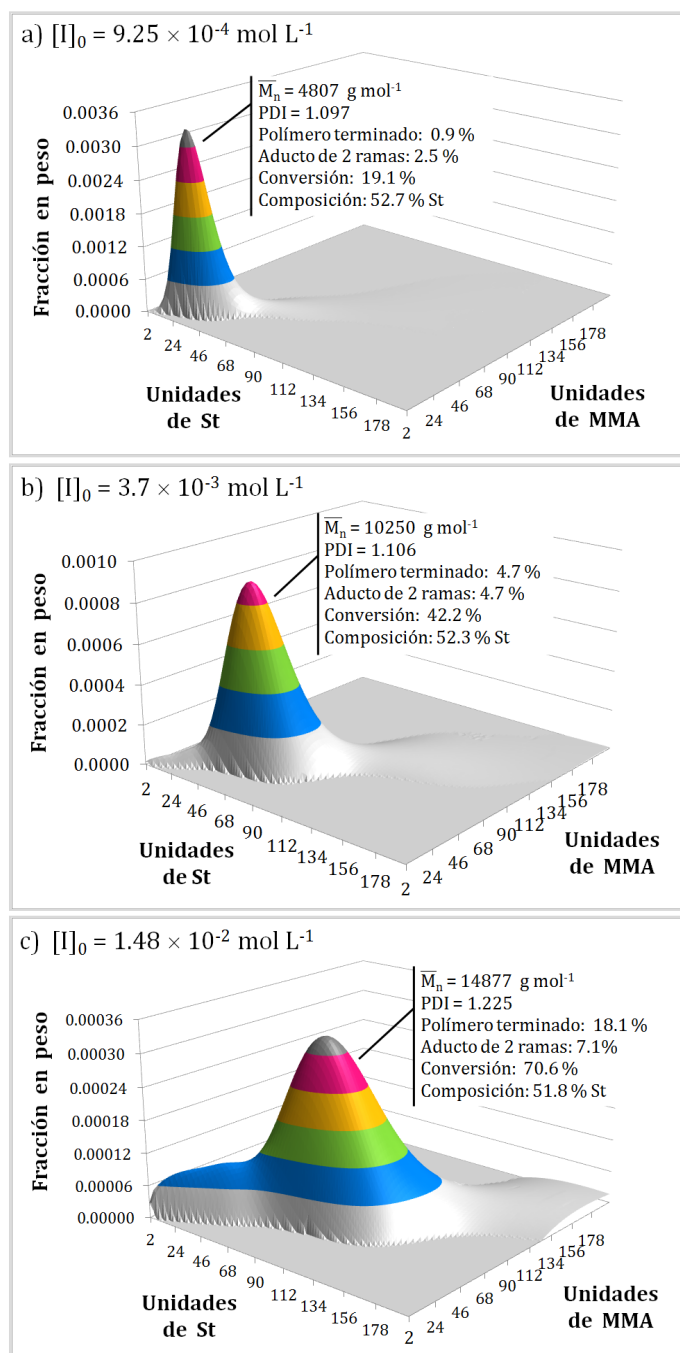
**Tabla 5.2.** Condiciones comunes para las simulaciones con distintas  $[I]_0$ .

<b>Condición</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidades</b>
$[St]_0$	4.39	mol L <sup>-1</sup>
$[MMA]_0$	4.39	mol L <sup>-1</sup>
$[CTA]_0$	$3.5 \times 10^{-2}$	mol L <sup>-1</sup>
Tiempo final de reacción	12	h

La Figura 5.3 muestra las MWD bivariantes de los copolímeros producidos con tres concentraciones iniciales de iniciador diferentes. En las figuras se indican el peso molecular promedio en número, el índice de polidispersión, la conversión, composición acumulada y las fracciones de polímero terminado y aducto de 2 ramas al final de la reacción. Vale la pena recordar que, puesto que la fracción de radicales es del orden de  $10^{-6}$ , el porcentaje restante de moléculas corresponde casi enteramente a los radicales durmientes de 1 rama. Para obtener las distribuciones presentadas se hallaron los parámetros óptimos para el método de inversión de Papoulis iguales a  $N = H = 7$ , y fueron identificadas y removidas las oscilaciones espurias.

Se puede observar que el material sintetizado con una menor cantidad de iniciador posee un peso molecular promedio en número más pequeño y un índice de polidispersión ligeramente menor. Como se mencionó para el caso de homopolimerización RAFT, la existencia de una mayor masa de iniciador genera una concentración de radicales libres más elevada, por lo que las reacciones de propagación y terminación se ven favorecidas. Debido a esto se puede observar que, si bien la conversión alcanzada es más alta, un mayor número de cadenas participa en reacciones de terminación por lo cual aumenta la fracción de polímero terminado. Las cadenas de polímero terminado generadas a distintos tiempos de reacción tienen un

peso molecular diferente, lo cual produce la mayor dispersión observada en las MWD obtenidas con concentraciones mayores de iniciador, y se condice con un índice de polidispersión más grande.



**Figura 5.3.** MWD bivariables obtenidas en operación batch para una mezcla equimolar de St y MMA con  $[CTA]_0 = 3.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

Puede observarse que no solo se desplaza el pico de las distribuciones hacia pesos moleculares mayores sino que además la fracción de moléculas se distribuye en un

área mucho mayor. Notar que para facilitar la observación de cada MWD se modificó el máximo del eje de fracción en peso al punto que entre la Figura 5.3.a y 5.3.c hay un orden de magnitud de diferencia en dicho valor.

Los productos de las reacciones de terminación no solo afectan la dispersión sino que también generan un hombro en las regiones de bajo peso molecular de las MWD. Dicho hombro es imperceptible para el caso modelado con una menor concentración de iniciador inicial, pero toma importancia con el aumento de la misma. De este modo se observa que las variaciones en la estructura molecular y en las especies presentes en el medio de reacción que ocurren durante una copolimerización RAFT son muy similares a las previamente observadas para la homopolimerización estudiada en el Capítulo 3.

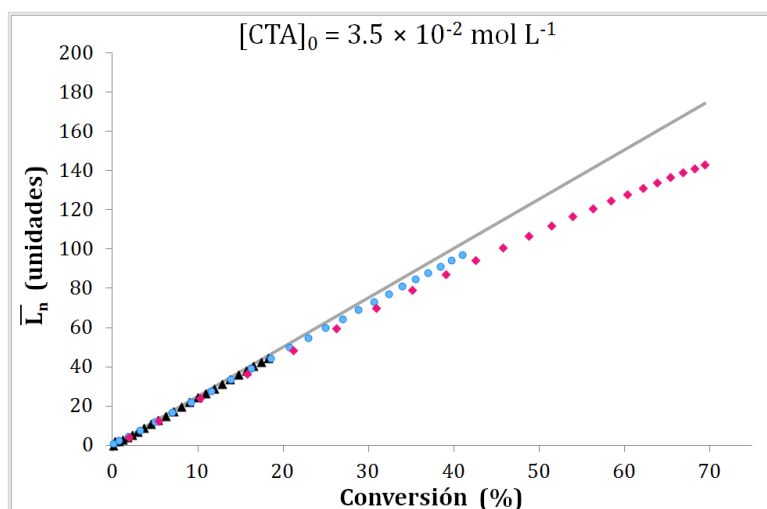
Se puede afirmar que, siempre y cuando el porcentaje de polímero terminado sea pequeño, la longitud de cadena promedio en número para la copolimerización RAFT, puede aproximarse por la siguiente relación:

$$\overline{L}_n \approx \frac{Conv \left( [M_1]_0 + [M_2]_0 \right)}{[CTA]_0} \quad (5.51)$$

En la Figura 5.4 puede observarse la evolución de la  $\overline{L}_n$  con la conversión para los tres casos estudiados. Cuando la fracción de polímero terminado comienza a ser considerable, el peso molecular modelado difiere respecto de la aproximación dada por la Ecuación (5.51). Si el crecimiento de las cadenas es controlado, el número total de las mismas permanece casi constante y prácticamente igual a la concentración inicial de agente de transferencia de cadena. Este comportamiento se ve alterado cuando un número importante de cadenas participan en procesos de terminación. En



este caso, la  $\overline{L}_n$  deja de crecer linealmente con la conversión, perdiendo la polimerización su calidad de 'viviente.'

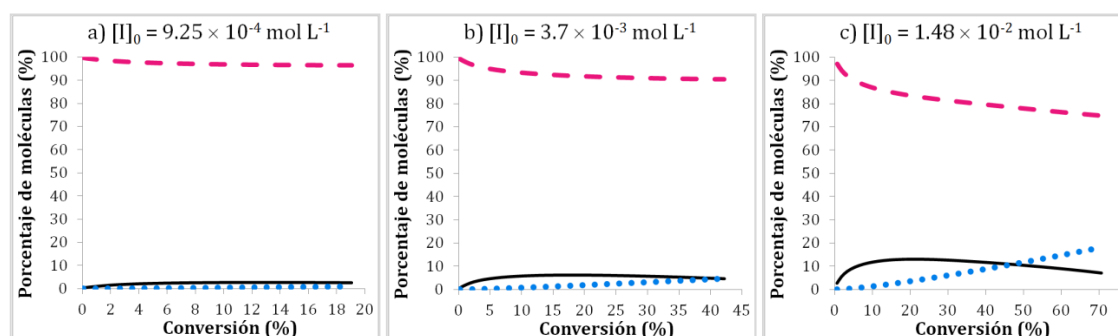


**Figura 5.4.**  $\overline{L}_n$  vs. conversión para diferentes  $[I]_0$  con  $[CTA]_0 = 3.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

Línea:  $\overline{L}_n$  aproximada de acuerdo a la Ecuación (5.51) – Símbolos: modelo matemático

▲  $[I]_0 = 9.25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  ●  $[I]_0 = 3.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ◆  $[I]_0 = 1.48 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Para ilustrar este último punto, la Figura 5.5 muestra la variación del número de moléculas de cadenas durmientes de 1 rama, aducto de 2 ramas y polímero terminado.



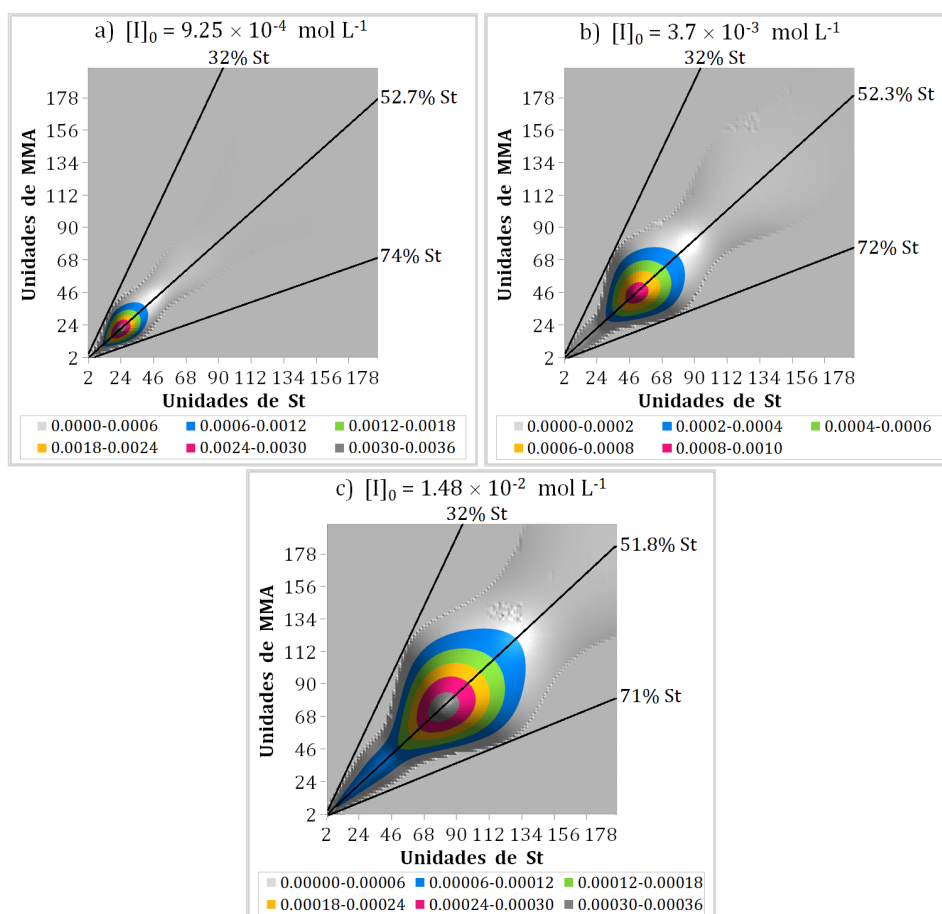
**Figura 5.5.** Fracción de moléculas presentes en el medio de reacción para diferentes  $[I]_0$  con  $[CTA]_0 = 3.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

— Durmiente de 1 rama — Aducto de 2 ramas ●●● Polímero terminado

Se observa que a mayores concentraciones de iniciador la fracción de polímero terminado aumenta debido a la presencia de una mayor cantidad de radicales activos, llegando hasta un 20% en el caso de la concentración inicial de iniciador más alta.

También, puede verse que una mayor concentración de iniciador favorece la formación de la especie de 2 ramas. De este modo, si bien una mayor cantidad de iniciador permitiría disminuir los tiempos de producción de un material con determinado peso molecular, la calidad del producto se vería seriamente afectada para aplicaciones que demanden polidispersiones muy bajas o si se requiere realizar extensiones de cadena.

Por otro lado, la composición del copolímero prácticamente no resulta afectada por la  $[I]_0$ . Esto se observa tanto en la composición acumulada como en los gráficos de contorno de las MWD (ver Figura 5.6) que, si bien crecen hacia mayores pesos moleculares, se mantienen aproximadamente sobre las mismas líneas de composición constante.



**Figura 5.6.** Gráficos de contorno para diferentes  $[I]_0$  con líneas de composición constante.

### 5.4.3 - Efectos de la variación de la concentración inicial de CTA en la copolimerización RAFT

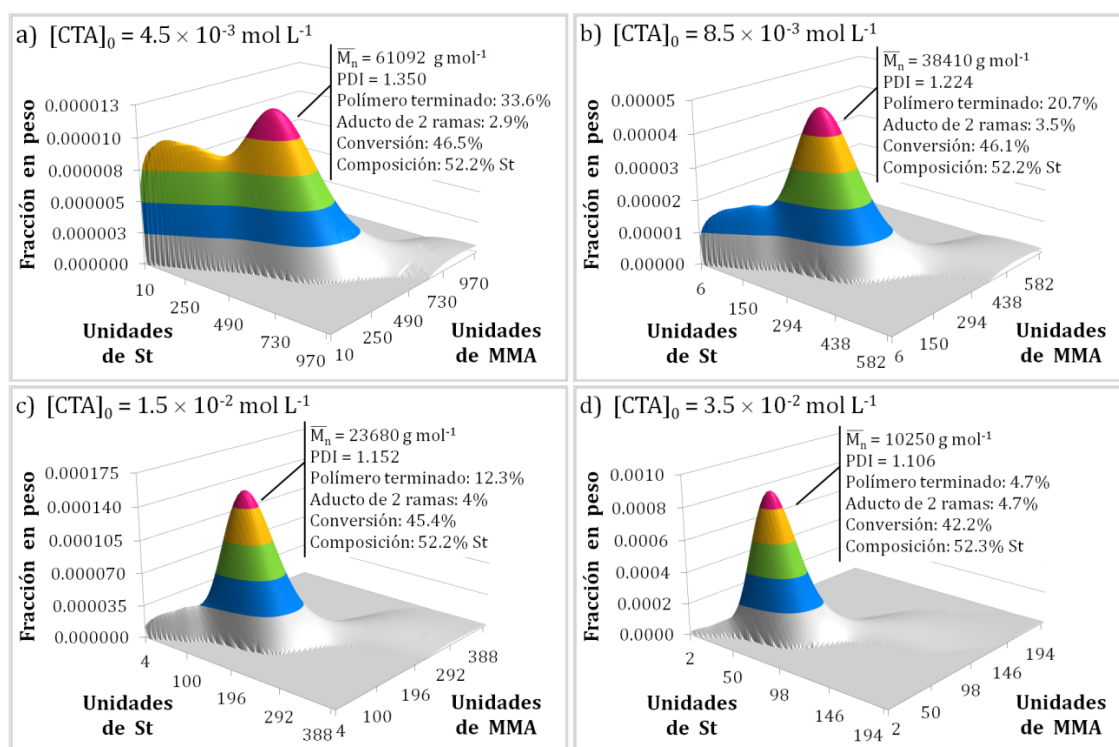
Se realizaron simulaciones cambiando la concentración inicial de agente de transferencia pero manteniendo fijas las concentraciones iniciales de monómeros y de iniciador y el tiempo final de reacción, para evaluar las variaciones en las propiedades del copolímero con respecto al mediador RAFT. Las condiciones comunes para estas simulaciones se presentan en la Tabla 5.3.

**Tabla 5.3.** Condiciones comunes para las simulaciones con distintas  $[CTA]_0$ .

Condición	Valor	Unidades
$[St]_0$	4.39	mol L <sup>-1</sup>
$[MMA]_0$	4.39	mol L <sup>-1</sup>
$[I]_0$	$3.7 \times 10^{-3}$	mol L <sup>-1</sup>
Tiempo final de reacción	12	h

La Figura 5.7 muestra las MWD de los polímeros obtenidos para cuatro simulaciones realizadas con diferentes concentraciones iniciales de agente de transferencia de cadena. Información adicional de interés es también presentada en la figura. Vale la pena destacar que para estos casos no solo se modificó la escala del eje de fracción en peso sino también las de los ejes de las abscisas, correspondientes a los números de unidades monoméricas.

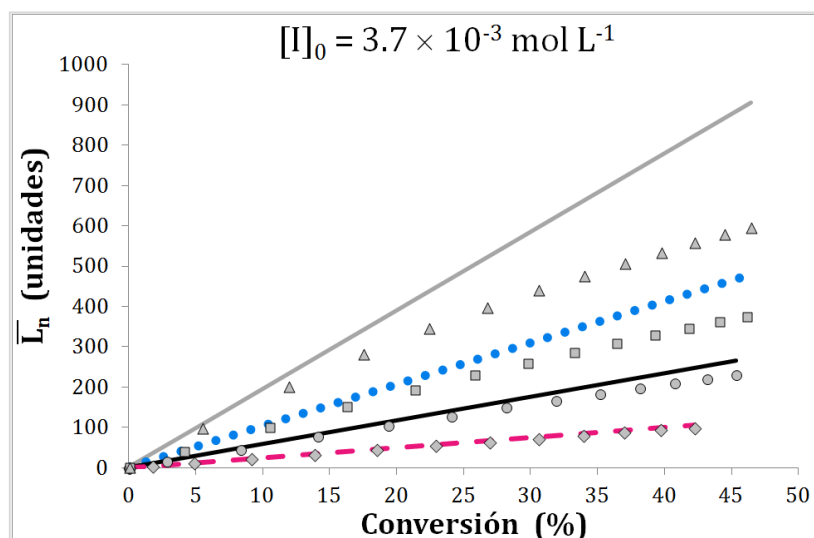
Se observa que el  $\overline{M}_n$  se incrementa a medida que la  $[CTA]_0$  disminuye, lo cual concuerda con el aumento de longitud de cadena predicho por la Ecuación (5.51). De las conversiones alcanzadas a igual tiempo de reacción, puede verse que la velocidad de polimerización aumenta con la disminución de la  $[CTA]_0$ , como sucedía en la homopolimerización. Sin embargo, para las condiciones de reacción analizadas este cambio es menor que el observado para la concentración inicial de iniciador.



**Figura 5.7.** MWD bivariables obtenidas en operación batch para una mezcla equimolar de St y MMA con  $[I]_0 = 3.7 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

Por otra parte, el alto peso molecular se logra en desmedro de la uniformidad del material, puesto que en los casos donde la concentración de CTA es menor se obtienen distribuciones considerablemente más dispersas debido a la gran cantidad de polímero terminado. Aunque el crecimiento del polímero parece estar controlado desde el punto de vista de los índices de polidispersión alcanzados, las MWD presentan un ‘hombro’ (región plana) en la zona de bajos pesos moleculares, mostrando una forma poco uniforme. El hombro observado en la distribución se puede atribuir al porcentaje de cadenas de polímero terminadas puesto que, como puede verificarse, esta especie tiene un peso molecular más bajo que el del polímero global. En el caso de menor  $[CTA]_0$  la cantidad de cadenas que cesaron su crecimiento a tiempos tempranos es lo suficientemente grande como para que la distribución resultante sea bimodal.

Se puede observar claramente en la Figura 5.8 que, salvo en el caso de mayor  $[CTA]_0$ , la longitud de cadena promedio en número se aparta de la relación lineal con la conversión predicha por la Ecuación (5.51). Esto se debe a que el porcentaje de polímero muerto en estos tres casos supera el 10% lo cual disminuye en forma considerable el control sobre la estructura molecular.



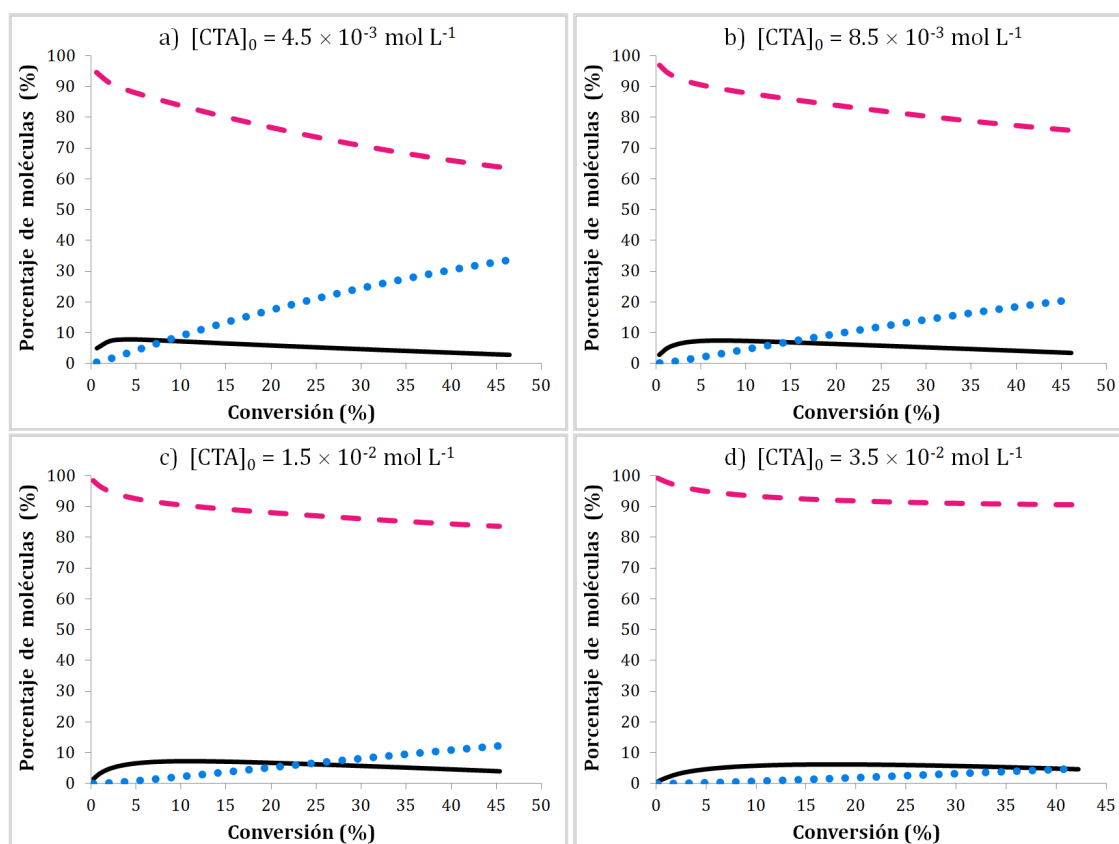
**Figura 5.8.**  $\bar{L}_n$  vs. conversión para diferentes  $[CTA]_0$ . Líneas:  $\bar{L}_n$  aproximada calculada con la Ecuación (5.51) – Símbolos: modelo matemático.

- ▲ —  $[CTA]_0 = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (Polímero terminado = 33.6 %)
- •••  $[CTA]_0 = 8.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (Polímero terminado = 20.7 %)
- —  $[CTA]_0 = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  (Polímero terminado = 12.3 %)
- ◆ - - -  $[CTA]_0 = 3.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  (Polímero terminado = 4.7 %)

En la Figura 5.9 puede observarse que una mayor concentración de agente de transferencia de cadena favorece en gran medida a la formación de los durmientes de 1 rama. Por el contrario, la fracción de aducto de 2 ramas no se ve afectada considerablemente por el cambio en la concentración inicial de CTA.

El crecimiento de la fracción de polímero terminado sigue una relación aproximadamente lineal con la conversión. La pendiente de la misma es inversamente

proporcional a la  $[CTA]_0$ , lo que se corresponde con un aumento de la concentración de radicales libres, como se vio para la homopolimerización.



**Figura 5.9.** Fracción de moléculas presentes en el medio de reacción para diferentes  $[CTA]_0$  con  $[I]_0 = 3.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

— — — Durmiente de 1 rama    — Aducto de 2 ramas    • • • Polímero terminado

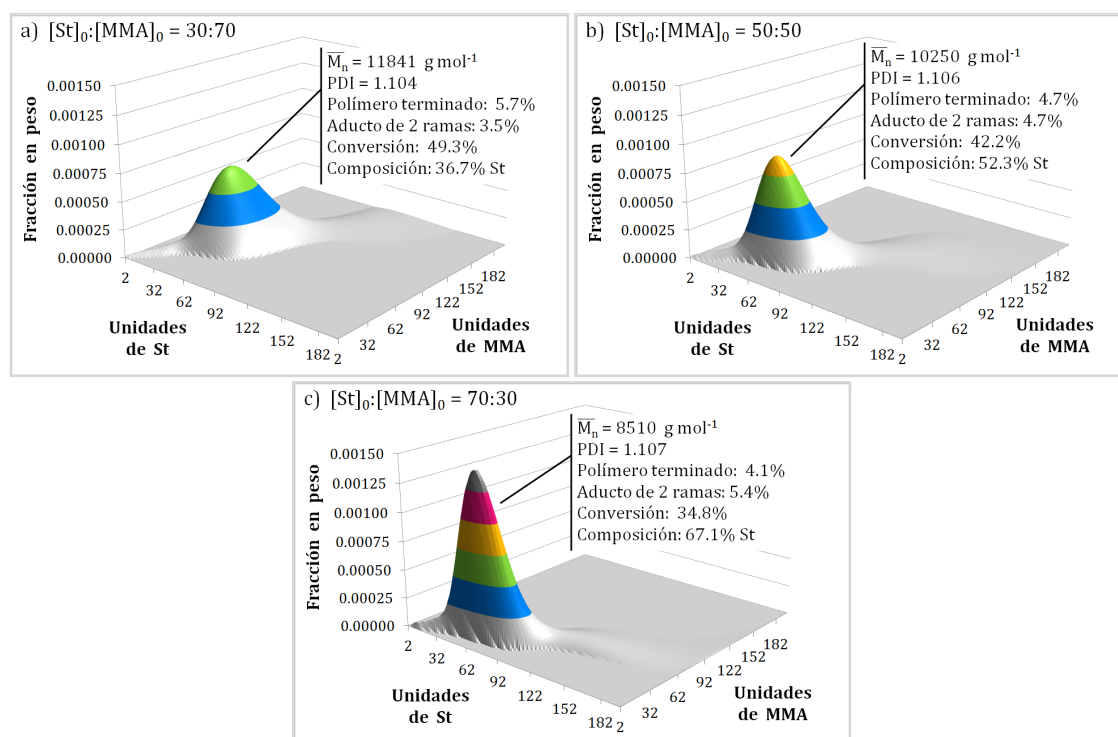
#### 5.4.4 - Efectos de la variación de la concentración inicial de comonómeros

Se estudió la variación de las propiedades moleculares obtenidas en operación batch para las siguientes relaciones de concentraciones iniciales de St-MMA: 30:70, 50:50 y 70:30. Para este fin se mantuvieron constantes las concentraciones iniciales de iniciador y CTA y el tiempo final de reacción, tal como se presentan en la Tabla 5.4.

**Tabla 5.4.** Condiciones comunes para las simulaciones con distintas relaciones iniciales de comonómeros.

Condición	Valor	Unidades
$[\text{St}]_0 + [\text{MMA}]_0$	8.78	$\text{mol L}^{-1}$
$[\text{I}]_0$	$3.7 \times 10^{-3}$	$\text{mol L}^{-1}$
$[\text{CTA}]_0$	$3.5 \times 10^{-2}$	$\text{mol L}^{-1}$
Tiempo final de reacción	12	h

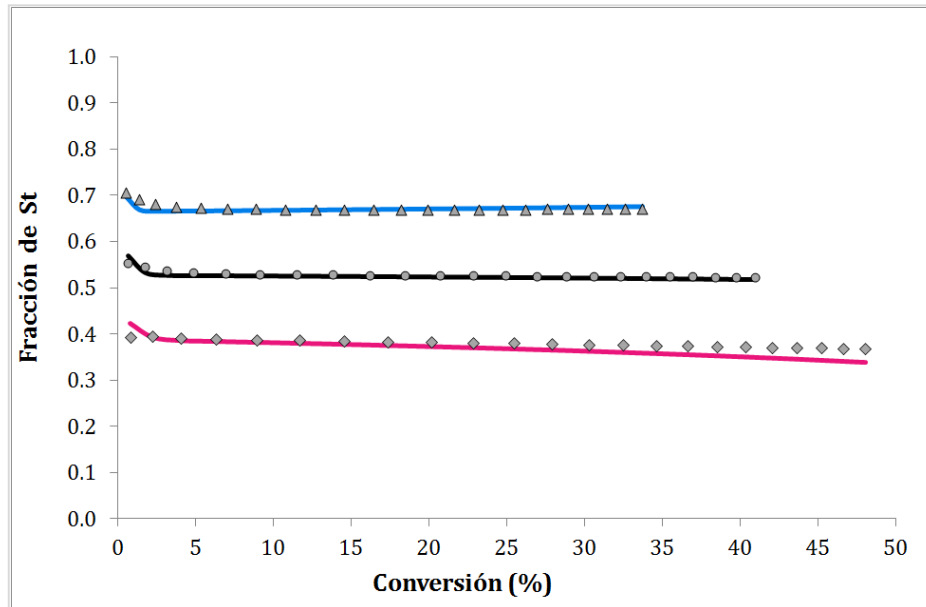
Las distribuciones de pesos moleculares bivariantes obtenidas se muestran en la Figura 5.10. Se puede observar que una menor cantidad inicial de St permite alcanzar mayores conversiones pero resulta en una fracción más alta de polímero terminado.



**Figura 5.10.** MWD bivariantes obtenidas en operación batch para diversas mezclas de St y MMA con  $[\text{I}]_0 = 3.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  y  $[\text{CTA}]_0 = 3.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

En la Figura 5.11 se observa la evolución de la composición instantánea y la acumulada para cada mezcla considerada. Vale la pena recordar que las relaciones de reactividad utilizadas para este par de comonómeros son  $r_{\text{XSt}} = 0.57$  y  $r_{\text{XMMA}} = 0.41$ .

Puede observarse una composición instantánea similar a la de la mezcla reaccionante y una variación de la composición acumulada baja, característica de las relaciones de reactividad consideradas.

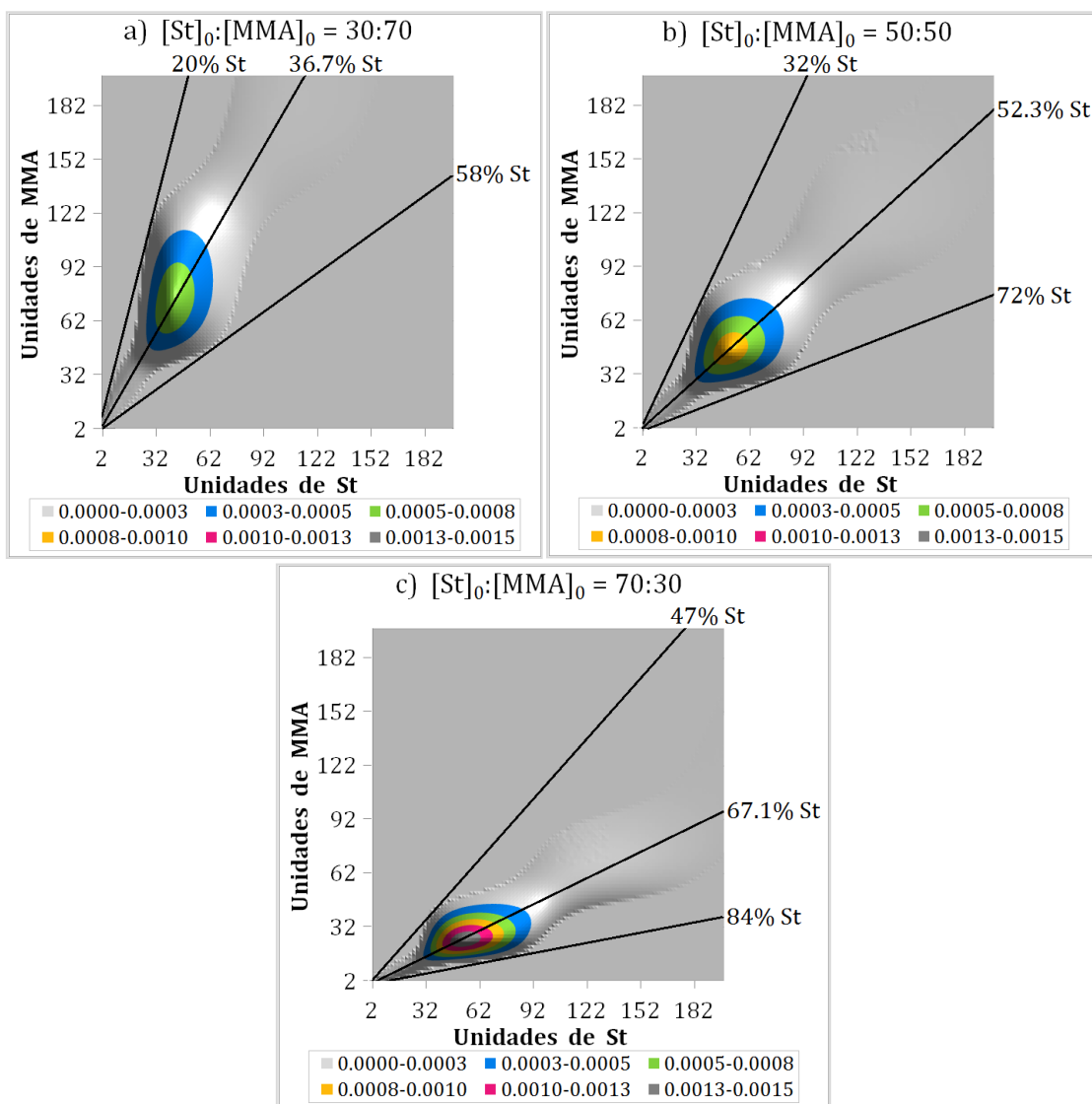


**Figura 5.11.** Composición vs. conversión para diferentes mezclas de comonómeros. Símbolos: composición acumulada en fracción de St – Líneas: composición instantánea en fracción de St.

▲ — [St]<sub>0</sub>:[MMA]<sub>0</sub> = 70:30   ● — [St]<sub>0</sub>:[MMA]<sub>0</sub> = 50:50   ◆ — [St]<sub>0</sub>:[MMA]<sub>0</sub> = 30:70

En la Figura 5.12 pueden apreciarse los gráficos de contorno de las MWD correspondientes a cada caso. Para los tres casos se presentan también las líneas de composición constante correspondientes a la composición acumulada y a los márgenes de la MWD, que permiten apreciar la dispersión de la distribución.





**Figura 5.12.** Gráficos de contorno de la MWD del copolímero para diferentes  $[St]_0:[MMA]_0$  con líneas de composición constante.

## 5.5 - Conclusiones del capítulo

Fue posible modelar exitosamente la copolimerización RAFT, incluyendo la obtención de la MWD completa bivariable del copolímero. Esto pudo lograrse pese a características de gran complejidad del sistema de polimerización considerado, tales como la naturaleza de 4 dimensiones del aducto intermediario.

De esta manera, fue posible obtener información valiosa acerca de la influencia de las variables operativas en la calidad del producto y en la productividad del proceso.

Finalmente, se mostró una vez más que la MWD bivariable puede proveer información detallada acerca de la estructura molecular del copolímero que es sumamente útil para predecir sus características y determinar sus propiedades finales de uso.

## **CAPÍTULO 6**

---

### ***Optimización de sistemas de copolimerización vía CRP***



## 6.1 - Acerca de la obtención de estructuras moleculares pre-especificadas

---

Como fue explicado anteriormente, la microestructura de un copolímero tiene un gran impacto sobre las propiedades finales y el desempeño del material para una determinada aplicación.<sup>[34, 35]</sup> Cambios en la longitud de cadena, en la composición o en las distribuciones de pesos moleculares y de longitud de secuencias pueden conducir a resinas bien diferenciadas y con propiedades únicas.<sup>[18]</sup> Estudios acerca de la formación de fases en copolímeros en bloque demuestran que la morfología a nanoescala es fuertemente dependiente del índice de polidispersión, de la composición de los bloques, de la longitud de cadena de bloque y de la relación entre estas longitudes. Por lo tanto, es esencial controlar con precisión el grado de polimerización de cada segmento y conseguir distribuciones de pesos moleculares angostas.<sup>[8, 132]</sup> La arquitectura molecular influye en tal medida sobre el desempeño final del material que una resina sintetizada con los mismos comonómeros puede tener propiedades térmicas y comportamiento de fases completamente distintos dependiendo de si se trata de un copolímero dibloque, tribloque, gradiente lineal, gradiente en forma de V o aleatorio.<sup>[23, 133]</sup> Debido a esto, la habilidad de controlar las propiedades moleculares es de gran importancia.

En particular, resulta de interés científico el estudio de la síntesis de copolímeros gradiente. Por un lado, el procedimiento de síntesis es relativamente más sencillo que para copolímeros en bloque debido a que no requiere alcanzar conversiones del 100% o remover el monómero no reaccionado. Esto podría convertir a los copolímeros gradiente en una alternativa más económica en determinadas aplicaciones.<sup>[23]</sup> Por otra parte, en dichos materiales la proporción de cada monómero

varía gradualmente desde un extremo de la cadena al otro. Por esta razón se espera además que estas resinas muestren un mejor desempeño como estabilizadores de mezclas debido a la formación de regiones de interfase más amplias.<sup>[108]</sup> Finalmente, el rango de materiales diferentes que es posible diseñar variando el par de comonómeros y la forma en que se combinan entre sí a lo largo de la cadena polimérica es tan amplio que existen numerosas aristas poco estudiadas respecto de estas resinas. Sin embargo, para que estos estudios puedan llevarse a cabo adecuadamente es necesario contar con un control muy preciso sobre la estructura molecular del polímero. Esta tarea es desafiante debido a que las propiedades moleculares dependen fuertemente de las condiciones en el medio de reacción, donde tienen lugar complejas interacciones entre diversas variables de proceso. Por este motivo la mayoría de las políticas operativas experimentales reportadas para sintetizar copolímeros gradiente han sido desarrolladas por prueba y error,<sup>[133-136]</sup> lo cual hace extremadamente difícil alcanzar un perfil de composición preciso. El procedimiento más ampliamente utilizado para obtener copolímeros gradiente consiste en alimentar la totalidad de uno de los comonómeros al principio de la reacción y añadir a caudal constante el segundo componente, independientemente del par de comonómeros que esté siendo considerado. Por ejemplo, Gray y col.<sup>[137]</sup> sintetizaron poli(estireno-*grad*-4 metil estireno) siguiendo esta política operativa, mientras que Jakubowski y col.<sup>[138]</sup> produjeron un copolímero gradiente a partir de isobornil acrilato y *n*-butil acrilato por un procedimiento similar. Karaky y col.<sup>[139]</sup> y Cherifi y col.<sup>[135]</sup> también utilizaron una política de adición constante de monómero para sintetizar poli(*n,n*-dimetil acrilamida-*grad*-butil acrilato) y poli(*n*-butil acrilato-*grad*-metil metacrilato), respectivamente. Estos últimos dos grupos produjeron diferentes materiales variando el caudal de alimentación del comonómero y/o el

tiempo de reacción. Claramente es posible obtener un copolímero gradiente utilizando esta política operativa. Sin embargo los gradientes de composición obtenidos son diferentes dependiendo de los comonómeros utilizados y de la velocidad de alimentación, puesto que estas condiciones modifican la concentración de cada monómero en el medio de reacción y su velocidad de consumo. Sin la ayuda de un modelo matemático de la reacción de polimerización, el perfil de composición alcanzado solo puede determinarse una vez producido el material. En consecuencia, para obtener un perfil de composición pre-especificado debe utilizarse un procedimiento de prueba y error. Por ejemplo, Min y col.<sup>[134]</sup> sintetizaron poli(*n*-butil acrilato-*grad-t*-butil acrilato) utilizando la política de alimentación constante para luego modificarla en base al perfil de composición obtenido.

Es claro que el desarrollo de modelos matemáticos que contemplen las interacciones entre las variables del proceso y las propiedades moleculares del material producido, y que por lo tanto permitan predecir las propiedades de interés, podría mejorar en gran medida el diseño de polímeros especiales.<sup>[36, 37]</sup> Los modelos son herramientas muy valiosas para la producción de materiales con propiedades pre-especificadas puesto que permiten estimar de antemano la arquitectura molecular a producir y encontrar políticas operativas óptimas orientadas a su manufactura. De este modo, también es posible reducir el consumo de recursos realizando un mejor planeamiento experimental.

## 6.2 - Estado del arte

---

Para producir materiales capaces de cumplir con requerimientos pre-especificados es importante mantener el control sobre las propiedades moleculares mediante una

adecuada selección de las condiciones de operación. En este contexto, la optimización de los procesos de CRP resulta crítica.

Varios artículos han estudiado la obtención de estrategias óptimas de producción de copolímeros por polimerización radicalaria controlada.<sup>[36, 37, 42, 54, 93, 108, 112, 126, 127, 140-142]</sup> En algunos de estos trabajos se estudió la optimización de copolimerizaciones radicalarias controladas de modo tal de obtener estructuras moleculares pre-especificadas. Beginn<sup>[108]</sup> desarrolló un modelo matemático para calcular los programas de adición de monómeros orientados a obtener copolímeros con gradientes de composición precisos y pre-especificados. El autor concluyó que, para los pares de monómeros estudiados, la política de alimentación a caudal constante era insuficiente para generar gradientes perfectamente constantes. Fujisawa y Penlidis<sup>[140]</sup> estudiaron el efecto de varias políticas operativas sobre la velocidad de polimerización, el peso molecular, la composición del copolímero, el grado de ramificación y longitud de las secuencias para diversos pares de comonómeros. Los resultados les permitieron afirmar que no existe una única política operativa óptima que se pudiera generalizar para la mayoría de los sistemas, sino que las políticas óptimas son específicas para cada sistema en particular. Wang y col.<sup>[93]</sup> llevaron a cabo una optimización de un proceso de polimerización RAFT con un modelo basado en el método de los momentos. La optimización ayudó a desarrollar estrategias de alimentación de comonómeros para obtener copolímeros con una dada composición uniforme o con un perfil gradiente de composición. Más recientemente, Ye y Schork<sup>[42, 54]</sup> desarrollaron estrategias similares tanto para copolimerizaciones vía NMP como RAFT agregando al modelo de los momentos un modelo de secuencias capaz de predecir la distribución de longitudes de secuencia. Zhou y col.<sup>[142]</sup> utilizaron el método de los momentos para hallar políticas operativas orientadas a sintetizar



copolímeros que tuvieran un gradiente de composición y una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) pre-determinados. La aplicación experimental de estas políticas permitió obtener materiales con propiedades muy cercanas a las pre-especificadas. Además, los autores demostraron que la microestructura de la cadena influía de forma manifiesta sobre la  $T_g$  de la resina.

Por otro lado Wang y Broadbelt<sup>[36, 112]</sup> desarrollaron modelos basados en el método de Monte Carlo capaces de predecir la secuencia explícita de cada cadena de copolímero. Emplearon este modelo para elaborar una herramienta computacional que puede generar políticas de alimentación para sintetizar resinas con secuencias de monómeros pre-especificadas.<sup>[37]</sup>

Tanto Sun y col.<sup>[126, 127]</sup> como Zhao y col.<sup>[141]</sup> manufacturaron copolímeros con un gradiente de composición pre-especificado con la ayuda de una bomba dosificadora controlada por computadora. En estos trabajos los perfiles de caudales de alimentación de los comonómeros eran dictados por un modelo matemático basado en el método de los momentos.

Cabe destacar que en ninguno de estos trabajos se tuvo en cuenta la influencia de las políticas operativas estudiadas en la distribución bivariable de pesos moleculares.

### **6.3 - Objetivos específicos**

---

Para facilitar el escalado de la producción y el estudio de las aplicaciones de resinas de alto valor agregado resulta necesario analizar las políticas operativas y encontrar las condiciones de operación óptimas. De este modo, en este capítulo se propusieron los siguientes objetivos:

- Estudiar la influencia de las condiciones de operación sobre la estructura de cadena y la productividad del proceso.
- Encontrar políticas óptimas de operación destinadas a producir resinas con propiedades moleculares pre-especificadas.
- Determinar cualitativamente las diferencias entre las propiedades de un material producido con una política optimizada y las de aquel producido con las políticas comúnmente utilizadas.

## 6.4 - Casos de estudio

---

### 6.4.1 - Copolimerización de estireno y $\alpha$ -metil estireno por NMP

El modelo presentado en el Capítulo 4 para la copolimerización mediada por TEMPO de estireno (St) y  $\alpha$ -metil estireno (AMS) con peróxido de benzoílo (BPO) como iniciador fue utilizado en un esquema de optimización con el objetivo de encontrar políticas de operación y parámetros de diseño que permitan obtener resinas con propiedades pre-determinadas.

Para tal fin fueron considerados dos tipos de reactores: semibatch y tubular con alimentaciones laterales. La ventaja de la operación semibatch es su flexibilidad para la implementación de diferentes políticas de adición de reactivos, lo que permite alcanzar un buen control sobre las propiedades moleculares del producto. Por otro lado, la naturaleza continua de los reactores tubulares permitiría mejorar la productividad mientras que la estructura de cadena puede ser controlada ajustando la posición, el número y los caudales de las entradas laterales.

La optimización del proceso se realizó con la intención de sintetizar copolímeros con una dada composición uniforme a lo largo de la cadena ( $Comp_{reqSt}$ ) o con una longitud promedio de secuencias de St predeterminada ( $\overline{L}_{n_{seq\_St}}^{target}$ ). Vale la pena recordar que a temperaturas mayores a 64°C la depropagación del AMS es completa, pero para que el TEMPO actúe de forma efectiva como mediador de la polimerización la temperatura de reacción debe superar los 100°C. Debido a esto, mediante esta técnica de síntesis solo es posible producir poli(St-co-AMS) con bloques de AMS unitarios.

Las siguientes variables de diseño del proceso y operativas fueron incluidas en los problemas de optimización:

- Reactor semibatch: carga inicial de St, AMS, TEMPO y BPO ( $m_{i,0}$ ,  $i = St, AMS, Te, I$ ), perfil de temperatura (lineal por tramos, con pendiente  $sT_j$ ), y políticas de alimentación de los reactivos ( $f_i(t)$ ,  $i = St, AMS, Te$ , donde  $f_i(t)$  es constante por tramos).
- Reactor tubular: caudal de St, AMS, TEMPO y BPO en la entrada principal ( $f_{i,0}$ ,  $i = St, AMS, Te, I$ ), perfil de temperatura (lineal por tramos, con pendiente  $sT_j$ ), y posición y caudal de las entradas laterales ( $z_j$  y  $f_{i,j}$ ,  $i = St, AMS, Te - j = 1, 2, 3$ ).

Los parámetros cinéticos de esta reacción, presentados en la Tabla 4.1, son los que resultaron de un ajuste a partir de datos experimentales obtenidos en un reactor tubular escala laboratorio en el instituto de Ingeniería Química COPPE de la Universidad Federal de Rio de Janeiro. Debido a esto, se analizaron políticas operativas factibles de implementar en dicho equipo, por lo que la longitud total  $z_f$

estaba determinada previamente. Por motivos similares, los límites de los caudales se estipularon de acuerdo a los caudales típicos para una bomba dosificadora de laboratorio. Los límites de temperatura se fijaron para los dos reactores entre un mínimo de 110°C para alcanzar una velocidad de polimerización aceptable y 155°C para evitar la temperatura de fundido del material. Se estipuló, también para ambos reactores, que el tiempo total de residencia debía estar entre 30 y 90 minutos y que la conversión debía ser mínimamente un 10% como requerimientos de productividad. Para las especificaciones del producto se estableció que el  $\overline{M}_n$  debía mantenerse entre 10000 y 15000 g mol<sup>-1</sup> mientras que para garantizar el control sobre la estructura molecular el índice de polidispersión no debía superar 1.3 y al menos el 90% de las cadenas debían ser durmientes (polímero temporariamente inactivo).

La formulación matemática del problema de optimización para cada reactor se presenta a continuación.

### Reactor Semibatch

$$\min_{m_{i,0}, T_0, sT_j, f_{i,j}, t_j} FO_n \quad (6.1)$$

Sujeto a:

#### *Modelo del proceso*

$$\text{Perfil de temperatura: } \frac{dT}{dt} = sT_j, \quad T(0) = T_0 \quad (6.2)$$

$$\text{Tiempo total: } t_f = \sum_{j=1}^3 t_j \quad (6.3)$$

$$\text{Caudales en cada intervalo: } f_i(t) = f_{i,j} \quad \text{cuando } \sum_{k=1}^{j-1} t_k \leq t \leq \sum_{k=1}^j t_k \quad (6.4)$$

$$\text{Conversión final: } \text{Conv}(t_f) \geq 10\% \quad (6.5)$$

$$\text{Temperatura de operación: } 110^{\circ}\text{C} \leq T \leq 155^{\circ}\text{C} \quad (6.6)$$

$$\overline{M}_n \text{ del producto: } 10000 \text{ g mol}^{-1} \leq \overline{M}_n(t_f) \leq 15000 \text{ g mol}^{-1} \quad (6.7)$$

$$\text{Fracción de durmientes en el producto: } y_{\text{Durmientes}}(t_f) \geq 0.9 \quad (6.8)$$

$$\text{Polidispersión del producto: } PDI(t_f) < 1.3 \quad (6.9)$$

$$\text{Volumen total de reacción: } V(t_f) \leq 2 \text{ dm}^3 \quad (6.10)$$

$$\text{Tiempo de residencia: } 30 \text{ min} \leq t_f \leq 90 \text{ min} \quad (6.11)$$

$$\text{Duración de los intervalos de tiempo: } 5 \text{ min} \leq t_j \leq 30 \text{ min} \quad (6.12)$$

$$\text{Masa de carga inicial de St: } 0 \leq m_{\text{St},0} \leq 1000 \text{ g} \quad (6.13)$$

$$\text{Masa de carga inicial de AMS: } 0 \leq m_{\text{AMS},0} \leq 1000 \text{ g} \quad (6.14)$$

$$\text{Masa de carga inicial de BPO: } 0.5 \leq m_{\text{I},0} \leq 10 \text{ g} \quad (6.15)$$

$$\text{Masa de carga inicial de TEMPO: } 0.5 \leq m_{\text{Te},0} \leq 10 \text{ g} \quad (6.16)$$

$$\text{Caudal de St en el intervalo } j: 0 \leq f_{\text{St},j} \leq 3.5 \text{ g min}^{-1} \quad (6.17)$$

$$\text{Caudal de AMS en el intervalo } j: 0 \leq f_{\text{AMS},j} \leq 3.5 \text{ g min}^{-1} \quad (6.18)$$

$$\text{Caudal de TEMPO en el intervalo } j: 0 \leq f_{\text{Te},j} \leq 0.2 \text{ g min}^{-1} \quad (6.19)$$

### Reactor Tubular

$$\min_{f_{i,0}, T_0, sT_j, f_{i,j}, z_j} FO_n \quad (6.20)$$

Sujeto a:

*Modelo del proceso*

$$\text{Perfil de temperatura: } \frac{dT}{dz} = sT_j, \quad T(0) = T_0 \quad (6.21)$$

$$\text{Alimentaciones laterales: } f_i(z_j) = f_{i,j} \quad \text{cuando } z = z_j \quad (6.22)$$

$$\text{Longitud de los tramos del reactor: } 5 \text{ cm} \leq z_j \leq 30 \text{ cm} \quad (6.23)$$

$$\text{Conversión final: } Conv(z_f) \geq 10\% \quad (6.24)$$

$$\text{Temperatura de operación: } 110^\circ\text{C} \leq T \leq 155^\circ\text{C} \quad (6.25)$$

$$\overline{M}_n \text{ del producto: } 10000 \text{ g mol}^{-1} \leq \overline{M}_n(z_f) \leq 15000 \text{ g mol}^{-1} \quad (6.26)$$

$$\text{Fracción de durmientes en el producto: } y_{\text{Durmientes}}(z_f) \geq 0.9 \quad (6.27)$$

$$\text{Polidispersión del producto: } PDI(z_f) < 1.3 \quad (6.28)$$

$$\text{Longitud total del reactor: } z_f = 63.15 \text{ cm} \quad (6.29)$$

$$\text{Tiempo de residencia: } 30 \text{ min} \leq t_f \leq 90 \text{ min} \quad (6.30)$$

$$\text{Caudal de St a la entrada: } 0 \leq f_{\text{St},0} \leq 3.5 \text{ g min}^{-1} \quad (6.31)$$

$$\text{Caudal de AMS a la entrada: } 0 \leq f_{\text{AMS},0} \leq 3.5 \text{ g min}^{-1} \quad (6.32)$$

$$\text{Caudal de BPO a la entrada: } 0.001 \text{ g min}^{-1} \leq f_{\text{l},0} \leq 0.2 \text{ g min}^{-1} \quad (6.33)$$

$$\text{Caudal de TEMPO a la entrada: } 0.001 \text{ g min}^{-1} \leq f_{\text{Te},0} \leq 0.2 \text{ g min}^{-1} \quad (6.34)$$

$$\text{Caudal de St en la alimentación lateral } j: 0 \leq f_{\text{St},j} \leq 3.5 \text{ g min}^{-1} \quad (6.35)$$

$$\text{Caudal de AMS en la alimentación lateral } j: 0 \leq f_{\text{AMS},j} \leq 3.5 \text{ g min}^{-1} \quad (6.36)$$

$$\text{Caudal de TEMPO en la alimentación lateral } j: 0 \leq f_{\text{Te},j} \leq 0.2 \text{ g min}^{-1} \quad (6.37)$$

Las funciones objetivo de los problemas de optimización son:

$$FO_1 = \int_0^{t_f} (Comp\_inst_{\text{St}} - Comp\_req_{\text{St}})^2 dt \quad (6.38)$$

cuando se desea especificar la composición del copolímero, y

$$FO_2 = \left( \overline{L_{n \text{ seq\_St}}} - \overline{L_{n \text{ seq\_St}}}^{\text{target}} \right)^2 \quad (6.39)$$

cuando se desea especificar la longitud promedio de las secuencias de St. En el caso del reactor tubular la integral de la Ecuación (6.38) es con respecto a la variable de la distancia axial,  $z$ .

#### 6.4.2 - Copolimerización de estireno y metacrilato de metilo por NMP

El segundo sistema analizado es la copolimerización de estireno y metacrilato de metilo (MMA). A las temperaturas de reacción necesarias para llevar a cabo una polimerización mediada por TEMPO, el MMA no sufre depropagación. Al no presentar esta limitación, la copolimerización de St y MMA ofrece mayores posibilidades para manipular la estructura de la cadena cambiando el diseño de proceso o las condiciones operativas. La posibilidad de utilizar copolímeros gradiente como sustitutos de los copolímeros en bloque se está investigando con gran interés.<sup>[23]</sup> Sin embargo, las relaciones de reactividad del St y MMA son menores que 1 y similares entre sí ( $r_{XSt} = 0.57$  and  $r_{XMMA} = 0.41$ ), lo cual significa que cada monómero participará preferencialmente en la reacción de propagación cruzada antes que en la homopropagación. Entonces, considerando una copolimerización espontánea en un proceso batch, este comportamiento conduce a una estructura casi alternante.<sup>[28]</sup> Debido a esto, solo pueden prepararse copolímeros de St y MMA con un gradiente ‘forzado’ mediante la adición continua o periódica de los comonómeros.

El sistema estudiado comprende la formación de poli(St-co-MMA) mediada por TEMPO y con peróxido de benzoílo (BPO) como iniciador. El modelo matemático del proceso es el mismo que el presentado en el Capítulo 4, con las constantes cinéticas que se muestran en la Tabla 6.1. Debe tenerse en cuenta que los valores de las

contantes de depropagación son 0 para los dos comonómeros porque ninguno sufre depropagación significativa en las condiciones estudiadas.

**Tabla 6.1.** Parámetros cinéticos utilizados en el modelado de la copolimerización de St y MMA por NMP.

Reacción	Parámetros	Unidades
Iniciación	$f = 0.62$	
	$k_d = 1.02 \times 10^{17} \exp\left(-\frac{30000}{1.987 \cdot T}\right)$	$\text{min}^{-1}$
	$k_{th} = 1.314 \times 10^6 \exp\left(\frac{-13810}{T}\right)$	$\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$
Propagación	$k_{p,11} = 2.56 \times 10^9 \exp\left(\frac{-7769.17}{1.987 \cdot T}\right)$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
	$k_{p,22} = 2.656 \times 10^8 \exp\left(\frac{-6000}{1.987 \cdot T}\right)$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
	$rx_1 = 0.57$	
	$rx_2 = 0.41$	
	$k_{p,12} = \frac{k_{p,11}}{rx_1}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
	$k_{p,21} = \frac{k_{p,22}}{rx_2}$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
	$k_{p,1}^{-1} = k_{p,2}^{-1} = 0$	
Desactivación	$k_{cap,1} = k_{cap,2} = 3.018 \times 10^{11} \cdot \exp\left(\frac{-3722}{1.987 \cdot T}\right)$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
Activación	$k_{uncap,1} = k_{uncap,2} = 2.12 \times 10^{15} \cdot \exp\left(-\frac{29683}{1.987 \cdot T}\right)$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$



Terminación	$k_{tc,11} = 1.83 \times 10^{-7} (k_{p,11})^2 \exp\left(\frac{12452.2}{1.987 \cdot T}\right)$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
	$k_{tc,22} = 0$	
	$k_{td,11} = 0$	
	$k_{td,22} = 5.88 \times 10^9 \exp\left(\frac{-701}{1.987 \cdot T}\right)$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
	$k_{tc,12} = (1 - f_{dc}) f_{i12} \sqrt{k_{tc,11} k_{td,22}}$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
	$k_{td,12} = f_{dc} f_{i12} \sqrt{k_{tc,11} k_{td,22}}$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
	$f_{dc} = 0.5$	
	$f_{i12} = 1.616$	
Transferencia al monómero	$k_{trm,11} = k_{p,11} 0.22 \exp\left(\frac{-2820}{T}\right)$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
	$k_{trm,22} = k_{p,22} \cdot 5.15 \times 10^{-5}$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
	$k_{trm,12} = k_{p,12} \cdot \frac{k_{trm,22}}{k_{p,22}}$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
	$k_{trm,21} = k_{p,21} \cdot \frac{k_{trm,11}}{k_{p,11}}$	$L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$

Las densidades utilizadas para calcular el volumen de reacción son idénticas a las correspondientes a las Ecuaciones (5.12), (5.13) y (5.14), reportadas previamente en el Capítulo 5.

#### Obtención de copolímeros gradiente lineal

Para este sistema se tuvo en cuenta como objetivo la producción de un copolímero gradiente con perfil de composición lineal. Se consideró una polimerización en masa

llevada a cabo en un reactor semibatch. Para acotar el número de variables de optimización se decidió trabajar en operación isotérmica a 130°C. Este valor fue seleccionado de modo de tener una velocidad de polimerización aceptable sin operar a temperaturas riesgosamente altas, cerca del límite de fundido del material. El modelo se utilizó para encontrar perfiles de alimentación óptimos que permitan obtener copolímeros gradiente con estructura bien controlada y propiedades pre-especificadas. En particular, se enfocó el estudio a la consecución de perfiles de composición gradientes lineales con una composición acumulada determinada al final de la reacción  $\left(\overline{Comp}_{nSt}^{\text{target}}\right)$ . Entre los requerimientos del producto también fue contemplada una longitud de cadena promedio  $\left(\overline{L}_{n\text{target}}\right)$  de 125 unidades. Se consideraron tres composiciones finales diferentes de interés: 50% St, 60% St, 70% St.

La carga inicial de St se mantuvo fija en un valor pre-determinado ( $m_{St} = 624$  g) de modo que el perfil lineal de composición se logra a través de la adición continua de MMA. Esta secuencia de monómeros no es arbitraria. Cuando se utiliza TEMPO como mediador de la polimerización, solo las reacciones con relaciones altas de estireno a metacrilato de metilo proceden en forma controlada.<sup>[143, 144]</sup> Las variables operativas incluidas en los problemas de optimización fueron: la masa inicial de iniciador y de TEMPO ( $m_{i,0}$ ,  $i = \text{Te}, \text{I}$ ) y el caudal de alimentación de MMA ( $f_{\text{MMA}}(t)$ ). El perfil de adición de MMA lineal por tramos fue seleccionado puesto que es fácilmente asequible por una bomba dosificadora programada adecuadamente. El máximo de caudal de alimentación se estipuló en virtud de los volúmenes con los que puede trabajar una bomba dosificadora de laboratorio.

Nuevamente el índice de polidispersión debía ser menor que 1.3 para tener un material uniforme mientras que la fracción de moléculas durmientes debía ser un 90% como mínimo para mantener el control sobre el crecimiento de las cadenas. Los requerimientos de productividad contemplaban un mínimo de 10% de conversión y un tiempo de reacción entre 30 y 1000 minutos.

El problema de optimización se planteó como sigue:

$$\min_{m_{i,0}, a_j, b_j, t_j} FO = \int_0^{t_f} \left[ Comp\_inst_{St}(t) - (1 - p \bar{L}_n(t)) \right]^2 dt \quad (6.40)$$

Sujeto a:

*Modelo del proceso*

$$\text{Intervalos de tiempo: } t_f = \sum_{j=1}^5 t_j \quad (6.41)$$

$$\text{Caudales de MMA: } f_{MMA}(t) = a_j t + b_j \quad \text{cuando } \sum_{k=1}^{j-1} t_k < t < \sum_{k=1}^j t_k \quad (6.42)$$

$$\text{Conversión final: } Conv(t_f) \geq 10\% \quad (6.43)$$

$$\text{Longitud promedio en el producto: } \bar{L}_{n,target} - 3 \leq \bar{L}_n(t_f) \leq \bar{L}_{n,target} + 3 \quad (6.44)$$

$$\text{Fracción de durmientes en el producto: } y_{Durmientes}(t_f) \geq 0.9 \quad (6.45)$$

$$\text{Polidispersión del producto: } PDI(t_f) < 1.3 \quad (6.46)$$

$$\text{Tiempo de residencia: } 30 \text{ min} \leq t_f \leq 1000 \text{ min} \quad (6.47)$$

$$\text{Duración de los intervalos de tiempo: } 1 \text{ min} \leq t_j \leq 200 \text{ min} \quad (6.48)$$

$$\text{Masa de carga inicial de BPO: } 0 \leq m_{i,0} \leq 50 \text{ g} \quad (6.49)$$

$$\text{Masa de carga inicial de TEMPO: } 0 \leq m_{Te,0} \leq 50 \text{ g} \quad (6.50)$$

$$\text{Caudal de MMA en el intervalo } j: 0 \leq f_{MMA,j} \leq 10 \text{ g min}^{-1} \quad (6.51)$$

La función objetivo presente en la Ecuación (6.40) apunta a obtener una composición instantánea de St en el copolímero ( $Comp_{InstSt}(t)$ ) que varíe linealmente a lo largo de la cadena polimérica con una pendiente  $p$  dada. El perfil de composición deseado está representado por la expresión  $1 - p \overline{L}_n(t)$ , es decir una composición que disminuye desde 1 (St puro) en forma lineal con la longitud de cadena promedio  $\overline{L}_n(t)$ , con pendiente  $p$ . Dado que la composición acumulada representa la integral de la composición instantánea a lo largo de la longitud de cadena, se puede obtener la siguiente relación entre la pendiente  $p$  del perfil de la composición instantánea y los valores deseados de longitud de cadena promedio y composición acumulada:

$$p = \frac{2 \left( \overline{Comp}_{nSt}^{target} - 1 \right)}{\overline{L}_{n target}} \quad (6.52)$$

#### Simulación de las políticas operativas comúnmente utilizadas

Como se mencionó anteriormente, la mayoría de los trabajos experimentales de síntesis de copolímeros gradiente se llevan a cabo alimentando el total de uno de los comonómeros al principio de la reacción y añadiendo el otro monómero a caudal constante. Se simuló la copolimerización de St y MMA siguiendo esta política operativa. Los datos obtenidos se utilizaron para estudiar la diferencia en los materiales producidos utilizando estos procedimientos y los producidos con las políticas óptimas. Las propiedades y la estructura molecular resultantes fueron comparadas y analizadas en detalle.

## 6.5 - Resultados y discusión

---

### 6.5.1 - Obtención de poli(St-co-AMS) con propiedades pre-determinadas en un reactor semibatch

#### Composición uniforme pre-determinada

Se determinaron políticas operativas orientadas a obtener copolímeros con una proporción de St uniforme a lo largo de toda la cadena de 50% y 70%. Esta optimización es especialmente difícil debido a la depropagación del AMS. Como se mencionó anteriormente, a las temperaturas a las cuales el TEMPO actúa como un mediador de forma efectiva la homopolimerización del AMS es prácticamente imposible. Debido a esto es muy difícil obtener copolímeros con porcentajes altos de este comonómero.

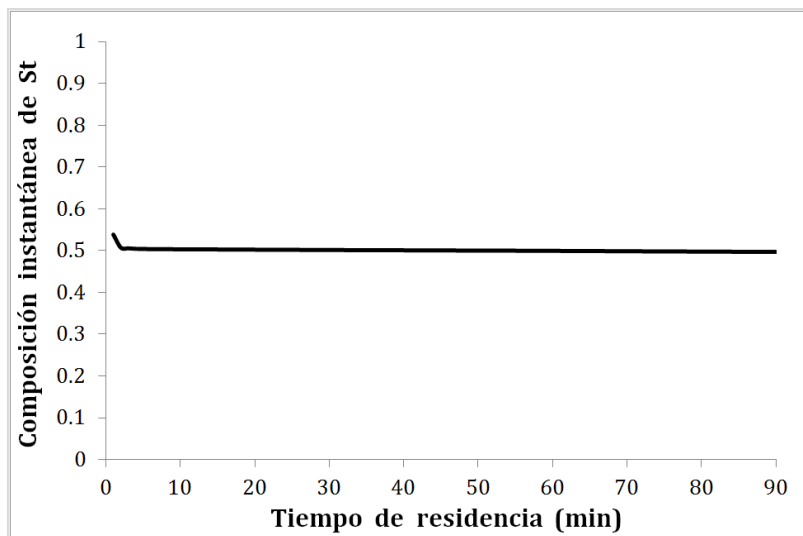
En la Tabla 6.2 se muestran las condiciones operativas resultantes de la optimización para sintetizar poli(St-co-AMS) con un 50% de St en un reactor semibatch. Tal como es de esperar debido a la dificultad para incorporar cantidades significativas de AMS a la cadena de copolímero, puede observarse que la carga inicial corresponde predominantemente a este monómero. El perfil óptimo de temperatura para este caso es la operación isotérmica a la máxima temperatura permitida, es decir, las pendientes de temperatura en cada intervalo,  $sT_j$ , son aproximadamente 0 para todo  $j$ .

Se observa en la Figura 6.1 que el seguimiento de esta política operativa permite alcanzar la composición uniforme requerida de un 50% de St durante la polimerización. En la Figura 6.2 se presenta la distribución de longitudes de secuencias (SLD) para el copolímero producido a partir de esta política de operación. En la figura también se reportan las propiedades finales del material obtenido,

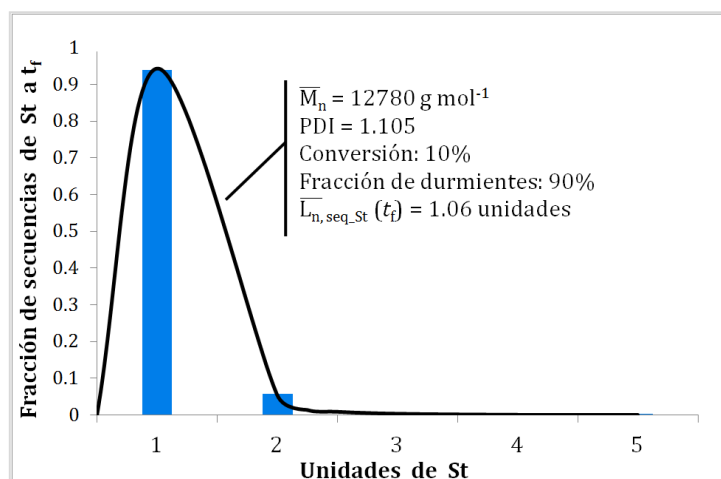
pudiéndose observar que los requerimientos en las propiedades de la resina así como en las variables del proceso fueron satisfechos. Claramente, debido a que los bloques de AMS solo pueden ser unitarios, para que el copolímero tenga solamente un 50% de St las secuencias de este monómero también deben ser unitarias. Debido a la depropagación del AMS no es posible producir copolímeros con menos del 50% de St.

**Tabla 6.2.** Política operativa óptima para producir poli(St-co-AMS) con una composición uniforme de 50% de St en un reactor semibatch.

Condiciones iniciales		Tramo	Duración	Caudales (g min <sup>-1</sup> )		
				$f_{St,j}$	$f_{AMS,j}$	$f_{Te,j}$
$m_{St,0}$	58.1 g	$t_1$	5 min	0	0	0.0254
$m_{AMS,0}$	480.7 g	$t_2$	25.1 min	0	0	0
$m_{I,0}$	0.734 g	$t_3$	29.9 min	0.0475	0	0
$m_{Te,0}$	0.536 g	$t_4$	30 min	0	0	0
$T_0$	155°C	Tiempo de reacción total: 90 min				



**Figura 6.1.** Composición instantánea de St para alcanzar un copolímero uniforme con 50% de St en un reactor semibatch.



**Figura 6.2.** Distribución de longitud de secuencias de St del copolímero con un 50% de St obtenido en el reactor semibatch.

Se resolvieron problemas de optimización similares de forma de obtener copolímeros con composición uniforme en valores que iban desde un 55% a un 70% de St. En todos ellos se alcanzó la composición deseada sin violar ninguna de las restricciones de calidad del producto y productividad. Como era de esperar, cuando un porcentaje mayor de St es requerido, la masa de este comonomero alimentada inicialmente y en los caudales suplementarios se incrementa considerablemente.

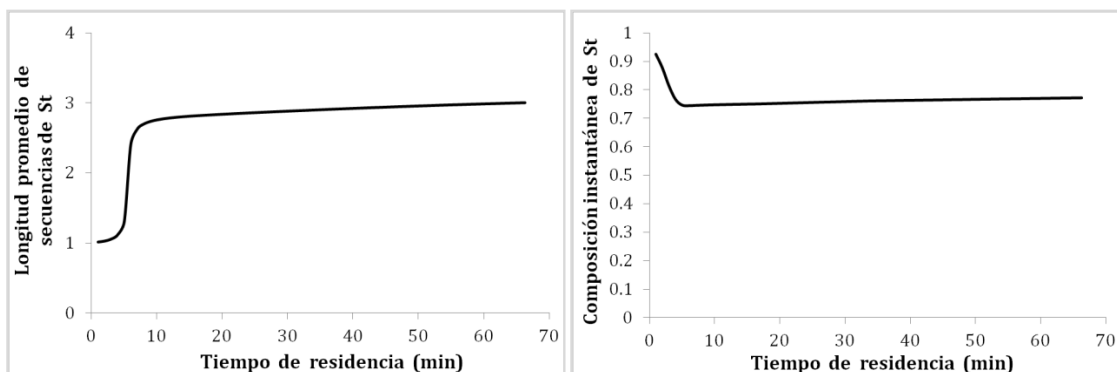
#### Longitud promedio de secuencias de St pre-determinada

El segundo objetivo de diseño contemplaba obtener un copolímero en el cual la longitud de los bloques de St fuera de 3 unidades en promedio. En la Tabla 6.3 se presenta el resultado de la política operativa óptima para producir dicho material. En comparación con la política óptima para el copolímero con 50% de St (Tabla 6.2), se puede observar que en este caso se requieren menores temperaturas y caudales de TEMPO más pequeños. El perfil óptimo de temperatura implica una leve disminución de esta variable a lo largo del tiempo de reacción que conduce a una disminución de temperatura total de tan solo 3°C, con pendientes muy pequeñas en cada tramo que no superan los  $\pm 0.05^\circ\text{C min}^{-1}$ .

**Tabla 6.3.** Política operativa óptima para producir poli(St-co-AMS) con una  $\overline{L}_{n,seq\_St}(t_f)$  de 3 en un reactor semibatch.

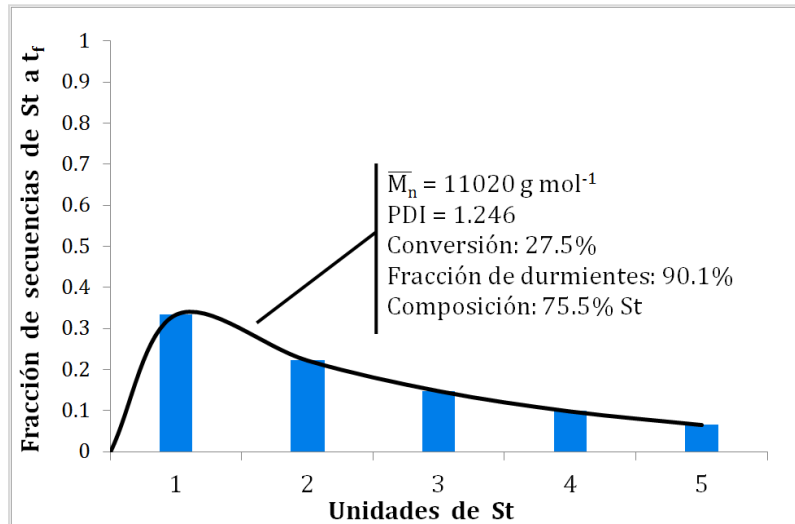
Condiciones iniciales	Tramo	Duración	Caudales (g min <sup>-1</sup> )		
			$f_{St,j}$	$f_{AMS,j}$	$f_{Te,j}$
$m_{St,0}$ 866.7 g	$t_1$	17 min	1.747	0	0.0006
$m_{AMS,0}$ 283.9 g	$t_2$	16.6 min	2.995	0.002	0.0002
$m_{I,0}$ 5.769 g	$t_3$	16.5 min	1.396	0.001	0.0001
$m_{Te,0}$ 4.511 g	$t_4$	16.2 min	1.325	0.004	0.0003
$T_0$ 140.6°C	Tiempo de reacción total: 66.3 min				

En la Figura 6.3 se puede observar que con la operación óptima la longitud promedio de secuencias de St en el producto final alcanza un valor cercano a 3, como es requerido. La composición instantánea debe incrementarse ligeramente a lo largo del tiempo de residencia para cumplir los requerimientos de esta función objetivo (ver Figura 6.3). La Figura 6.4 muestra la distribución de longitudes de secuencias de St así como las propiedades moleculares a tiempo final del copolímero producido. Se puede observar en esta figura que la fracción de bloques de St con más de 1 unidad se incrementa considerablemente con respecto al caso de composición uniforme de 50% de St.



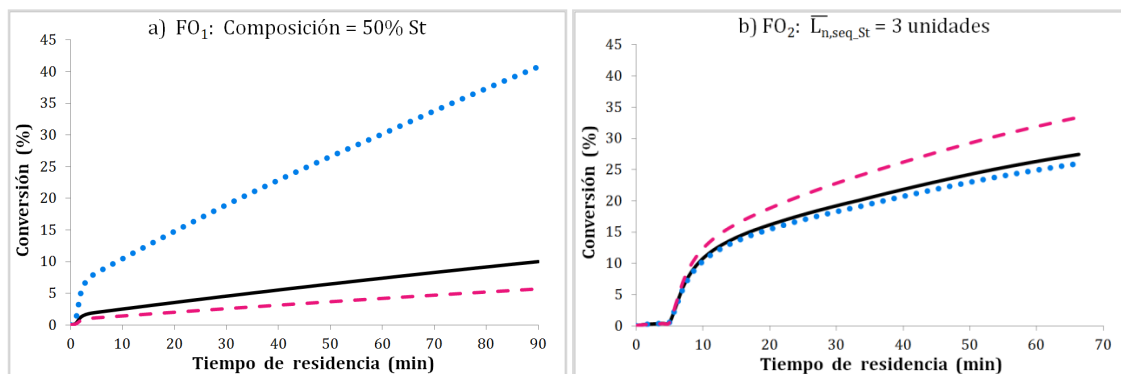
**Figura 6.3.** Evolución de la longitud promedio en número de las secuencias de St y de la composición instantánea de St para alcanzar un copolímero con una  $\overline{L}_{n,seq\_St}(t_f)$  de 3.





**Figura 6.4.** Distribución de longitud de secuencias de St del copolímero producido en un reactor semibatch con una  $\bar{L}_{n,seq\_St}(t_f)$  requerida de 3.

La Figura 6.5 muestra las conversiones globales y de cada comonomero obtenidas para ambas optimizaciones (FO<sub>1</sub> y FO<sub>2</sub>). En el primer caso se observa una alta conversión de St, que está en una proporción pequeña en la mezcla de reacción, y una baja conversión de AMS. En el segundo caso, las conversiones de los dos monómeros son más parecidas entre sí.

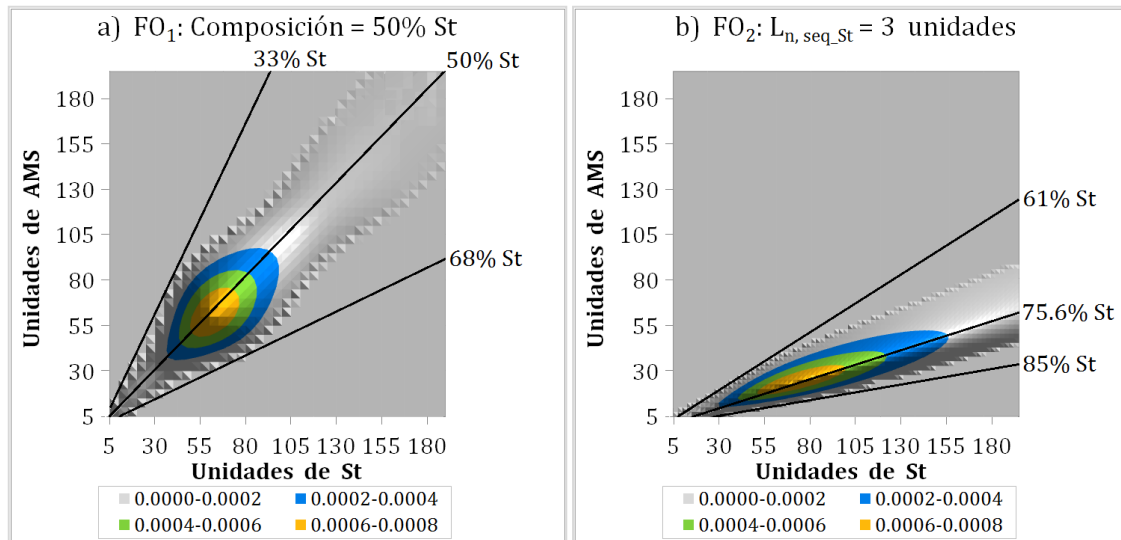


**Figura 6.5.** Conversión en el reactor semibatch para las distintas funciones objetivo.

— Global    ••• Monómero St    - - - Monómero AMS

En la Figura 6.6 pueden observarse los gráficos de contorno de las MWD bivariantes de los copolímeros producidos con los distintos objetivos. Para ambos casos se presentan también las líneas de composición constante correspondientes a la composición acumulada y a los márgenes de la MWD. Cuando se desea obtener un

material con una  $\overline{L}_{n,seq\_St}$  igual a 3, se obtiene una distribución de composición más angosta que varía entre 61% y 85% de St. Si se desea obtener un material que a todo lo largo de la cadena tenga en promedio un 50% de St se obtiene una distribución ligeramente más ancha.



**Figura 6.6.** Gráficos de contorno de las MWD correspondientes a los copolímeros con propiedades pre-especificadas.

## 6.5.2 - Obtención de poli(St-co-AMS) con propiedades predeterminadas en un reactor tubular

### Composición uniforme pre-determinada

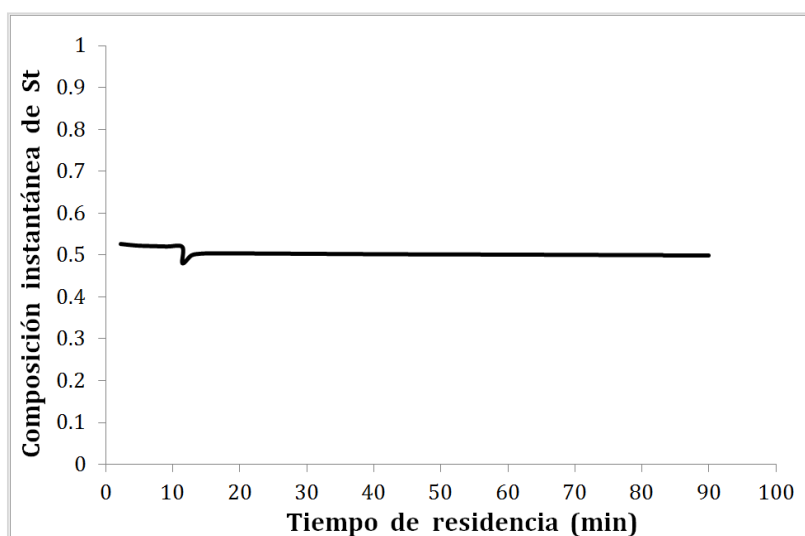
La política operativa óptima para obtener un copolímero de composición uniforme igual a 50% de St en un reactor tubular se presenta en la Tabla 6.4. Como puede verse en la Figura 6.7, el control sobre la composición del material es casi tan preciso como el observado para el reactor semibatch. Esto significa que una resina con prácticamente la misma estructura molecular puede sintetizarse tanto en reactores semibatch como en tubulares.

El perfil óptimo de temperatura contempla pequeñas disminuciones en cada tramo pero que no superan a una pendiente de  $-0.18^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . La temperatura final alcanzada es de  $150^{\circ}\text{C}$ .

**Tabla 6.4.** Política operativa óptima para producir poli(St-co-AMS) con un 50% de St en un reactor tubular.

Condiciones iniciales		Posición de las alimentaciones		Inyecciones laterales ( $\text{g min}^{-1}$ )		
				$f_{\text{St},j}$	$f_{\text{AMS},j}$	$f_{\text{Te},j}$
$f_{\text{St},0}$	$0.2279 \text{ g min}^{-1}$	$z_1$	5 cm	0.0199	0.8294	0.0002
$f_{\text{AMS},0}$	$0.9622 \text{ g min}^{-1}$	$z_2$	31.7 cm	0	0	0
$f_{\text{I},0}$	$0.0028 \text{ g min}^{-1}$	$z_3$	58.1 cm	0	0	0.0053
$f_{\text{Te},0}$	$0.0022 \text{ g min}^{-1}$	Tiempo de residencia total: 90 min				
$T_0$	$155^{\circ}\text{C}$					

Considerando que las alimentaciones laterales en el reactor tubular son inyecciones puntuales, era de esperar que se requirieran mayores caudales de AMS para este reactor que para el semibatch de modo de obtener un copolímero con la misma composición uniforme del 50% de St.



**Figura 6.7.** Composición instantánea de St para alcanzar un copolímero uniforme con 50% de St en un reactor tubular.

Longitud promedio de secuencias de St pre-determinada

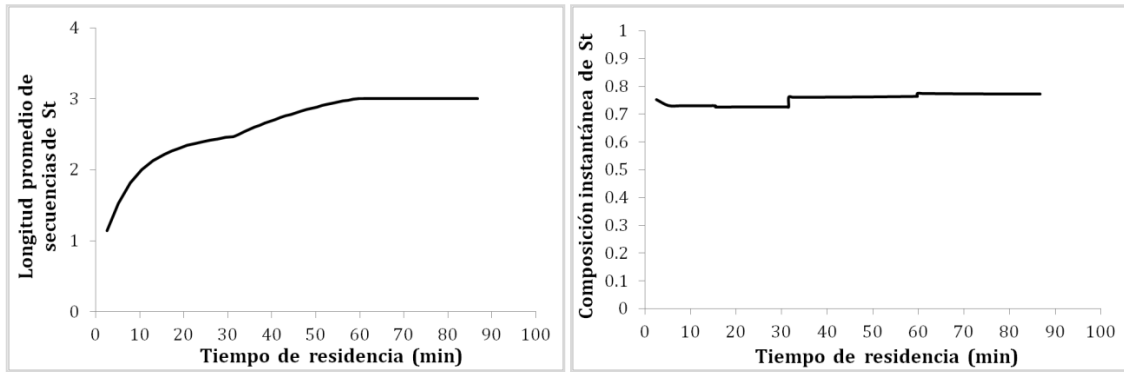
En la Tabla 6.5 se presenta la política operativa óptima para llevar a cabo en un reactor tubular si se tiene como objetivo producir un material con una longitud promedio de secuencias de St de 3 unidades.

**Tabla 6.5.** Política operativa óptima para producir poli(St-co-AMS) con una  $\bar{L}_{n,seq-St}(t_f)$  de 3 en un reactor tubular.

Condiciones iniciales		Posición de las alimentaciones	Inyecciones laterales (g min <sup>-1</sup> )		
$f_{St,0}$	0.7485 g min <sup>-1</sup>		$f_{St,j}$	$f_{AMS,j}$	$f_{Te,j}$
$f_{AMS,0}$	0.2703 g min <sup>-1</sup>	$z_1$ 6 cm	0.3603	0.1437	0
$f_{I,0}$	0.0041 g min <sup>-1</sup>	$z_2$ 15.2 cm	0.6372	0.0865	0
$f_{Te,0}$	0.0034 g min <sup>-1</sup>	$z_3$ 39 cm	0.1236	0.0051	0.0171
$T_0$	147.5°C	Tiempo de residencia total: 86.8 min			

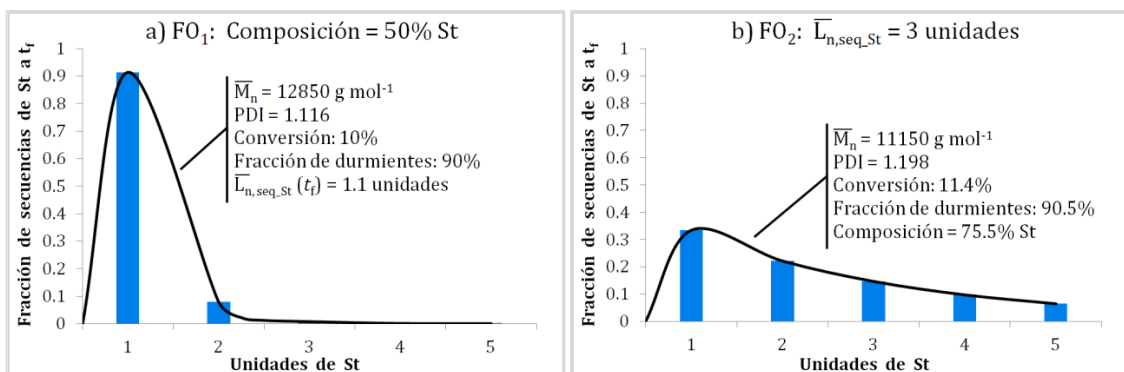
Resulta adecuado operar a una menor temperatura respecto de aquella requerida en la política operativa para obtener un copolímero de composición uniforme de 50% de St. Este mismo fenómeno fue observado en la operación con el reactor semibatch. Las pendientes de los perfiles de temperatura variaban entre -0.13y 0.23°C min<sup>-1</sup> por lo cual es posible hablar de un perfil óptimo casi isotérmico.

La Figura 6.8 muestra que el objetivo de diseño fue alcanzado. Análogamente a lo que sucedía en el reactor semibatch, se puede observar también que la composición instantánea debe crecer a medida que avanza el tiempo de residencia para alcanzar la longitud promedio de secuencias requerida. Sin embargo en el reactor tubular los cambios en composición que experimenta el copolímero son más irregulares. Cada alimentación lateral representa la incorporación de un pulso de masa de St en el reactor que genera un incremento abrupto en la concentración de este monómero. Debido a esto el crecimiento de las cadenas en el reactor tubular no es tan uniforme como el observado para un reactor semibatch.



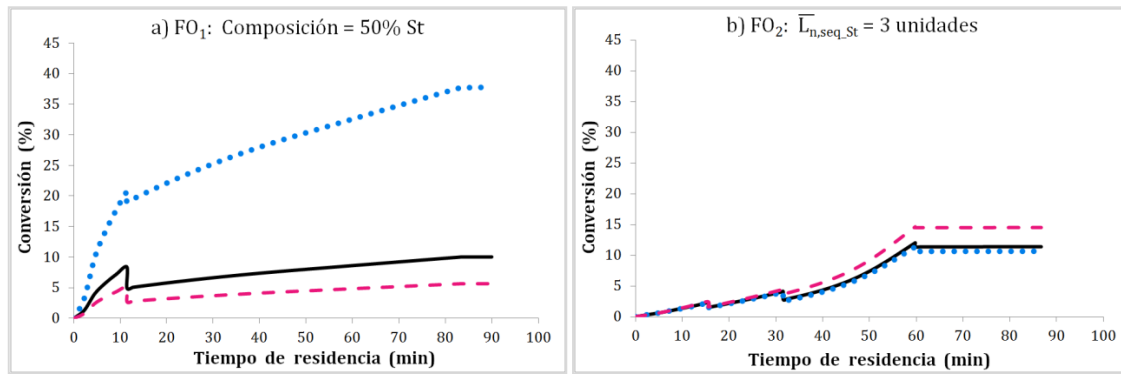
**Figura 6.8.** Evolución de la longitud promedio de las secuencias de St y de la composición instantánea de St para alcanzar un copolímero con una  $\bar{L}_{n,seq\_St}(t_f)$  de 3.

En la Figura 6.9 se muestran las SLD para los dos casos analizados en el reactor tubular. Se puede observar que cuando se busca un copolímero con un 50% de St la gran mayoría de los bloques de St son unitarios. Por el contrario, cuando se espera que la  $\bar{L}_{n,seq\_St}(t_f)$  sea de 3 unidades, la fracción de secuencias no unitarias es considerablemente mayor.



**Figura 6.9.** Distribución de longitudes de secuencias de St de los copolímeros producidos en un reactor tubular para ambas funciones objetivo.

Respecto a la conversión alcanzada en el reactor tubular, en la Figura 6.10 se puede ver un fenómeno similar al observado en el reactor semibatch. El St alimentado en una proporción mucho menor experimenta una mayor conversión. Las caídas abruptas que se observan en las figuras se deben a las inyecciones laterales de monómero fresco.



**Figura 6.10.** Conversión en el reactor tubular para las distintas funciones objetivo.

— Global    ••• Monómero St    - - - Monómero AMS

Vale la pena resaltar que la política operativa óptima incluye una inyección de una cantidad suficiente de TEMPO para asegurar que la fracción de moléculas durmientes se mantenga alta. Se puede observar además que todas las restricciones concernientes a las propiedades del material y la productividad de la operación fueron cumplidas antes de llegar a la longitud final del reactor, por lo que se podría operar con un reactor más corto que el existente para este caso.

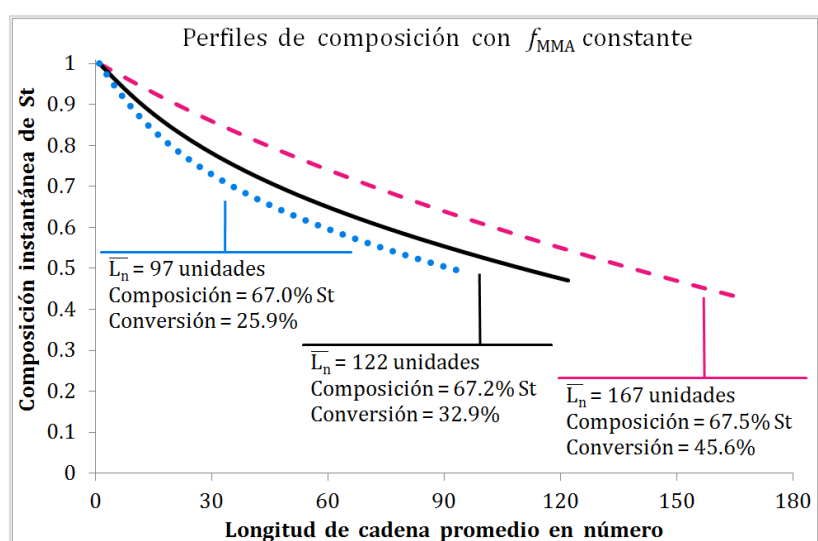
### 6.5.3 - Obtención de poli(St-co-MMA) gradiente lineal con composición acumulada pre-determinada

#### Políticas de alimentación a caudal constante

En primera instancia se simuló las políticas típicas de alimentación a caudal constante para comparar las propiedades moleculares de los copolímeros gradientes que se obtienen de esta manera con las de los polímeros resultantes de las políticas de operación optimizadas. En la simulación de las políticas de alimentación de caudal constante se decidió usar cantidades totales equimolares de St y MMA. La carga inicial del reactor estaba constituida por el total del St y nada de MMA. Este último se alimentaba a partir del inicio de la reacción con caudal constante hasta completar la masa total a agregar. Las masas totales de St y MMA fueron 624 g y 600 g,

respectivamente. Se simularon tres casos en los que difería la velocidad de alimentación de MMA y por lo tanto el tiempo total de reacción:  $1.5 \text{ g min}^{-1}$  durante 400 minutos,  $3 \text{ g min}^{-1}$  durante 200 minutos, y  $4.5 \text{ g min}^{-1}$  durante 133 minutos. Se utilizaron idénticas cantidades iniciales de iniciador y TEMPO en los tres casos, iguales a 6.13 g y 4.9 g, respectivamente.

Los perfiles de composición obtenidos a lo largo de la cadena de copolímero se pueden observar en la Figura 6.11. La variación en la composición instantánea a medida que la cadena está siendo formada es relativamente estable para los tres casos. Un perfil aproximadamente lineal se puede obtener para el caudal de alimentación más lento mientras que los demás presentan una forma cóncava. Como es de esperarse, a medida que el caudal de MMA aumenta se obtiene una pendiente más pronunciada en la composición instantánea debido a que la concentración de MMA en el medio de reacción es mayor. Por otro lado, debido a que se establecen menores tiempos de reacción en los casos de mayores caudales, la conversión alcanzada es menor y la cadena más corta. Sin embargo, la composición acumulada final es prácticamente igual en los tres casos.



**Figura 6.11.** Perfiles de composición para las políticas de alimentación constante.

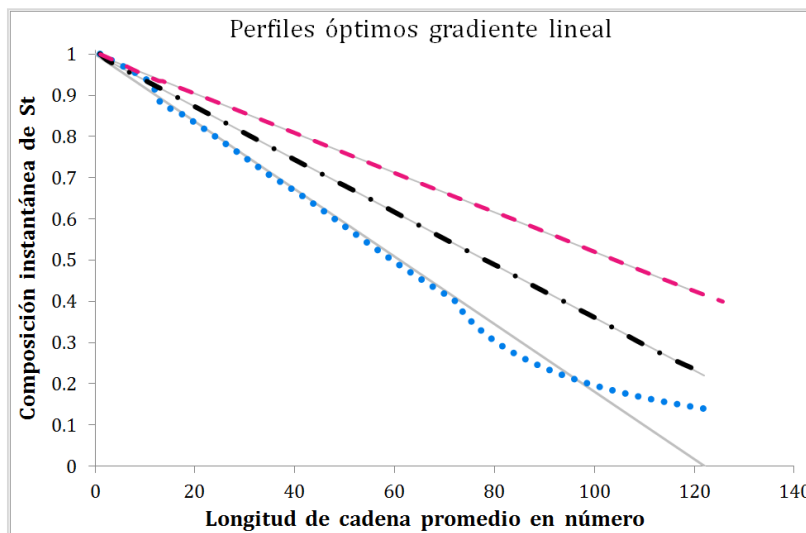
—  $f_{\text{MMA}} = 1.5 \text{ g min}^{-1}$  —  $f_{\text{MMA}} = 3 \text{ g min}^{-1}$  •••  $f_{\text{MMA}} = 4.5 \text{ g min}^{-1}$

Vale la pena remarcar que sin la ayuda de un modelo matemático estas diferencias en los perfiles de composición solo podrían determinarse luego de sintetizados los tres materiales.

### Políticas de alimentación óptimas

Se buscaron políticas de alimentación de MMA orientadas a producir copolímeros con un gradiente lineal de composición a lo largo de la cadena, que al mismo tiempo presentaran una composición acumulada de St  $\left(\overline{Comp}_{nSt}^{\text{target}}\right)$  pre-determinada.

En la Figura 6.12 se pueden observar los perfiles de composición de los copolímeros gradientes lineales resultantes de las políticas de operación optimizadas, para composiciones acumuladas finales de 50%, 60% y 70% de St.



**Figura 6.12.** Perfiles de composición para las políticas de alimentación óptimas.

Línea llena: perfil de composición lineal requerido

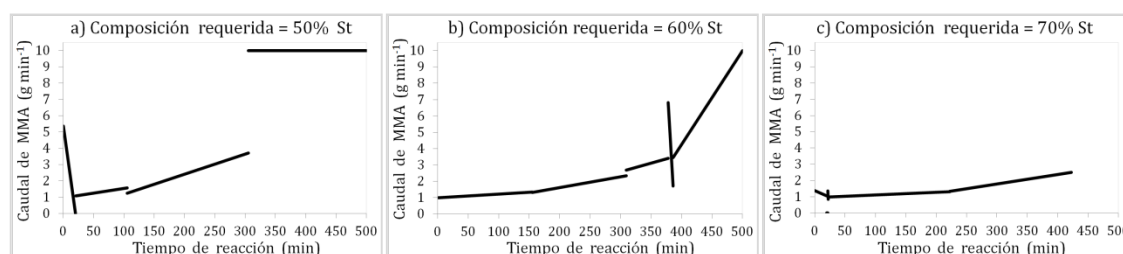
- — Composición acumulada requerida = 70% St (real = 69.6% St)
- • — Composición acumulada requerida = 60% St (real = 60.7% St)
- • • Composición acumulada requerida = 50% St (real = 50.6% St)

Se obtienen perfiles perfectamente lineales cuando se busca obtener copolímeros con porcentajes de St del 60% o 70%. Sin embargo, no es posible obtener un gradiente



lineal tan perfecto cuando se requiere obtener una resina con un 50% de St. Esta limitación se debe a que este requerimiento necesita de una composición de MMA del 100% sobre el final de las cadenas. Dadas las relaciones de reactividad del St y MMA, para obtener esta composición la concentración de St en el medio de reacción debería ser muy baja. Aun así, las discrepancias con respecto al gradiente lineal están dentro de los errores experimentales esperables.

En la Figura 6.13 se presentan las políticas óptimas de alimentación de MMA junto con los valores óptimos de las masas iniciales de iniciador y TEMPO.



**Figura 6.13.** Políticas de alimentación óptimas orientadas a obtener gradientes lineales de composición y composición acumulada pre-determinada.

$$\text{a) } m_{I,0} = 14.521 \text{ g} - m_{Te,0} = 9.966 \text{ g}$$

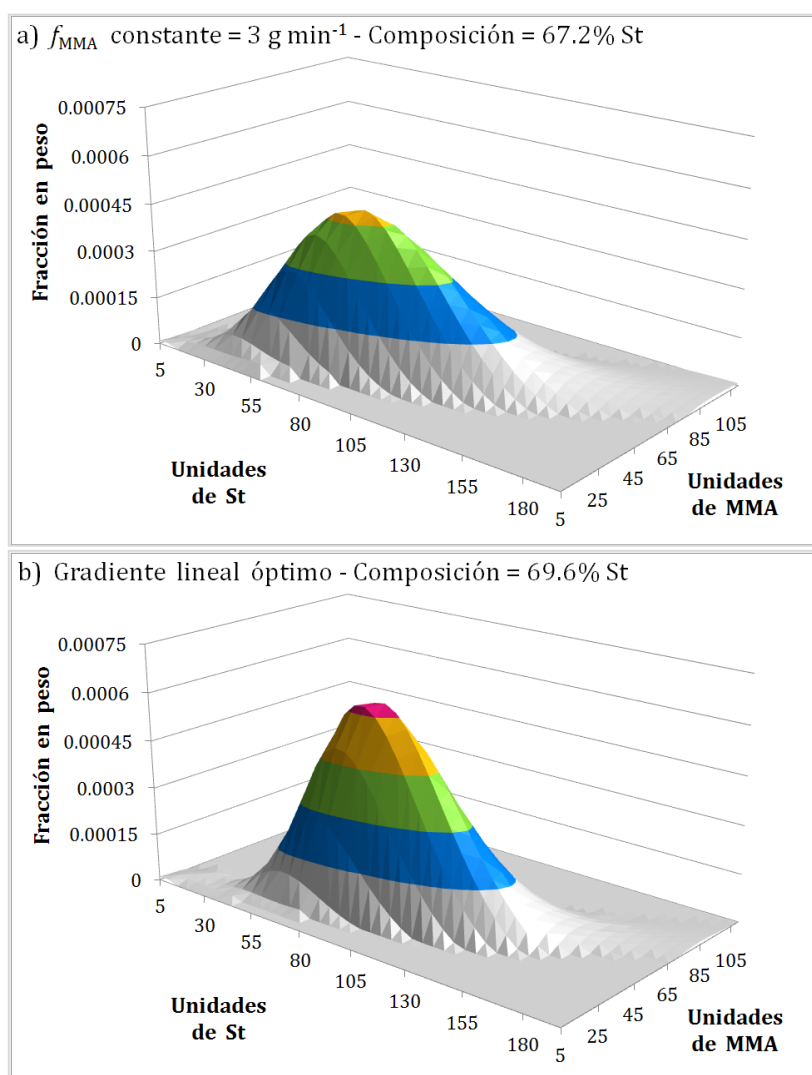
$$\text{b) } m_{I,0} = 10.702 \text{ g} - m_{Te,0} = 8.586 \text{ g}$$

$$\text{c) } m_{I,0} = 8.298 \text{ g} - m_{Te,0} = 6.637 \text{ g}$$

Los perfiles óptimos de alimentación que se muestran en esta figura constan de 5 intervalos, de acuerdo a la formulación del problema de optimización. Sin embargo, a los fines prácticos estos se reducen a una cantidad menor. Por ejemplo, en la Figura 6.13 b) se observa un salto brusco y de corta duración alrededor del tiempo de reacción 400 min. Algo similar se observa en la Figura 6.13 c) cerca del tiempo 25. Estos saltos bruscos son resultado de la optimización numérica que conducen a una mejora marginal de la función objetivo, pero que en la práctica no representan un cambio significativo en las propiedades moleculares analizadas. Esto fue verificado simulando la reacción ignorando estos períodos de alimentación. No obstante, cabe

destacar que los saltos bruscos observados en los perfiles óptimos son factibles de reproducir experimentalmente usando bombas dosificadoras típicas.

Finalmente, en la Figura 6.14 la MWD correspondiente al copolímero producido con la política operativa tradicional de caudal constante igual a  $f_{MMA} = 3 \text{ g min}^{-1}$ , se presenta junto a la MWD del poli(St-grad-MMA) producido con la política de operación optimizada resultante en un perfil de composición lineal y una composición acumulada de 69.6% de St.



**Figura 6.14.** MWD para distintos perfiles de composición con  $\overline{Comp}_{nSt}(t_f)$  similares.

## 6.6 - Conclusiones del capítulo

---

Las copolimerizaciones de St y AMS y de St y MMA mediadas por TEMPO fueron optimizadas de forma exitosa para obtener resinas con propiedades y estructuras moleculares pre-especificadas. Los resultados obtenidos son de gran utilidad para seleccionar condiciones de proceso y diseño basadas en las características requeridas en el material a producir.

Los caudales de alimentación a distintos tiempos o posiciones son la condición operativa cuyos cambios influyen más significativamente en la estructura molecular del material producido. En cuanto al perfil térmico, la operación a altas temperaturas resulta ser la más apropiada.

Nuestros resultados indican que es posible producir copolímeros a medida tanto en un reactor semibatch como en uno tubular. Lo que es más, sería posible sintetizar resinas con propiedades significativamente distintas en un mismo reactor, sea este semibatch o tubular. Sin embargo, el diseño del proceso y el equipo deben ser apropiadamente previstos de manera de alcanzar un control óptimo sobre la estructura del copolímero. Si se desean producir materiales muy distintos en un mismo reactor físico, pueden ser necesarios diferentes conjuntos de equipos auxiliares (tales como bombas) para suministrar caudales de alimentación requeridos muy diferentes. Por otro lado las posiciones de las alimentaciones laterales en el reactor tubular se deben diseñar de antemano cuidadosamente.

Se analizó el efecto de las políticas de alimentación más utilizadas para producir copolímeros gradiente sobre el perfil de composición del poli(St-co-MMA). Este tipo de alimentación no necesariamente produce un gradiente lineal y no existe forma de determinar previamente qué perfil se obtendrá sin ayuda de un modelo matemático.

Alternativamente se determinaron los perfiles óptimos de alimentación orientados a sintetizar copolímeros con un perfil de composición perfectamente lineal y con composición acumulada final pre-especificada. Dichos perfiles de alimentación no son fácilmente asequibles sin la asistencia de una herramienta de optimización.

Finalmente, las predicciones de las MWD bivariantes realizadas por el modelo pueden proveer información extra acerca de la estructura molecular del copolímero que ayude a dilucidar la interacción de esta con las propiedades macroscópicas del material. Esta información podría llegar a ser de mucha utilidad a la hora de planear la síntesis de un material en función de una aplicación final pre-determinada.

## CAPÍTULO 7

---

### *Conclusiones y trabajo futuro*



## 7.1 - Conclusiones

---

Se modeló y optimizó con éxito la síntesis de polímeros de estructura controlada mediante los mecanismos de NMP y RAFT usando momentos y funciones generadoras de probabilidad univariables y multivariables. Si bien el análisis se realizó para casos de estudio particulares, la generalidad de los modelos desarrollados para ambas variantes de CRP permite su utilización para cualquier otro monómero o par de monómeros simplemente cambiando los parámetros cinéticos correspondientes. Además, la capacidad de predecir las propiedades medias y la MWD completa de los materiales producidos posiciona a dichos modelos como herramientas de mucha utilidad para la síntesis de polímeros a medida y el diseño de experimentos. Se demostró que la técnica de las pgf es un método confiable y eficiente para ayudar al desarrollo de materiales hechos a medida sintetizados mediante técnicas de polimerización radicalaria controlada.

### 7.1.1 - Modelado matemático de la homopolimerización RAFT

Se desarrolló un modelo para la homopolimerización RAFT que permite describir el material producido para las tres teorías cinéticas más aceptadas en la literatura (SF, IRT e IRTO). Se pudo comprobar que la técnica de las pgf permite recuperar la MWD del material producido de forma precisa y con baja demanda de recursos computacionales. Se modeló no solo la MWD unidimensional del polímero sino también la distribución bivariable del aducto de 2 ramas, lo cual permite conocer en detalle cómo están interrelacionados los brazos de esta especie. Además, se encontró un método sencillo y eficaz para identificar y descartar las oscilaciones espurias en la MWD producidas por errores numéricos durante la inversión de las pgf.

Se encontró que aumentando la concentración inicial de iniciador en una homopolimerización RAFT es posible obtener un polímero de un peso molecular dado en menor tiempo de reacción. Por otra parte, al incrementar la concentración inicial de agente de transferencia de cadena se ralentiza la velocidad de polimerización obteniéndose pesos moleculares menores para la misma conversión. Estas políticas operativas representan dos métodos diferentes de control de la velocidad de polimerización y el peso molecular.

El análisis de sensibilidad sobre las constantes de velocidad de adición y fragmentación propias de los procesos RAFT arrojó luz sobre cuáles de estas constantes debían ser determinadas con mayor cuidado y exactitud. Estas conclusiones permiten vislumbrar la versatilidad de la técnica de las pgf para el estudio de mecanismos cinéticos complejos.

### **7.1.2 - Modelado matemático de la copolimerización NMP**

Se estudió la influencia de distintas políticas de alimentación, perfiles de temperatura y tipos de reactor sobre las propiedades moleculares de poli(St-co-AMS) producido vía NMP.

Los resultados permiten evaluar los cambios producidos en el material cuando se modifican las condiciones de operación y demuestran que los modelos matemáticos son de utilidad al momento de determinar el diseño del proceso más apropiado de acuerdo con el producto a manufacturar.

La simulación de las propiedades medias demostró ser insuficiente para predecir de forma adecuada la estructura molecular del copolímero sintetizado, puesto que el índice de polidispersión solamente no permitía conjeturar la forma irregular que presentaban las MWD de algunos de los materiales producidos.



La aplicación del modelo matemático a la copolimerización NMP en reactores semibatch y tubulares mostró que cada uno presenta ventajas únicas. La operación en un reactor semibatch ofrece mayor flexibilidad ya que las variaciones en las políticas operativas permiten obtener una mayor variedad de productos diferenciados que en un reactor tubular. Aun así, la operación en reactores tubulares también ofrece un amplio abanico de productos posibles con la ventaja de ser menos sensibles a los cambios de temperatura y ser más adecuados para la producción a gran escala dada su naturaleza continua.

### **7.1.3 - Modelado matemático de la copolimerización RAFT**

Se desarrolló un modelo para sistemas de copolimerización RAFT para la teoría SF que incluye la predicción de la MWD bivariable del material. La descripción matemática de estos sistemas presenta una alta complejidad a causa de la naturaleza de 4 dimensiones del aducto de 2 ramas, pese a lo cual pudieron modelarse exitosamente.

De forma similar a lo ocurrido con la homopolimerización RAFT, se pudo determinar que la velocidad de polimerización y el peso molecular de las resinas producidas pueden manipularse mediante la concentración inicial de iniciador y de agente de transferencia.

Se analizó la influencia de mezclas de comonómeros en varias relaciones de concentraciones iniciales. Los resultados coinciden con lo esperado para la cinética del proceso y aportan información detallada acerca de los cambios en la estructura molecular para cada caso.

#### **7.1.4 - Optimización de sistemas de copolimerización por NMP**

Se determinaron políticas óptimas para las copolimerizaciones de St y AMS y de St y MMA mediadas por TEMPO que permitirían obtener resinas con propiedades y estructuras moleculares pre-especificadas. Estos resultados serían de ayuda para el diseño de procesos específicos para producir materiales a medida.

Tanto en un reactor semibatch como en uno tubular es posible producir materiales con propiedades pre-especificadas muy diversas. Pese a la menor flexibilidad que posee el reactor tubular, se pudo demostrar que con una adecuada política operativa es posible sintetizar copolímeros a medida al igual que en un reactor semibatch. Además, es posible sintetizar materiales muy distintos en un mismo reactor físico si previamente se realiza un adecuado diseño del proceso que contemple las necesidades de alimentaciones secundarias y niveles térmicos para todos ellos.

Se demostró que mediante el procedimiento tradicional para sintetizar copolímeros gradiente se obtienen materiales con un perfil de composición que no es necesariamente el esperado. La obtención de resinas con un perfil de composición y propiedades moleculares pre-especificadas es posible con la ayuda de una herramienta de modelado que permita encontrar políticas operativas óptimas.

## **7.2 - Trabajo futuro**

---

En base al estudio realizado en esta tesis se abren varias líneas de investigación para facilitar la producción de polímeros de estructura controlada con alto valor agregado, fomentar el desarrollo de su producción a mayor escala y profundizar el análisis de la influencia de las propiedades moleculares sobre las aplicaciones finales del material.

### **7.2.1 - Ampliación de los estudios y modelos matemáticos desarrollados**

En base a lo expuesto con anterioridad, resta ampliar el modelo de copolimerización RAFT de modo que contemple también la influencia de las cinéticas IRT e IRT0 sobre las propiedades moleculares. Por otra parte, aun no fue contemplado el efecto de distintas políticas de alimentación sobre las propiedades del copolímero formado.

Por otra parte, las limitaciones que presenta la polimerización mediada por TEMPO para la producción de copolímeros con alto peso molecular y a bajas temperaturas hacen realmente atractivo encarar un estudio de optimización de copolimerizaciones RAFT para determinar políticas de operación tendientes a sintetizar materiales únicos por este medio.

Finalmente, se espera ampliar los modelos desarrollados para contemplar los procesos de polimerización radicalaria por transferencia atómica (ATRP). Si bien el mecanismo cinético no difiere en forma considerable del estudiado para NMP, ATRP es claramente una de las técnicas más versátiles y difundidas por lo cual su estudio es de gran interés científico-tecnológico.

### **7.2.2 - Estudio teórico-experimental de la síntesis de copolímeros de estructura controlada**

El desarrollo de las técnicas de polimerización radicalaria controlada no puede llevarse a cabo sin un análisis adecuado que relacione las propiedades moleculares con las políticas de operación. Por este motivo, es necesario llevar a cabo un exhaustivo estudio que relacione mediciones experimentales con los modelos matemáticos existentes.

En ese sentido, se quiere avanzar en la comprensión de los fundamentos de los procesos ATRP y en la ingeniería de los mismos, a través de la síntesis y caracterización de estos copolímeros y en el desarrollo de modelos confiables que permitan predecir las variables de calidad de estos materiales a partir de las condiciones operativas. La conjunción de datos experimentales y modelos de estos sistemas constituirá la base para la realización de estudios de diseño y optimización de los procesos y productos mencionados.

En particular, sería de gran interés un estudio experimental y teórico de la síntesis de copolímeros en base a monómeros acrílicos mediante ATRP en su variante ARGET (activador regenerado por transferencia electrónica). Este mecanismo es particularmente atractivo por ser ecológicamente más amigable que otras variantes de ATRP, puesto que usa concentraciones de  $\text{Cu}^{+2}$  muy bajas. Como parte de un trabajo posdoctoral se estudiarán experimentalmente las condiciones adecuadas para la síntesis de los copolímeros. Asimismo, se desarrollarán modelos con validación experimental que describan las distribuciones completas de pesos moleculares, composiciones y longitudes de secuencias. Estos modelos se utilizarán para analizar la influencia de las diferentes variables operativas sobre dichas propiedades moleculares, y para el diseño del proceso para la producción de copolímeros con estructura a medida.

### **7.2.3 - Análisis de la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades finales de los polímeros**

El conocimiento de la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades de uso final del polímero producido es de suma importancia para el desarrollo de materiales orientados a una aplicación específica. El desarrollo de un análisis de este

tipo permitiría profundizar en las inter-relaciones entre las condiciones de proceso y las propiedades térmicas y mecánicas del material, entre otras. De esta manera, sería posible seleccionar políticas operativas tendientes a sintetizar una resina con propiedades finales pre-determinadas y haría factible determinar de antemano las condiciones de proceso para manufacturar un material para una aplicación específica.



## REFERENCIAS

---

- [1] F. W. Billmeyer, *La Ciencia de los Polímeros*, Editorial Reverté, Barcelona, España, 2<sup>nd</sup> edition, **1978**.
- [2] C. Mijangos, *Formula* **1999**, 5, 275.
- [3] S. L. Rosen, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, Wiley, New York, 2<sup>nd</sup> edition, **1993**.
- [4] PTIS, L. a Division of Havi Global Solutions Direct, *Flexible Packaging Industry Segment Profile Analysis*, **2013**.
- [5] T. K. Swift, M. Gilchrist Moore, E. Sanchez, *Chemistry and Light Vehicles*, American Chemistry Council, **2013**.
- [6] S. Chow Pangtay, *Petroquímica y Sociedad*, Fondo de la Cultura Económica, **1998**.
- [7] G. Aguilar Sahagún, *El Hombre y los Materiales*, Fondo de Cultura Económica, **1997**.
- [8] G. S. W. Craig, C. J. Thode, M. Serdar Onses, P. F. Nealey, *Materials Matters* **2011**, 6 (3), 82.
- [9] S. M. Kurtz, *The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement*, Elsevier Academic Press, San Diego, California, 1<sup>st</sup> edition, **2004**.
- [10] H. Staudinger, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft A/B* **1920**, 53, 1073.
- [11] Y. P. Khanna, E. A. Turi, T. J. Taylor, V. V. Vickroy, R. F. Abbott, *Macromolecules*® **1985**, 18, 1302.
- [12] M. Sepe, *Density & Molecular Weight in Polyethylene*, *Plastics Technology*, **2012**.
- [13] C. A. Harper, *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*, McGraw Hill, New York, 4<sup>th</sup> edition, **2002**.
- [14] Y. S. Negi, Y. I. Suzuki, I. Kawamura, M. A. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, 34, 1663.
- [15] H. L. Stein, "Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE)", *Engineered Materials Handbook ASM International*, Materials Park, OH, **1999**.
- [16] J. F. Lutz, T. Pakula, K. Matyjaszewski, *ACS Symp. Ser.* **2003**, 854, 268.
- [17] W. Obrecht, J.-P. Lambert, M. Happ, C. Oppenheimer-Stix, J. Dunn, R. Krüger, "Rubber, 4. Emulsion Rubbers", in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2012**.
- [18] F. S. Bates, *Science* **1991**, 251, 898.
- [19] Q. Zhang, T. Xu, D. Butterfield, M. J. Misner, D. Y. Ryu, T. Emrick, T. P. Russell, *Nano Letters* **2005**, 5, 357.
- [20] J. A. Gratt, R. E. Cohen, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 91, 3362.
- [21] S. Y. Yang, I. Ryu, H. Y. Kim, J. K. Kim, S. K. Jang, T. P. Russell, *Advanced Materials* **2006**, 18, 709.
- [22] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, T. P. Russell, *Science* **2000**, 290, 2126.
- [23] U. Beginn, *Colloid. Polym. Sci.* **2008**, 286, 1465.
- [24] R. W. Nunes, J. R. Martin, J. F. Johnson, *POLYM ENG SCI* **1982**, V 22, 205.
- [25] J. A. Brydson, "4. - Relation of Structure to Thermal and Mechanical Properties", *Plastics Materials (Fifth Edition)*, Butterworth-Heinemann, **1989**.

- [26] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93.
- [27] K. Matyjaszewski, J. Spanswick, *Materials Today* **2005**, *8*, 26.
- [28] K. Matyjaszewski, K. A. Davis, *Statistical, Gradient, Block and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1<sup>st</sup> edition, **2002**.
- [29] J. F. Lutz, B. Kirci, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3136.
- [30] M. Zhang, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 1630.
- [31] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux, *Progress in Polymer Science* **2013**, *38*, 63.
- [32] G. Moad, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2014**, *215*, 9.
- [33] S. Grajales, *Controlled Radical Polymerization Guide*, Sigma-Aldrich Co. LLC. Materials Science, **2012**.
- [34] M. Zhang, W. H. Ray, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 4336.
- [35] J. Liu, L. Tao, J. Xu, Z. Jia, C. Boyer, T. P. Davis, *Polymer* **2009**, *50*, 4455.
- [36] L. Wang, L. J. Broadbelt, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7961.
- [37] L. Wang, L. J. Broadbelt, *Macromol. Theory Simul.* **2011**, *20*, 191.
- [38] I. Zapata-González, E. Saldívar-Guerra, A. Flores-Tlacuahuac, E. Vivaldo-Lima, J. Ortiz-Cisneros, *Can. J. Chem. Eng.* **2012**, *90*, 804.
- [39] J. Pallares, G. Jaramillo-Soto, C. Flores-Cataño, E. V. Lima, L. M. F. Lona, A. Penlidis, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2006**, *43*, 1293.
- [40] R. Wang, Y. Luo, B. G. Li, S. Zhu, *AICHE J.* **2007**, *53*, 174.
- [41] D. Wang, X. Li, W. J. Wang, X. Gong, B. G. Li, S. Zhu, *Macromolecules* **2012**, *45*, 28.
- [42] Y. Ye, F. J. Schork, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 10827.
- [43] A. Brandolin, C. Sarmoria, A. Lpez-Rodrguez, K. S. Whiteley, B. Del Amo Fernandez, *Polymer Engineering and Science* **2001**, *41*, 1413.
- [44] M. Asteasuain, C. Sarmoria, A. Brandolin, *Polymer* **2002**, *43*, 2513.
- [45] M. Asteasuain, A. Brandolin, C. Sarmoria, *Polymer* **2002**, *43*, 2529.
- [46] C. Sarmoria, M. Asteasuain, A. Brandolin, *Can. J. Chem. Eng.* **2012**, *90*, 263.
- [47] M. Asteasuain, A. Brandolin, *Macromol. React. Eng.* **2009**, *3*, 398.
- [48] M. Asteasuain, D. Covan, C. Sarmoria, A. Brandolin, C. Leite de Araujo, J. C. Pinto, in *21<sup>st</sup> European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, Vol. 29, Elsevier, **2011**.
- [49] M. Asteasuain, S. Matheus, M. K. Lenzi, R. A. Hutchinson, M. Cunningham, A. Brandolin, J. C. Pinto, C. Sarmoria, *Macromol. React. Eng.* **2007**, *1*, 622.
- [50] M. Asteasuain, C. Sarmoria, A. Brandolin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 1676.
- [51] M. Asteasuain, M. Soares, M. K. Lenzi, R. A. Hutchinson, M. Cunningham, A. Brandolin, J. C. Pinto, C. Sarmoria, *Macromol. React. Eng.* **2008**, *2*, 414.
- [52] M. Hazewinkel, *Encyclopedia of Mathematics*, Springer, **2001**.
- [53] L. Wang, L. J. Broadbelt, *Macromol. Theory Simul.* **2011**, *20*, 54.
- [54] Y. Ye, F. J. Schork, *Macromol. React. Eng.* **2010**, *4*, 197.
- [55] D. J. Arriola, *Ph. D. Thesis*, University of Wisconsin-Madison (Madison, Wisconsin, USA), **1989**.
- [56] C. Fortunatti, C. Sarmoria, A. Brandolin, M. Asteasuain, in *AIChE 2012 Annual Meeting*, Vol. -,
- [57] B. J. McCoy, G. Madras, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 2831.
- [58] M. Kostoglou, *Chem. Eng. Sci.* **2000**, *55*, 2507.
- [59] J. B. P. Soares, A. E. Hamielec, *Macromol. Theory Simul.* **1996**, *5*, 547.
- [60] A. Brandolin, M. H. Lacunza, P. E. Ugrin, N. J. Capiati, *Polym React Eng* **1996**, *4*, 193.



- [61] H. Yiannoulakis, A. Yiagopoulos, P. Pladis, C. Kiparissides, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2757.
- [62] D. Konkolewicz, M. Siau, A. Gray-Weale, B. S. Hawkett, S. Perrier, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 7086.
- [63] H. Tobita, *Macromol. React. Eng.* **2008**, *2*, 371.
- [64] M. Wulkow, *Macromol. Theory Simul.* **1996**, *5*, 393.
- [65] M. Wulkow, *Macromol. React. Eng.* **2008**, *2*, 461.
- [66] H. Chaffey-Millar, D. Stewart, M. M. T. Chakravarty, G. Keller, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Theory Simul.* **2007**, *16*, 575.
- [67] M. Asteasuain, A. Brandolin, *Comput. Chem. Eng.* **2008**, *32*, 396.
- [68] *An introduction to Probability Theory and its Applications*, John Wiley & Sons, New York, **1970**.
- [69] A. Brandolin, M. Asteasuain, *Macromol. Theory Simul.* **2013**, *22*, 273.
- [70] M. Asteasuain, A. Brandolin, *Macromol. Theory Simul.* **2010**, *19*, 342.
- [71] Process System Enterprise Ltd., "*gPROMS ModelBuilder at-a-glance*", **2014**, <http://www.psenderprise.com/modelbuilder/overview.html>.
- [72] *gPROMS v3.7 - Model Developer Guide*, Process Systems Enterprise Ltd., London, UK, **2013**.
- [73] C. Barner-Kowollik, *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1<sup>st</sup> edition, **2008**.
- [74] B. Klumperman, E. T. A. Van Den Dungen, J. P. A. Heuts, M. J. Monteiro, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1846.
- [75] I. S. Altarawneh, M. Srouf, V. G. Gomes, *Polymer - Plastics Technology and Engineering* **2007**, *46*, 1103.
- [76] C. Barner-Kowollik, M. Buback, B. Charleux, M. L. Coote, M. Drache, T. Fukuda, A. Goto, B. Klumperman, A. B. Lowe, J. B. McLeary, G. Moad, M. J. Monteiro, R. D. Sanderson, M. P. Tonge, P. Vana, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5809.
- [77] M. Buback, O. Janssen, R. Oswald, S. Schmatz, P. Vana, *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 158.
- [78] M. Drache, G. Schmidt-Naake, M. Buback, P. Vana, *Polymer* **2005**, *46*, 8483.
- [79] D. Konkolewicz, B. S. Hawkett, A. Gray-Weale, S. Perrier, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6400.
- [80] Y. Luo, R. Wang, L. Yang, B. Yu, B. Li, S. Zhu, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1328.
- [81] H. Tobita, *Macromol. Theory Simul.* **2013**, *22*, 399.
- [82] I. Zapata-González, E. Saldívar-Guerra, J. Ortiz-Cisneros, *Macromol. Theory Simul.* **2011**, *20*, 370.
- [83] D. I. Zhou, X. Zhu, J. Zhu, H. Yin, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4849.
- [84] M. J. Monteiro, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5643.
- [85] R. Wang, Y. Luo, B. G. Li, S. Zhu, *Macromolecules* **2009**, *42*, 85.
- [86] G. Johnston-Hall, M. J. Monteiro, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7171.
- [87] A. Zargar, F. J. Schork, *Macromol. React. Eng.* **2009**, *3*, 118.
- [88] C. Barner-Kowollik, J. F. Quinn, T. L. U. Nguyen, J. P. A. Heuts, T. P. Davis, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7849.
- [89] C. Barner-Kowollik, J. F. Quinn, D. R. Morsley, T. P. Davis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1353.
- [90] D. Konkolewicz, B. S. Hawkett, A. Gray-Weale, S. Perrier, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3455.
- [91] M. J. Monteiro, H. De Brouwer, *Macromolecules* **2001**, *34*, 349.

- [92] W. Meiser, M. Buback, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1273.
- [93] R. Wang, Y. Luo, B. Li, X. Sun, S. Zhu, *Macromol. Theory Simul.* **2006**, *15*, 356.
- [94] H. Tobita, *Macromol. React. Eng.* **2010**, *4*, 643.
- [95] K. Suzuki, Y. Kanematsu, T. Miura, M. Minami, S. Satoh, H. Tobita, *Macromol. Theory Simul.* **2014**, *23*, 136.
- [96] S. R. S. Ting, T. P. Davis, P. B. Zetterlund, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4187.
- [97] M. Zhang, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 1047.
- [98] A. R. Wang, S. Zhu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 1553.
- [99] A. R. Wang, S. Zhu, *Macromol. Theory Simul.* **2003**, *12*, 663.
- [100] A. R. Wang, S. Zhu, *Macromol. Theory Simul.* **2003**, *12*, 196.
- [101] A. Feldermann, M. L. Coote, M. H. Stenzel, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15915.
- [102] A. R. Wang, S. Zhu, Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda, M. S. Monteiro, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2833.
- [103] M. Wulkow, M. Busch, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1441.
- [104] K. Suzuki, Y. Nishimura, Y. Kanematsu, Y. Masuda, S. Satoh, H. Tobita, *Macromol. React. Eng.* **2012**, *6*, 17.
- [105] S. W. Prescott, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9608.
- [106] S. W. Prescott, M. J. Ballard, E. Rizzardo, R. G. Gilbert, *Macromol. Theory Simul.* **2006**, *15*, 70.
- [107] C. Fortunatti, C. Sarmoria, A. Brandolin, M. Asteasuain, *Comput. Chem. Eng.* **2014**, doi: 10.1016/j.compchemeng.2014.02.017.
- [108] U. Beginn, *Polymer* **2006**, *47*, 6880.
- [109] B. K. Denizli, J. F. Lutz, L. Okrasa, T. Pakula, A. Guner, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3440.
- [110] J. M. G. Cowie, M. D. Fernandez, M. J. Fernandez, I. J. McEwen, *Polymer* **1992**, *33*, 2744.
- [111] L. Wang, L. J. Broadbelt, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8118.
- [112] L. Wang, L. J. Broadbelt, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2228.
- [113] K. J. Beers, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79*, 266.
- [114] F. Lopez-Serrano, J. M. Castro, C. W. Macosko, M. Tirrell, *Polymer* **1980**, *21*, 263.
- [115] R. Y. Tabash, F. A. Teymour, J. A. Debling, *Macromolecules* **2006**, *39*, 829.
- [116] A. Zargar, F. J. Schork, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 4245.
- [117] G. Papavasiliou, F. Teymour, *Macromol. Theory Simul.* **2003**, *12*, 543.
- [118] A. Krallis, D. Meimaroglou, C. Kiparissides, *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 4342.
- [119] J. B. P. Soares, A. E. Hamielec, *Macromol. Theory Simul.* **1997**, *6*, 591.
- [120] C. Schütte, M. Wulkow, *Macromol. React. Eng.* **2010**, *4*, 562.
- [121] Sigma-Aldrich Co. LLC, "Block Copolymer Synthesis Using a Commercially Available Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMP) Initiator", **2012**, <http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/Brochure/1/controlled-radical-polymerization-guide.Par.0001.File.tmp/controlled-radical-polymerization-guide.pdf>.
- [122] D. Kukulj, T. P. Davis, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5668.
- [123] D. Kukulj, T. P. Davis, R. G. Gilbert, *Macromolecules* **1998**, *31*, 994.
- [124] A. Faliks, R. A. Yetter, C. A. Floudas, Y. Wei, H. Rabitz, *Polymer* **2001**, *42*, 2061.
- [125] Comunicación personal del Prof. J. C. Pinto, Instituto COPPE-UFRJ, **2007**.
- [126] X. Sun, Y. Luo, R. Wang, B. G. Li, B. Liu, S. Zhu, *Macromolecules* **2007**, *40*, 849.
- [127] X. Sun, Y. Luo, R. Wang, B. G. Li, S. Zhu, *AIChE J.* **2008**, *54*, 1073.

- [128] M. Salami-Kalajahi, V. Haddadi-Asl, P. Ganjeh-Anzabi, M. Najafi, *Iran. Polym. J.* **2011**, *20*, 459.
- [129] L. Hlalele, D. R. D'Hooge, C. J. Dürr, A. Kaiser, S. Brandau, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2014**, *47*, 2820.
- [130] Y. N. Zhou, C. M. Guan, Z. H. Luo, *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 2164.
- [131] *Styrenes*, **2013**.
- [132] W. Jakubowski, N. V. Tsarevsky, P. McCarthy, K. Matyjaszewski, *Materials Matters* **2010**, *5* (1), 16.
- [133] Y. Guo, J. Zhang, P. Xie, X. Gao, Y. Luo, *Polymer Chemistry* **2014**, *5*, 3363.
- [134] K. Min, J. K. Oh, K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1413.
- [135] N. Cherifi, A. Issoulie, A. Khoukh, A. Benaboura, M. Save, C. Derail, L. Billon, *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 1769.
- [136] K. R. M. Vidts, B. Dervaux, F. E. Du Prez, *Polymer* **2006**, *47*, 6028.
- [137] M. K. Gray, H. Zhou, S. T. Nguyen, J. M. Torkelson, *Polymer* **2004**, *45*, 4777.
- [138] W. Jakubowski, A. Juhari, A. Best, K. Koynov, T. Pakula, K. Matyjaszewski, *Polymer* **2008**, *49*, 1567.
- [139] K. Karaky, L. Billon, C. Pouchan, J. Desbrières, *Macromolecules* **2007**, *40*, 458.
- [140] T. Fujisawa, A. Penlidis, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2008**, *45*, 115.
- [141] Y. Zhao, Y. W. Luo, C. Ye, B. G. Li, S. Zhu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 69.
- [142] Y. N. Zhou, J. J. Li, Z. H. Luo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 3052.
- [143] C. J. Hawker, E. Elce, J. Dao, W. Volksen, T. P. Russell, G. G. Barclay, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2686.
- [144] J. Nicolas, C. Dire, L. Mueller, J. Belleney, B. Charleux, S. R. A. Marque, D. Bertin, S. Magnet, L. Couvreur, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8274.