



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Tesis de Doctor en Ingeniería Química

**MODELIZADO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE
POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD. PREDICCIÓN DE
PROPIEDADES MOLECULARES Y REOLÓGICAS.**

MAIRA LUJÁN DIETRICH

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2022

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 abril del 2016 y junio del 2022, bajo la dirección de los Dres. Mariano Asteasuain y Adriana Brandolin, ambos Profesores de la Universidad Nacional del Sur e Investigadores del CONICET.

Maira Luján Dietrich



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

Agradecimientos

Durante estos años recibí el apoyo y cariño de muchas personas que sin dudas contribuyeron y me impulsaron a llevar a cabo esta tesis. A todos ellos les quiero agradecer profundamente.

En primer lugar, y muy especialmente, a Walter mi compañero de vida quien ha sido mi sostén en los altibajos a lo largo de todos estos años y me ha acompañado sin restricciones en todas las decisiones que he tomado. Sin su compañía, apoyo y amor incondicional nada hubiera sido posible. A mi papá quien me brindó su apoyo para realizar la carrera de grado y siempre ha estado para ayudarme y aconsejarme a lo largo de la vida. A mi mamá quien es, fue, y siempre será, mi guía. A mis hermanas que me demuestran con su ejemplo que siempre hay tiempo para continuar perfeccionándose.

A mis directores, Mariano y Adriana, por su ayuda y dedicación en la realización de cada etapa de esta tesis y en cada uno de los trabajos presentados. Gracias por permitirme conocer y ser parte del ámbito de la investigación científica. También a Claudia por sus aportes en cada trabajo realizado.

A todos los que conforman el grupo de Polímeros de PLAPIQUI, absolutamente todos generan un hermoso ámbito de trabajo haciendo que los días sean mucho más fáciles y llevaderos. A todos los integrantes de las oficinas en las que me ha tocado estar a lo largo de los años, entre ellos, Cami, Aníbal, Anita y Gabi, gracias por su compañía y los momentos compartidos. Quiero hacer una mención especial de mis actuales compañeras, a las que he apodado "las dais", Dahiana y Daiana, que me han apoyado en este último tiempo y han sido unas compañeras excepcionales. Gracias por las charlas, las risas y los momentos de catarsis. A todos los demás miembros del instituto que no alcanzo a nombrar pero que siempre han estado a disposición para ayudar en cualquier aspecto durante el desarrollo de esta tesis.

Al CONICET por el apoyo financiero brindado.

Maira, 7 junio 2022

Resumen

El polietileno de baja densidad (LDPE) es un polímero *commodity* que posee características moleculares que le confieren una gran variedad de usos, entre los cuales se encuentran envoltorios para productos alimenticios, bolsas plásticas, juguetes, descartables (como vasos o botellas), películas para uso agrícola, films para embalaje, aislación para cables e implantes quirúrgicos. Como sucede con la mayoría de los polímeros, la estructura molecular, y por lo tanto las propiedades de uso final del material, están fuertemente determinadas por las condiciones del proceso de síntesis. Es por eso que resulta de vital interés para el sector productivo industrial contar con herramientas teóricas que permitan relacionar las propiedades de uso final del polímero, ya sean reológicas, químicas o mecánicas, con sus propiedades moleculares, y, a su vez, estas últimas con las condiciones de operación y diseño del reactor de polimerización. Estas herramientas son de gran utilidad para diseñar y optimizar la producción de distintos grados de LDPE con propiedades de uso final adecuadas para diferentes aplicaciones.

En este contexto, el objetivo de esta tesis consistió en extender el estado de avance de los modelos matemáticos de producción de LDPE a alta presión en reactores tubulares, desarrollados en el grupo de polímeros en PLAPIQUI. Para ello, primeramente, se amplió la capacidad predictiva de los modelos existentes adicionando el cálculo de las distribuciones conjuntas de pesos moleculares-ramas largas (MWD-LCBD) y pesos moleculares-ramas cortas (MWD-SCBD), así como también de propiedades importantes relacionadas con las ramificaciones, como la distribución de densidad de ramificaciones expresada como el número de ramas largas cada 1000 carbonos (LCB/1000C) y el índice de ramificación (g). Como herramienta de modelado de las distribuciones se utilizó la técnica de las funciones generadoras de probabilidad (pgf) 2D, una técnica de modelado determinística ampliamente probada y aplicada por el grupo de investigación. De esta forma, se obtuvo un modelo que permite el estudio seguro y económico de la influencia de las diversas variables operativas y de diseño sobre las características moleculares del producto.

Adicionalmente, se incorporó al modelo del reactor tubular el cálculo de propiedades reológicas del LDPE. En primer lugar, se aplicaron dos modelos reológicos disponibles en

la literatura para la predicción de la curva de viscosidad de corte, también llamada curva de flujo ($\eta(\dot{\gamma})$), del módulo elástico (G') y del módulo viscoso (G'') del polímero. El primero de estos modelos se basa en teorías moleculares y el segundo en observaciones empíricas. Ambos usan como datos de entrada información de la MWD-LCBD. La comparación de los dos modelos reológicos muestra que el modelo empírico logra una mejor predicción de las curvas experimentales de $\eta(\dot{\gamma})$ de diversas muestras de LDPE. Así fue posible evaluar el efecto de diversas condiciones operativas sobre el comportamiento reológico del material. Finalmente, se incorporó al modelo del reactor tubular el cálculo del índice de fluencia (MI), un parámetro muy utilizado en la industria como indicador de calidad del polímero. Para ello se aplicó un modelo matemático que describe el flujo del polímero fundido dentro del medidor de MI.

El modelo matemático integrado desarrollado en esta tesis ha mostrado ser una herramienta valiosa para ampliar el conocimiento del proceso industrial de producción de LDPE en reactores tubulares de alta presión. Particularmente, presenta el potencial para utilizarse no solo para diseñar y optimizar este proceso industrial sino también para desarrollar polímeros con propiedades de uso final específicas y realizar controles de calidad rigurosos sobre los polímeros que ya se encuentran en producción.

Abstract

Low-density polyethylene (LDPE) is a commodity polymer characterized by having molecular characteristics that makes it suitable for a wide variety of uses, including are food packaging, plastic bags, toys, disposable products (such as glasses or bottles), films for agricultural use, packaging films, insulation for cables and surgical implants, among others. Like all polymers, the molecular structure, and therefore the end-use properties of the material, are strongly determined by the synthesis conditions. For that reason, it is of vital interest for industrial producers to have theoretical tools capable of correlating the end-use properties of the polymer rheological, chemical or mechanical with their molecular properties and, in turn, with the operating and design conditions of the polymerization reactor. These tools would help designing and optimizing the production of different grades of the polymer with tailor-made end-use properties adequate for specific applications.

In this context, the objective of this thesis was to extend the mathematical models of the high-pressure LDPE production in tubular reactors developed in the polymer group at PLAPIQUI. To achieve this, the predictive capabilities of the existing mathematical models were improved by adding the prediction of the bivariate molecular weight-long chain branching distribution (MWD-LCBD) and molecular weight-short chain branching distribution (MWD-SCBD), as well as some important properties related to the presence of long-chain branches, such as the branching density distribution expressed as the number of long-chain branches every 1000 carbon atoms (LCB/1000C) and the branching index (g). The 2D probability generating function technique (pgf 2D), a deterministic modeling technique widely tested and applied by the research group, was applied to obtain the bivariate distributions. In this way, a model that allows the safe and affordable study of the various operational and design variables on the molecular characteristics of the product was obtained.

Additionally, the predictive capability of this model was extended to incorporate the prediction of rheological and end-use properties of LDPE. Firstly, two rheological models available in the literature were applied for the prediction of the shear viscosity curve, also called the flow curve ($\eta(\dot{\gamma})$), the storage modulus (G') and the loss modulus (G'') of the polymer. The first of these models is based on molecular theories and the second

on empirical observations. Both of them use the information of the bivariate MWD-LCBD as input data. The comparison of the two rheological models shows that the empirical one achieves a better prediction of the experimental curves of $\eta(\dot{\gamma})$ corresponding to several LDPE samples. Thus, it was possible to assess the effect of various operating conditions on LDPE rheological behavior. Finally, the calculation of the melt index (MI), an important industrial parameter used as a polymer quality indicator, was incorporated. A mathematical model was applied to describe the flow of molten polymer within the MI rheometer.

The integrated mathematical model developed in this thesis has proved to be a valuable tool for expanding knowledge of the industrial process of LDPE production in high-pressure tubular reactors. In particular, it has the potential to be used not only to design and optimize this industrial process but also to develop polymers with specific end-use properties and perform rigorous quality control on polymers during production.

Índice

Índice	i
Índice de Tablas.....	iii
Índice de Figuras	iv
1.1. Introducción.....	2
1.2. Estructura molecular y propiedades de uso final del polietileno (PE)	4
1.3. Mediciones reológicas.....	9
1.4. Contexto socio-económico	11
1.5. Producción de polietileno de baja densidad (LDPE) en reactores tubulares.....	16
1.6. Modelos matemáticos para la predicción de propiedades distribuidas y arquitecturas moleculares	18
1.7. Objetivos.....	30
2.1. Modelos matemáticos del reactor tubular de polimerización de etileno a alta presión desarrollados por el grupo de investigación	34
2.2. Modelizado del proceso de polimerización de etileno en reactores tubulares de alta presión	39
2.3. Descripción y aplicación del método de las funciones generadoras de probabilidad a la transformación de los balances de masa	51
2.4. Modelizado de la distribución MWD univariable completa	76
3.1. Resultados del modelo determinístico del reactor tubular.....	82
3.1.1. Predicción de la distribución bivariable MWD-LCBD.....	90
3.1.2. Predicción de la distribución bivariable MWD-SCBD	97
3.1.3. Predicción de propiedades moleculares en polímeros ramificados.....	102
3.2. Efecto de las variaciones de condiciones operativas sobre las propiedades moleculares	107
3.2.1. Variación del caudal principal de agente de transferencia de cadena (S).....	108
3.2.2. Variación de los caudales laterales de iniciador (I_1, I_2)	114
4.1. Introducción a los modelos reológicos.....	122
4.2. Modelos basados en aproximaciones empíricas	123
4.2.1. Descripción del modelo empírico utilizado.....	126
4.3. Modelos basados en teorías moleculares	132
4.3.1. Principales modelos reológicos aplicados a polímeros altamente ramificados.....	139
4.4. Descripción del modelo molecular utilizado	144
4.5. Modelos matemáticos para el cálculo del índice de fluencia (MI)	150
5.1. Introducción.....	160

5.2. Primer modelo reológico: modelo empírico modificado	161
5.3. Segundo modelo reológico: modelo teórico de reptación por difusión dependiente del tiempo (TDD)	171
5.4. Evaluación de la variación de las condiciones operativas sobre la estructura molecular y propiedades reológicas	180
5.5. Predicción del índice de fluencia del LDPE	183
6.1. Conclusiones	192
6.2. Trabajos futuros	195
6.2.1. Ampliación del modelo determinístico.....	195
6.2.2. Ampliación de los modelos reológicos	196
6.2.3. Incorporación de la escisión aleatoria al mecanismo de polimerización	197
Bibliografía.....	200

Índice de Tablas

Tabla 1. Mecanismo cinético para la predicción de ramificaciones largas y cortas.....	42
Tabla 2. Parámetros cinéticos.....	44
Tabla 3. Transformación de los términos de los balances de masa de las especies radicalarias y poliméricas.....	57
Tabla 4. Condiciones operativas de los casos M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18. Todos los valores se encuentran referidos a los de la muestra M01.....	83
Tabla 5. Propiedades moleculares promedio de los casos de operación M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18.....	85
Tabla 6. Pesos moleculares promedio y conversión de monómero obtenidos para el caso base M01, para los distintos caudales de solvente (M01a y M01b), y para los distintos caudales de iniciadores (M01c y M01d).....	109
Tabla 7. Valores óptimos de los parámetros del modelo reológico e intervalos de confianza de la <i>estimación-A</i>	162
Tabla 8. Valores óptimos de los parámetros del modelo reológico e intervalos de confianza de la <i>estimación-B</i>	166
Tabla 9. Constantes geométricas correspondientes al esquema del meltindero de la Figura 30.	184
Tabla 10. Valores de MI obtenidos para el caso base M01, para los distintos caudales de solvente (M01a y M01b), y para los distintos caudales de iniciadores (M01c y M01d).	190

Índice de Figuras

Figura 1. Representación simplificada del reactor tubular, el cual incluye una alimentación principal, dos alimentaciones laterales y ocho zonas de calentamiento/enfriamiento. La temperatura de camisa de cada zona, T_j con $j=1...8$ se considera constante.	40
Figura 2. Comparación de los perfiles de temperatura a lo largo del reactor (línea sólida) con datos experimentales (símbolo: círculo) correspondiente a distintos casos de operación.....	87
Figura 3. Predicción de las MWD de diversas muestras de LDPE a la salida del reactor.	87
Figura 4. Predicción del perfil de conversión de monómero a lo largo del reactor.	88
Figura 5. Densidad de la mezcla de reacción en función de la distancia axial para el caso operativo M01.	89
Figura 6. Viscosidad de la mezcla de reacción en función de la distancia axial para el caso operativo M01.	89
Figura 7. Números de Reynolds y de Prandtl en función de la distancia axial para el caso operativo M01.	90
Figura 8. Predicción de la MWD-LCBD a la salida el reactor correspondiente a los casos M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18.....	94
Figura 9. Comparación de las MWD correspondientes a moléculas de polímero con 0, 1, 2, 3 y 4 ramas largas de los distintos casos de operación.	96
Figura 10. Predicción de la MWD-SCBD a la salida el reactor correspondiente a los casos de operación M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18.	100
Figura 11. MWD correspondientes a moléculas de polímero con 0, 12, 24, 32 y 40 ramas cortas para los distintos casos de operación.	102
Figura 12. Número de ramas largas cada 1000 átomos de carbono como función del peso molecular para los casos operativos M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18.	103
Figura 13. Número de ramas cortas cada 1000 átomos de carbono como función del peso molecular para los casos operativos M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18.	104
Figura 14. Número promedio de ramas largas por molécula como función del peso molecular para los distintos casos operativos M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18.	106
Figura 15. Índice de ramificación como función del peso molecular para los casos de operativos M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18.....	107
Figura 16. Comparación de las MWD obtenidas para los distintos caudales de agente de transferencia utilizados. M01: caso base descrito en la Tabla 4 (línea negra); M01a: se utiliza la mitad de caudal de agente de transferencia que en M01 (línea roja); M01b: se utiliza el doble de caudal de agente de transferencia que en M01 (línea azul).....	109
Figura 17. Momento de orden 0 del polímero en función de la distancia axial, obtenido para distintos caudales de agente de transferencia.....	111
Figura 18. Momento de orden 1 del polímero en función de la distancia axial, obtenido para distintos caudales de agente de transferencia.....	111

Figura 19. Momento de orden 2 del polímero en función de la distancia axial, obtenido para distintos caudales de agente de transferencia.....	112
Figura 20. Curvas del número de ramas largas cada 1000 átomos de carbono obtenidas para los distintos caudales de agente de transferencia utilizados. M01: caso base descrito en la Tabla 4 (línea negra); M01a: se utiliza la mitad del caudal de agente de transferencia de cadena que en M01 (línea roja); M01b: se utiliza el doble del caudal de agente de transferencia de cadena que en M01 (línea azul).....	113
Figura 21. Curvas del índice de ramificación obtenidas para los distintos caudales de agente de transferencia utilizados. M01: caso base descrito en la Tabla 4 (línea negra); M01a: se utiliza la mitad del caudal de agente de transferencia de cadena que en M01 (línea roja); M01b: se utiliza el doble del caudal de agente de transferencia de cadena que en M01 (línea azul).	114
Figura 22. Comparación de las MWD obtenidas para los distintos caudales laterales de iniciador utilizados. M01: caso de operación de referencia de la Tabla 4 (línea negra); M01c: se utiliza la mitad del caudal de iniciador en cada alimentación lateral que en M01 (línea verde); M01d: se utiliza un 50% más de caudal en cada alimentación que en M01 (línea roja).	115
Figura 23. Conversiones de monómero obtenidas para los distintos caudales laterales de iniciador utilizados. M01: caso de operación de referencia de la Tabla 4 (línea negra); M01c: se utiliza la mitad del caudal de iniciador en cada alimentación lateral que en M01 (línea verde); M01d: se utiliza un 50% más de caudal en cada alimentación que en M01 (línea roja).	116
Figura 24. Momento de orden 0 del polímero en función de la distancia axial, obtenido para distintos caudales laterales de iniciador.	117
Figura 25. Momento de orden 1 del polímero en función de la distancia axial, obtenido para distintos caudales laterales de iniciador.	117
Figura 26. Momento de orden 2 del polímero en función de la distancia axial, obtenido para distintos caudales laterales de iniciador.	118
Figura 27. Curvas del número de ramas largas cada 1000 átomos de carbono obtenidas para los distintos caudales laterales de iniciador utilizados. M01: caso de operación de referencia de la Tabla 4 (línea negra); M01c: se utiliza la mitad del caudal de iniciador en cada alimentación lateral que en M01 (línea verde); M01d: se utiliza un 50% más de caudal en cada alimentación que en M01 (línea roja).....	119
Figura 28. Curvas del índice ramificación obtenidas para los distintos caudales laterales de iniciador utilizados. M01: caso de operación de referencia de la Tabla 4 (línea negra); M01c: se utiliza la mitad del caudal de iniciador en cada alimentación lateral que en M01 (línea verde); M01d: se utiliza un 50% más de caudal en cada alimentación que en M01 (línea roja).	120
Figura 29. Curvas de viscosidad de corte en función de la velocidad de deformación de polímeros con distinto peso molecular M1, Mc Bersted y M2.....	127
Figura 30. Esquema del medidor de MI o meltindero.	155
Figura 31. Comparación de las curvas de viscosidad de corte en función de la velocidad de corte (línea sólida) con datos experimentales (puntos) correspondiente a los casos operativos M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18 para el modelo empírico de la estimación-A.....	166
Figura 32. Variación del parámetro gMc , Bersted con la velocidad de corte.	167

Figura 33. Comparación de las curvas de viscosidad de corte en función de la velocidad de corte (línea sólida) con datos experimentales (puntos) correspondiente a los casos de operación M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18 para el modelo empírico de la <i>estimación-B</i>	170
Figura 34. Comparación de las curvas de viscosidad de corte en función de la velocidad de corte (línea sólida) con datos experimentales (símbolo: cuadrado) correspondiente a los casos operativos M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18 para el modelo TDD. ...	176
Figura 35. Comparación de las curvas de módulo elástico (círculos vacíos) y viscoso (círculos llenos) en función de la frecuencia, correspondiente a los casos operativos M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18.....	180
Figura 36. Curvas de viscosidad de corte en función de la velocidad de deformación, obtenidas para los distintos caudales de solvente. M01 es el caso base descrito en la Tabla 4. En M01a se utiliza la mitad de caudal de solvente, mientras que en M01b se utiliza el doble.....	182
Figura 37. Curvas de viscosidad de corte en función de la velocidad de deformación, obtenidas para los distintos caudales laterales de iniciador. M01 es el caso base descrito en la Tabla 4. En M01c se utiliza la mitad de caudal de iniciador en cada alimentación lateral, mientras que en M01d se utiliza un 50% más que en el caso M01.	183
Figura 38. Predicción de las curvas de viscosidad de corte en función de la velocidad de corte, obtenidas mediante el modelo reológico de Pedersen y col. ¹¹² para los casos operativos detallados en la Tabla 4.....	185
Figura 39. Predicción del índice de fluencia en función del peso molecular promedio en peso, de las distintas muestras de LDPE.	186
Figura 40. Predicción del caudal volumétrico de polímero a través del meltindero para las distintas muestras de LDPE.	187
Figura 41. Predicción de la caída de presión en el barril (Pb), en la entrada del capilar (Pe) y en el capilar (Pc) del meltindero para las distintas muestras de LDPE.....	187
Figura 42. Predicción del exponente de la Ley de la Potencia para las distintas muestras de LDPE.	188
Figura 43. Comparación de la predicción de la viscosidad elongacional a la entrada del capilar con la viscosidad de corte.	190

Capítulo 1

Contenido 1.1. Introducción

1.2. Estructura molecular y propiedades de uso final del polietileno (PE)

1.3. Mediciones reológicas

1.4. Contexto socio-económico

1.5. Producción de polietileno de baja densidad (LDPE) en reactores tubulares

1.6. Modelos matemáticos para la predicción de propiedades distribuidas y arquitecturas moleculares

1.7. Objetivos

1.1. Introducción

Las poliolefinas presentan diversos usos en la industria moderna debido a sus excelentes propiedades químicas, físicas y mecánicas, así como por su excelente procesabilidad, reciclabilidad y su bajo costo. En particular, el polietileno (PE) fue uno de los primeros materiales poliméricos termoplásticos producidos industrialmente. Aunque posee una de las estructuras moleculares más simples, se han producido millones de toneladas de este material a lo largo de los años por lo que resulta difícil imaginar la vida moderna sin él. El PE es un componente crítico en varios aspectos de la vida cotidiana. Desde líneas de transmisión de electricidad y transporte de gas natural, hasta envoltorios para comida e infraestructura para la agricultura y la construcción. Su bajo costo, su funcionalidad y la facilidad de su procesado para convertirlo en artículos de diferentes formas lo ha convertido en la importante materia prima que es hoy. Algunos de los principales atractivos del PE, además de su bajo costo, son su excelente capacidad de aislación eléctrica, su resistencia química, su buena procesabilidad, su tenacidad, flexibilidad y en algunos casos su transparencia.¹

La primera síntesis industrial de PE ocurrió de forma accidental en 1933 en Inglaterra en la Imperial Chemical Industries (ICI). Aplicando una presión extremadamente alta, de cientos de atmósferas, a una mezcla de etileno y benzaldehído se obtuvo un material blanco y de consistencia cerosa. Debido a que la reacción se había iniciado por trazas de oxígeno presentes accidentalmente en el equipo de síntesis, estos resultados fueron difíciles de reproducir subsecuentemente. Esa había sido la primera polimerización radicalaria del monómero etileno causada por la disolución de oxígeno en el sistema de reacción. No fue hasta 1935 que otro químico de la ICI pudo convertir este experimento accidental en un proceso de síntesis de PE a alta presión, el cual se convirtió en la base para la producción industrial de polietileno de baja densidad (LDPE) cuya producción comenzó en 1939. Al comenzar la Segunda Guerra Mundial este nuevo material fue utilizado para producir coberturas de aislación para cables coaxiales de radares. Durante la guerra se continuó investigando el proceso de polimerización descubierto por la ICI y, en 1944, Du Pont en EE UU comenzó una producción a gran escala comercial bajo la licencia de la ICI. Esta colaboración permitió desarrollar el proceso de manufactura de LDPE en reactores tubulares. Hasta mediados de 1950 todos los PE comerciales eran

producidos por el proceso de alta presión descubierto originalmente por la ICI. Estos materiales presentaban un peso molecular promedio en número moderado, de alrededor de 50 000, y de alguna forma resultaban ramificados.²

Un hito importante en la producción de PE comenzó con el desarrollo de catalizadores que permitían la polimerización a temperaturas y presiones medias. El primero de dichos catalizadores basado en trióxido de cromo fue descubierto en 1951 en la Phillips Petroleum Company. Luego, en 1953 el químico alemán Karl Ziegler desarrolló un sistema catalítico basado en titanio que funcionaba en condiciones aún más benévolas que el anterior. El catalizador Phillips es menos costoso y más fácil de utilizar, sin embargo, ambos métodos son ampliamente utilizados a nivel industrial. Para fines de 1950 ambos tipos de catalizadores eran utilizados para la producción de polietileno de alta densidad (HDPE). En la década de 1970, el sistema Ziegler fue mejorado con la incorporación de cloruro de magnesio. Finalmente, los sistemas catalíticos basados en catalizadores solubles, los metallocenos, fueron reportados en 1976.³ A través de estos procesos los polímeros podían ser preparados a menor temperatura y presión, y con estructuras modificadas. Los polímeros producidos tenían mayor densidad, eran más resistentes y tenían puntos de fusión más altos. Estos materiales se conocen como HDPE, mientras que los primeros materiales descubiertos se conocen como LDPE.

Al final de la década de 1970, afloró un interés considerable en lo que se denominó el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) el cual se encuentra en un lugar intermedio en términos de propiedades y estructura, entre los materiales de alta y baja presión. El LLDPE fue rápidamente aceptado en la industria, particularmente en la manufactura de films. Los polietilenos de muy baja densidad (VLDPE) fueron posteriormente introducidos por Union Carbide, en 1985, y se encontraban muy relacionados con los primeros.¹

A pesar de su estructura química simple el PE provee una amplia diversidad de variantes, que derivan de las características del proceso de polimerización de etileno. Esto le ha permitido mantener su posición de liderazgo en el mercado hasta la actualidad, a pesar de la aparición de novedosos materiales con características versátiles durante las últimas décadas. Una de las razones de su continua utilización, es la posibilidad de obtener materiales dentro de un rango amplio de estructuras moleculares,

caracterizadas no solo por los pesos moleculares promedio y la distribución de pesos moleculares (MWD), sino también por el grado de ramificación.

1.2. Estructura molecular y propiedades de uso final del polietileno (PE)

Hoy en día, se encuentran disponibles cientos de grados de PE, la mayoría de los cuales difiere en sus propiedades de uso final de alguna forma. Dichas diferencias surgen de alguna variación en su estructura molecular. Entre las más comunes se encuentran:¹

- Variaciones en el grado de ramificaciones cortas
- Variaciones en el grado de ramificaciones largas
- Variaciones en el peso molecular promedio en peso
- Variaciones en la MWD
- La presencia de pequeñas cantidades de residuos de comonomero
- La presencia de residuos de la polimerización

El PE puede presentar distinta cantidad y tipo de ramificaciones. Tradicionalmente se diferencian las ramificaciones cortas de las ramificaciones largas. Por ejemplo, el HDPE usualmente es lineal o puede presentar una cantidad baja de ramificaciones cortas, mientras que el LDPE suele presentar una gran cantidad de ramificaciones tanto cortas como largas.

La presencia de las ramificaciones cortas se evidenció por primera vez cuando se realizaron estudios de espectroscopia infrarroja, que indicaron la presencia de alrededor de 20 a 30 grupos metilos cada 1000 átomos de carbono.¹ La explicación más común es que dichos grupos surgen debido a reacciones denominadas de *backbiting* que ocurren durante la polimerización. La presencia de estas ramificaciones interfiere con el proceso de cristalización, lo cual se traduce en diferencias entre los polímeros. Los PE ramificados obtenidos a alta presión, como el LDPE, muestran densidades bajas debido a que el empaquetamiento durante la cristalización se ve impedido por la presencia de las ramificaciones cortas. La reducción de la cristalización también produce un aumento de la opacidad, una reducción del punto de fusión y de la dureza de la superficie, entre otras consecuencias. Adicionalmente, a mayor grado de ramificación y menor cristalinidad, mayor será la permeabilidad a gases y vapores.² En general, para

propósitos tecnológicos generales, la densidad del PE se toma como medida del grado de ramificaciones cortas del material.

Aparte de las ramificaciones cortas, en los PE obtenidos a alta presión, existen ramificaciones largas que pueden tener varias decenas de átomos de carbono de largo. Se ha estudiado que las mismas se forman por la reacción de transferencia de cadena al polímero. Dichas cadenas laterales pueden ser tan largas como la cadena principal por lo que pueden presentar una distribución de longitudes. Es posible obtener cadenas cortas injertadas en cadenas principales cortas, cadenas laterales largas en cadenas principales largas y una amplia variedad de situaciones intermedias. Las reacciones de transferencia de cadena pueden ocurrir tanto en las cadenas principales como en las cadenas laterales y cuanto más grande sea el polímero resultante, más probable será que se produzca dicha reacción.⁴ Estas características tienden a causar una amplia MWD para estos materiales y a menudo es difícil comprobar si una propiedad final del material se debe inherentemente a una amplia MWD o simplemente debido a las ramificaciones de cadena larga.

En particular, la influencia de las ramificaciones largas es compleja y aún hoy en día se encuentra en estudio. Como ejemplo, se puede considerar la viscosidad a velocidad de corte nula (η_0) de varios PE en función del peso molecular promedio en peso (\overline{M}_w) a una misma temperatura. En general, se ha demostrado que existe una relación proporcional entre ambos parámetros moleculares cuando se trata de PE lineales como el HDPE. La aparición de ramificaciones largas puede producir tanto un aumento como una disminución de la η_0 del polímero, en relación a un polímero lineal del mismo \overline{M}_w .⁵⁻⁷ Es decir, los polímeros como el LDPE se desvían de esa relación proporcional.

Una de las características más importantes de las ramificaciones largas es su efecto en las propiedades de flujo y en el comportamiento reológico del polímero durante el procesado.⁸ Su presencia conlleva una reducción efectiva del volumen hidrodinámico del polímero, el cual se expresa como el radio medio de giro (\overline{S}_0^2). Experimentos reológicos muestran que la viscosidad del LDPE se ve reducida en comparación con LLDPE de pesos moleculares similares, los cuales poseen una cantidad extremadamente baja de ramas largas en su estructura.^{9, 10} Sin embargo, cuando se estudiaron flujos extensionales, que son relevantes desde el punto de vista técnico-industrial, se encontró

que las ramas largas conducen a un aumento de la conectividad entre las moléculas y, consecuentemente, a una reducción en la velocidad de desentrelazamiento cuando se aplica una fuerza extensional externa. Por lo tanto, se observa un aumento pronunciado de la viscosidad elongacional (η_ϵ) con el tiempo, lo cual se conoce como un comportamiento pseudoplástico.⁸ Este comportamiento es muy beneficioso en términos de operaciones de procesado como, por ejemplo, el moldeo por soplado, la producción de films por soplado, la producción de espumas y la producción de fibras. Si el polímero fundido es pseudoplástico habrá regiones del polímero que se volverán más finas y, por ende, altamente tensionadas, mientras que otras regiones que lo rodean serán capaces de soportar una mayor fuerza por unidad de área sin sufrir rupturas. Para otros propósitos relacionados con las propiedades del producto final, las ramas largas pueden ser indeseables, por eso un control del contenido de las ramificaciones es uno de los objetivos primordiales en la industria polimérica.¹¹

Aunque dos LDPE presenten casi las mismas MWD, sus comportamientos reológicos pueden diferir considerablemente. En estos casos, la estructura de las ramificaciones de los polímeros es responsable de sus diferentes comportamientos reológicos. Por ejemplo, Khabazian Esfahani y col.¹² compararon dos muestras de LDPE con MWD similar, donde una de ellas presentaba mayor número promedio de ramas por molécula y además un \bar{S}_0^2 que disminuía notablemente con el aumento del peso molecular. El mayor grado de ramificación de dicha muestra provocaba mayores valores de η_0 y η_ϵ a bajas velocidades de deformación.

Los PE comerciales también varían en su MWD. Para algunos propósitos se requiere una descripción completa de la distribución mientras que, a veces, se utiliza la relación entre el peso molecular promedio en peso y en número (\bar{M}_w / \bar{M}_n), denominada dispersión, como parámetro útil. Su principal deficiencia es que no provee información acerca de la presencia de colas de alto o bajo peso molecular que pueden tener profundo impacto en las propiedades. En general se considera que, cuando los demás aspectos estructurales permanecen constantes, una disminución en la dispersión conduce a un aumento en la resistencia al impacto y a la tracción, en la dureza, en el punto de ablandamiento y en la resistencia al agrietamiento por estrés ambiental.¹ Existe también una profunda influencia en las propiedades de flujo en fundido. Los materiales con

distribuciones angostas son menos sensibles en el flujo de corte, pero más propensos a sufrir inestabilidades en la superficie durante el extrudado (efecto conocido como “piel de tiburón”).¹³

En general, las poliolefinas de alto peso molecular presentan mejores propiedades mecánicas como la dureza, la resistencia al impacto y la resistencia al agrietamiento ambiental. Sin embargo, también poseen una viscosidad en fundido más alta, y por ello resultan más difíciles de procesar. Por otro lado, las poliolefinas que presentan una MWD ancha o bimodal, en general, tienen una mejor procesabilidad y, en particular, extrudabilidad. En general, se observa que cuanto más ancha es la MWD, más rápidamente disminuye la viscosidad de corte cuando aumenta la velocidad de deformación de corte, también llamada de forma abreviada velocidad de corte ($\dot{\gamma}$), característico también del comportamiento pseudoplástico. La viscosidad elongacional aumenta cuando se ensancha la MWD. Las muestras de LDPE con menor viscosidad elongacional presentan, por ejemplo, una mejor soplabilidad durante la producción de films.¹⁴ El ancho y la forma de la MWD juegan un rol importante en determinar las propiedades del polímero. Específicamente, las colas y los hombros de alto peso molecular pueden aumentar la sensibilidad de la viscosidad en fundido con respecto a la velocidad de corte.¹⁵ Esto puede ser ventajoso, por ejemplo, en procesos de soplado o extrusión.

Otro factor que puede afectar las propiedades finales del polímero es la presencia de un comonomero. Diversos comonomeros han sido utilizados en conjunto con el etileno. Una pequeña cantidad de un alcano secundario se utiliza a menudo para controlar el grado de ramificaciones cortas y así producir un retardo en el crecimiento de grandes estructuras cristalinas. Los copolímeros de este tipo, producidos con catalizadores Phillips, muestran mejor resistencia tanto a la tracción mecánica como al estrés ambiental y a la rotura que su correspondiente homopolímero. El uso de comonomeros de hidrocarburo se volvió muy común en el desarrollo de LLDPE, produciendo una reducción de la temperatura de fusión, mayor claridad del material y estabilidad ante la exposición al calor. El agregado de pequeñas cantidades de vinil acetato también impide la cristalización y, como ocurre con los copolímeros alcanos, una cantidad substancial de un segundo comonomero lleva a materiales gomosos.¹ Finalmente, la presencia de

impurezas como por ejemplo fragmentos metálicos del proceso Ziegler pueden incorporarse a la cadena causando efectos sumamente adversos.

El LDPE es un polímero ampliamente utilizado. Bajo las condiciones en las que es producido, se puede obtener LDPE no solo con diversas MWD, sino también con un contenido apreciable de ramificaciones laterales. Como ya se mencionó la polimerización radicalaria lleva a la formación de dos tipos de ramificaciones: ramas cortas y ramas largas. Aunque las ramas cortas le dan al polímero su característica de baja densidad, las ramas largas son el factor crítico que afecta las propiedades de flujo en fundido, es decir, su comportamiento reológico.¹⁶ Dentro de las propiedades de interés para caracterizar su estructura molecular, se pueden mencionar la MWD, las distribuciones de ramas largas (LCBD) y cortas (SCBD) y las distribuciones bivariantes de peso molecular-ramas largas (MWD-LCBD) y peso molecular-ramas cortas (MWD-SCBD). Estas propiedades moleculares, entre otras, conforman lo que se denomina la arquitectura de las cadenas poliméricas la cual, como se ha visto hasta el momento, afecta y controla las propiedades de uso final de las poliolefinas.¹⁷

Las propiedades de uso final se suelen utilizar para realizar una descripción cuantitativa de ciertas características que puedan asegurar el correcto procesado del polímero obtenido.¹⁸ Cuando se produce PE las propiedades se deben diseñar con vista al uso final del polímero. Por ejemplo, la producción de un film requerirá de un polímero que sea tenaz pero flexible; las operaciones de moldeo por inyección, polímeros que se caractericen por su rigidez en conjunto con buenas características de flujo; las tuberías de plástico, resistencia; y las aislaciones para cables, buenas características de flujo y además resistencia a la rotura por estrés.^{19, 20}

Hoy en día, se emplean diversas tecnologías de polimerización para producir polímeros químicamente distintos, e incluso el mismo tipo de polímero con diferente estructura molecular, cada uno de los cuales es diseñado para cumplir ciertos requisitos específicos para su posterior procesado. Como es usual en los procesos poliméricos, la estructura molecular del polímero queda definida por la reacción de polimerización.²¹ Debido a que la estructura molecular es responsable en gran medida de las propiedades de uso final, una detallada descripción del efecto de las condiciones operativas en la estructura molecular del polímero es esencial para el diseño de sus propiedades.

1.3. Mediciones reológicas

La reología describe la respuesta de los polímeros fundidos ante un estrés o una tensión aplicada de forma externa. Como todos los materiales poliméricos deben ser transformados en algún tipo de producto final antes de ser utilizados, primero deben fundirse y moldearse en la forma de dicho producto final. La reología del polímero describe las particularidades de este proceso, que también puede generar un impacto en las características finales del mismo. Es por ello que se debe tener en cuenta tanto el diseño de la estructura molecular del polímero como su procesado para lograr satisfacer los requerimientos finales de uso.

La reología de los polímeros se encuentra definida en mayor medida por el peso molecular, la MWD y la LCBD. Estas dos distribuciones probablemente sean los dos parámetros más críticos que la afectan. Los polímeros con alto peso molecular y cantidad de ramificaciones largas tienen viscosidades más altas. Por ejemplo, un LLDPE metalocénico con una MWD angosta y una baja o nula cantidad de ramificaciones largas, tendrá un leve comportamiento pseudoplástico por lo que requerirá mayor energía para procesarlo y tendrá una resistencia mecánica al fundido más baja lo que puede llegar a requerir una adición de LDPE para mejorar la procesabilidad. En cambio, un LDPE con una MWD ancha y una gran cantidad de ramificaciones largas muestra un comportamiento pseudoplástico pronunciado. Como los procesos de extrusión y moldeo por inyección típicamente se llevan a cabo a altas velocidades de deformación, el LDPE será mucho más fácil de procesar que el LLDPE debido a su comportamiento pseudoplástico.²

Las mediciones reológicas son ampliamente utilizadas en la industria por varias razones. Una de las principales es que actúan como un nexo entre la microestructura y las propiedades finales, ofreciendo una forma unívoca de caracterizar al polímero. Dos tipos de mediciones reológicas son esenciales durante el desarrollo de un producto o el control de calidad del mismo: la obtención de la curva de flujo y la medición del índice de fluencia (MI). La primera se refiere a ensayos de reometría rotacional de donde se obtiene la curva de viscosidad de corte del polímero o curva de flujo ($\eta(\dot{\gamma})$) en un cierto rango de velocidades de corte ($\dot{\gamma}$). Por otra parte, el MI se obtiene por reometría capilar

y se refiere a la masa de polímero que puede fluir a través del capilar en un intervalo de diez minutos, bajo una carga, temperatura y geometría específicas. Este último método ha ganado gran popularidad industrial ya que ofrece una técnica de caracterización rápida, fácil y barata capaz de conectar las condiciones de producción con los resultados del proceso, permitiendo clasificar así distintos grados de un mismo polímero. Sin embargo, el MI presenta la gran desventaja de que polímeros con distinta microestructura, por ejemplo, MWD, LCBD o SCBD, pueden presentar el mismo valor de MI. Es posible encontrar dos polímeros, de la misma naturaleza química, con indicadores como el MI y la densidad que sean idénticos, pero que presenten propiedades finales considerablemente distintas.²² A pesar de esto, el MI se usa como especificación de productos poliméricos y comúnmente se realizan mediciones en línea de esta variable con el fin de verificar la especificación del producto durante la producción.

Por la relación que existe entre ellas, el conocimiento detallado de la MWD, así como de la LCBD, provee información importante para el modelizado de propiedades reológicas de interés, como $\eta(\dot{\gamma})$ y MI. Por este motivo, es importante desarrollar modelos matemáticos que permitan un conocimiento detallado de la arquitectura molecular a partir de las condiciones de producción del polímero y, posteriormente, la predicción de propiedades reológicas y de uso final de relevancia industrial. Debido a las condiciones de operación rigurosas de los reactores tubulares de producción de LDPE,²³ diversos trabajos se han enfocado en desarrollar herramientas computacionales que permitan simular las propiedades finales del polímero como función de las condiciones de polimerización. De esta forma, se evita el costo económico y el riesgo operacional de tratar de establecer estas relaciones de forma experimental. Así, los modelos computacionales se pueden utilizar para hallar las condiciones operativas más apropiadas para producir un polímero con propiedades moleculares específicas y, por ende, propiedades finales determinadas.

La industria polimérica está continuamente interesada en el desarrollo de métodos que conecten las condiciones operativas del proceso de producción de un polímero con sus características estructurales y con las propiedades del producto final, permitiendo así un desarrollo del producto más eficiente. El modelizado matemático es una herramienta que ayuda a comprender mejor el desarrollo del proceso en cuestión y brinda un apoyo

durante la producción industrial que va desde la capacitación del personal, hasta el control y diseño estratégico del proceso. En los últimos años, el foco se ha puesto en la predicción de las propiedades de uso final del polímero. Por lo tanto, un modelo que pueda conectar las condiciones operativas de un proceso, la microestructura del polímero y las propiedades reológicas resulta esencial.

1.4. Contexto socio-económico

Desde el descubrimiento del PE, hace más de 80 años, los procesos de manufactura han sufrido una gran evolución. El primer producto que se comercializó fue el LDPE el cual se encontraba altamente ramificado y exhibía propiedades físicas limitadas. Sin embargo, jugó un papel clave durante la Segunda Guerra Mundial. Durante los años siguientes nuevas combinaciones de catalizadores y procesos productivos llevaron al desarrollo de PE esencialmente lineales con propiedades físicas modificadas, pudiendo así personalizar la densidad, flexibilidad y dureza del material producido. La invención y posterior comercialización de catalizadores metallocénicos ofrecieron una variedad de productos con un amplio rango de densidades que incluían desde elastómeros hasta materiales rígidos que funcionaban como barreras gaseosas.

Hoy en día, el PE representa una parte fundamental de la vida cotidiana. Es un polímero extremadamente versátil que puede encontrarse en diversos artículos domésticos duraderos, juguetes de niños, envoltorios, bolsas de residuos, embalaje de burbujas, etc. Es un componente esencial en partes electrónicas, cables de alto voltaje, sistemas de fibra óptica y en redes de comunicación digital. Otras aplicaciones en infraestructura incluyen tuberías de agua potable, de irrigación, revestimiento de tuberías y drenajes. Debido a la creciente preocupación por el medio ambiente, la demanda de PE ha aumentado, ya que se trata de un material no tóxico que también puede reciclarse en determinadas condiciones. Es el material más utilizado en el *packaging* de alimentos que se comercializan tanto al por mayor como al por menor, en donde ayuda a extender la vida útil, proveer un grado adecuado de seguridad alimentaria y, además, reducir los costos de empaquetado. En particular, con el LDPE el proceso de empaquetado resulta más sencillo debido a su buena resistencia a la tracción. De acuerdo con el American Plastics Council (APC), en 2020, el LDPE representó el 65.5 % del total de los polímeros

usados en films para *packaging* de comestibles y el 54.9 % del total de los polímeros usados para *packaging* de otros productos no alimenticios a nivel mundial.²⁴ Las predicciones indican que para el 2025, el 70 % de la demanda mundial de LDPE será destinada a la producción de films o películas.²⁵

De acuerdo con uno de los últimos reportes realizados sobre el mercado global de LDPE, se espera que el mismo crezca de su valor de 56.6 billones de dólares en 2020 hasta 67.5 billones durante el 2021, a una velocidad de crecimiento anual compuesta de 19.4 %. Este crecimiento se debe en mayor medida al reajuste en la producción que han realizado las distintas plantas luego del impacto de la pandemia de COVID-19. Las medidas restrictivas, el trabajo remoto y el cierre de actividades comerciales supuso grandes desafíos en cuanto a la operatividad de la producción. Si embargo, se espera que el mercado llegue a un valor de 76 billones de dólares en 2025, a una velocidad de crecimiento anual compuesta del 3 %. Sobre todo, se espera que la creciente demanda de LDPE en el sector de *packaging* sea la principal responsable del crecimiento en el mercado.²⁶

El mercado global se encuentra conformado por algunos participantes clave, incluyendo The Dow Chemical Company (EE. UU.), Saudi Basic Industries Corporation (Arabia Saudita), LyondellBasell Industries NV (Países Bajos), China Petroleum & Chemical Corporation (China), BASF (Alemania), Chevron Phillips Chemical Co (EE. UU.), Ineos Olefins & Polymers (EE. UU.), entre otros. La posibilidad de contar con fuentes de materia prima seguras y de bajo costo, como el *shale-gas* en EE. UU. y la producción de PE a partir de caña de azúcar en Brasil, ha revitalizado la industria en dichas regiones. Por esto, se espera que la demanda global de PE continúe experimentando un gran crecimiento debido, principalmente, al aumento en la demanda de bienes empaquetados con este material.²⁴

En la actualidad, China continúa presentando la mayor demanda global de LDPE, siendo también la producción de films y películas el mayor segmento de uso final. Pese a las expansiones previstas (con proyectos a base de carbón y metanol), que sumarían unos 12 millones de toneladas de PE, se espera que China siga presentando un déficit interno, por lo que seguirá aumentando las importaciones de LDPE. Por lo tanto, el comercio mundial en los próximos cinco años se verá afectado principalmente por el aumento de

exportaciones de América del Norte y el aumento de la autosuficiencia en China.²⁵ Por su parte, el Oriente Medio seguirá exportando grandes volúmenes en los próximos años. Dicha región presenta el precio del etano más competitivo a nivel mundial y es el principal exportador neto de PE, orientado especialmente a abastecer la demanda de China. Para el 2023 se espera una capacidad adicional de 5 millones de toneladas.²⁷

Entre 2018 y 2019, EE. UU. incrementó su capacidad productiva de PE. Esta expansión fue impulsada por el auge del *shale-gas*, que aumentó la disponibilidad de etano a bajo precio. Se prevé que durante los próximos cinco años se pongan en marcha ocho crackers de etileno, que alimentarán quince nuevas plantas de PE con una capacidad cercana a los 8 millones de toneladas. A su vez, la expansión mencionada fue impulsada por la previsión de un aumento de la demanda asiática. Sin embargo, los productores estadounidenses han visto un incentivo para enviar parte de su producción a América Latina, en ausencia de la gran demanda China esperada debido a los aranceles que impuso dicho país sobre las resinas. Esto ha provocado una volatilidad de los precios, que llevó a los compradores latinoamericanos a cambiar sus estrategias de inventario, ejerciendo una nueva presión sobre los precios de los productores regionales de Argentina, Brasil, Colombia y México. Se espera que la industria latinoamericana de PE siga siendo dirigida por los precios internacionales, principalmente afectados por el mercado estadounidense, que continuará siendo el punto de referencia para los productores regionales a la hora de determinar los precios. Sin embargo, últimamente, la disminución de los precios internacionales ha sido compensada por la depreciación de las monedas latinoamericanas frente al dólar estadounidense. Para los compradores de América Latina, la volatilidad de los precios y la devaluación de la moneda frente al dólar estadounidense hicieron bajar las compras, sobre todo a grandes volúmenes, ya que ven como única manera de protegerse de la volatilidad de los precios realizar ciclos de compra a corto plazo. A estos inconvenientes se les suman otras presiones socioambientales, como la disminución en la demanda por la preocupación pública por el impacto ambiental de los plásticos que terminan en el océano.²⁸

A pesar de todas las fluctuaciones, se espera que el tamaño del mercado del PE en América Latina sea testigo de un crecimiento estable durante 2019-2025. En la región, la capacidad instalada de resinas plásticas se concentra en Brasil con un 48 %, México

con un 29 %, Argentina con un 10 %, Colombia con un 8 % y Venezuela con un 5 %. Brasil y México son los principales países generadores de ingresos en el mercado de polietileno de América Latina debido al crecimiento de la industria de embalaje y centros de producción. En cuanto a la demanda, los mayores mercados son Brasil, Argentina y México, mientras que Colombia, Perú y Chile son los de mayor crecimiento. El consumo supera la producción en la región, por lo que se debe recurrir al abastecimiento importado.²⁹

El complejo de producción integrada de PE de Nanchital, en México, ha sido la inversión más importante de los últimos años. Braskem, de origen brasilero, es la mayor productora de materiales plásticos del continente americano, con plantas en EE. UU., México y Brasil, y la principal exportadora de polietileno a la Argentina. Su última inversión, junto a la empresa mexicana IEDESA, es la planta Etileno XXI, la cual inició la producción de etileno y polietileno en abril de 2016. Esta planta cuenta con una producción anual de 1.05 millones de toneladas de LDPE y de polietileno de alta densidad (HDPE). Hasta la puesta en marcha de este proyecto, Pemex era la única empresa productora de etileno en dicho país. No obstante, México continúa siendo deficitario en PE, siendo EE. UU. el principal origen de las importaciones.²⁹ En Colombia, Ecopetrol es el único productor de LDPE, y durante el 2016, luego de mejoras en sus unidades operativas, ha alcanzado el récord de 55 600 toneladas de producción durante ese año. Hasta el momento, no se han anunciado otros proyectos importantes de producción de etileno y PE en la región, generándose así la oportunidad de invertir en la producción propia de esta poliolefina, particularmente en países como Argentina, que posee una buena base industrial y la ventaja de poseer recursos de *shale-gas* que pueden revitalizar la industria petroquímica.²⁷

En 2015, la compañía Dow Chemical firmó un acuerdo con YPF para la producción de *shale-gas* en Vaca Muerta con una inversión de 500 millones de dólares, que se suman a los 350 millones de dólares ya invertidos para la perforación de más de 180 pozos y las obras de infraestructura asociadas. De esta forma, El Oregano se convertiría en el mayor campo de producción de gas no convencional del mundo fuera de América del Norte. En este marco, en 2016 uno de los temas centrales de la industria local fue el futuro del complejo petroquímico de Bahía Blanca en relación a este aumento de la materia prima

disponible. Según anuncios realizados por el CEO de la firma, se planifica una inversión de 450 millones de pesos argentinos para ampliar la capacidad productiva del complejo en Bahía Blanca, uno de los más importantes de América Latina. Esta decisión permitirá a Dow continuar abasteciendo al creciente mercado local de productos plásticos, así como también aumentar los niveles de exportación al Mercosur.³⁰

La inversión es parte de un ambicioso plan de expansión y mejoramiento de sus cuatro unidades productivas de polietileno ubicadas en Bahía Blanca, incluida la de LDPE, mediante la incorporación de nuevos equipos y tecnologías que mejorarán significativamente el rendimiento del complejo. Como resultado de esta inversión, Dow Argentina producirá localmente resinas que actualmente se importan. Adicionalmente a los aumentos de capacidad, la compañía incluirá mejoras tecnológicas, que permitirán continuar con un desempeño en materia ambiental y en seguridad que es equivalente a los más altos estándares de Europa y EE. UU. Se estima que, siempre y cuando la obtención de gas en Vaca Muerta continúe dando los resultados esperados, la duplicación del polo petroquímico local podrá ser realidad en 2023, incrementando de manera sustancial el perfil productivo de la ciudad.³⁰

Actualmente, existe una tendencia cada vez mayor por parte de las empresas productoras de poliolefinas hacia la utilización de herramientas computacionales que permitan el mejoramiento del proceso productivo, con la consiguiente disminución de los gastos y tiempo de producción. Es por ello que las compañías más grandes incluso poseen áreas propias de investigación y desarrollo. Por ejemplo, Dow Chemical posee un área dedicada al modelizado de procesos poliméricos, en la cual se desarrollan modelos de predicción de la arquitectura molecular de especies ramificadas. Otro ejemplo es Siemens Process Systems Enterprise (SPSE), compañía propietaria del software gPROMS, que ha utilizado esta plataforma de modelizado en diversos sistemas industriales. Esta empresa comercializa el software para ser utilizado por los compradores y también ofrece servicios de consultoría. Entre las aplicaciones industriales reportadas por SPSE, se menciona a una empresa petroquímica noruega que implementó un modelo detallado de la reacción de polimerización de PE usando balances de poblaciones. Este modelo permite ajustar constantes cinéticas a partir de datos de planta y calcular propiedades moleculares del producto, como la MWD.

Utilizando este modelo se optimizó la transición de grados en la producción de PE, pudiendo lograr hasta un 60 % de reducción de productos fuera de especificación.³¹ Cabe destacar que gPROMS es la plataforma que se empleó en el desarrollo de esta tesis.

Resulta evidente que, ante la continua demanda mundial del PE en todas sus variantes y la consecuente necesidad de los productores industriales de satisfacer una demanda cada vez más variada en cuanto a las características de uso final del producto, una herramienta computacional que permita predecir las condiciones moleculares y de uso final del polímero en función de las condiciones operativas es de suma utilidad. Dicha herramienta no solo permitiría ahorrar costos relacionados con las pruebas necesarias para obtener cada grado de polímero y los riesgos operacionales que conlleva la puesta en marcha y cambio de condiciones operativas, sino también el diseño de polímeros con estructuras moleculares a medida que satisfagan las necesidades de cada consumidor.

1.5. Producción de polietileno de baja densidad (LDPE) en reactores tubulares

El LDPE es un polímero *commodity* producido por la polimerización de etileno a alta presión por radicales libres. Existen principalmente dos procesos de producción de LDPE: en reactores autoclave agitados y en reactores tubulares. Ambos procesos gozan de popularidad dentro de la práctica industrial. Sin embargo, el reactor tubular ha ganado notable preferencia debido principalmente a su mayor capacidad de producción y menor costo, acompañado de una mayor conversión de etileno y mayor facilidad en la remoción de calor.²

Un reactor tubular de polimerización de etileno de alta presión típicamente consiste en una cañería metálica en forma de espiral que posee una alta relación longitud-diámetro. La longitud total de los tubos varía entre 500-1500 m, mientras que su diámetro interno no excede los 70-80 mm. Las condiciones de operación son rigurosas: el rango de presión utilizado se encuentra entre 1800-2800 bar y la temperatura entre 50 °C a la entrada y 335 °C en los puntos más calientes. La alimentación principal generalmente consiste en etileno monómero, uno o más agentes de transferencia de cadena, especies inertes y oxígeno o una mezcla de peróxidos como iniciador. Además, el reactor presenta

numerosas inyecciones laterales de monómero, iniciadores y/o agentes de transferencia, con el fin de controlar la velocidad de producción del polímero y sus propiedades moleculares. Las diversas corrientes de iniciador comúnmente contienen una mezcla de dos a cuatro iniciadores que presentan diferentes temperaturas de descomposición. Los agentes de transferencia de cadena, como propano, propileno o butano, entre otros, se utilizan para controlar el peso molecular del polímero y, de esta forma, sus propiedades de uso final.

Con respecto al control de temperatura en el reactor, este se encuentra dividido en varias zonas (precalentamiento, reacción y enfriamiento). En la zona de precalentamiento, la corriente de etileno alimentada es calentada (con vapor o agua) hasta la temperatura a la cual inicia la polimerización. Las zonas de reacción y de enfriamiento están configuradas en una cierta secuencia, de acuerdo con el diseño del reactor y con la especificación del producto final. Un reactor tubular comercial usualmente posee entre 2 y 6 zonas de reacción y entre 2 y 12 zonas de enfriamiento. Las zonas de reacción son en general más cortas y se encuentran posteriores a las inyecciones laterales de iniciador. La polimerización de etileno es altamente exotérmica; por ese motivo, el calor de reacción se debe eliminar parcialmente a través de las paredes del reactor por un fluido refrigerante (generalmente agua). La temperatura y los caudales de refrigerante se utilizan para controlar la velocidad de remoción de calor y, por lo tanto, los perfiles de temperatura dentro del reactor.³²

Las condiciones de operación pueden ajustarse para obtener polímeros con un amplio rango de propiedades moleculares y de composición. En general, se pueden producir un gran número de grados de LDPE utilizando un único reactor. La conversión por paso del monómero puede variar entre el 20-35 %, ³² mientras que la densidad del LDPE puede encontrarse entre 0.915-0.935 g/cm³.³³ Aún durante el periodo de producción de un dado grado de polímero, el reactor no suele presentar la típica operación en estado estacionario, sino un perfil dinámico variable. Esto se debe a que, durante la operación del reactor, la pared interior del tubo se va ensuciando con deposiciones del polímero. Este ensuciamiento de la zona de reacción se soluciona parcialmente con la utilización de una válvula de control ubicada cerca de la zona de salida del reactor. La apertura y

cierre de la válvula en forma periódica resulta en un aumento de la velocidad de la mezcla de reacción, la cual arrastra los depósitos de polímero.

1.6. Modelos matemáticos para la predicción de propiedades distribuidas y arquitecturas moleculares

Como resultado del constante incremento de la demanda de polietileno para su utilización en la manufactura de diversos productos, el sector productivo industrial enfrenta la necesidad de reducir los costos de producción, y al mismo tiempo, cumplir con políticas cada vez más estrictas en cuanto a los requerimientos de calidad de los polímeros obtenidos. Sin embargo, el control de calidad durante la manufactura de la mayoría de los polímeros resulta un asunto mucho más complejo que en la mayoría de los sistemas químicos convencionales.³⁴ Por lo tanto, un objetivo importante en los procesos de polimerización consiste en cuantificar los efectos del mecanismo cinético y las condiciones operativas sobre la calidad de los polímeros. Esto implica tener un conocimiento detallado de todas las propiedades moleculares del material, como por ejemplo la MWD, la LCBD, la SCBD, la distribución de composición de copolímeros (CCD), etc., en función de las condiciones de operación.

En los últimos años se han desarrollado varias herramientas teóricas para predecir las propiedades de uso final de polímeros en términos de las características moleculares antes mencionadas. Las teorías y modelos desarrollados en la literatura y su aplicación se discutirán en los próximos capítulos. Sin embargo, para poder predecir las propiedades reológicas y de uso final en función de las condiciones operativas o de diseño de los procesos de síntesis, como primer paso se debe conocer la influencia de estas últimas sobre las propiedades moleculares del polímero. Una vez obtenida esta información, la misma puede utilizarse en modelos reológicos que permiten su correlación con las propiedades de uso final en las que reside el interés industrial. En el presente capítulo se hará un breve resumen de los diversos enfoques matemáticos desarrollados en la literatura para predecir propiedades moleculares de polímeros en función de las condiciones operativas, poniendo especial hincapié en aquellos modelos aplicados a la producción de LDPE en reactores tubulares de alta presión.

La mayoría de los modelos de la literatura predicen valores promedio de las propiedades moleculares distribuidas, como los índices de ramificación, el \overline{M}_n y el \overline{M}_w , pero en muchos casos esto resulta insuficiente para describir adecuadamente las propiedades de uso final. Por este motivo, se requieren métodos que permitan el modelizado no solo de distribuciones unidimensionales como la MWD, sino también el modelizado en conjunto de distribuciones múltiples como la MWD-LCBD, la MWD-SCBD, la MWD-LCBD-SCBD y hasta de la arquitectura topológica de las cadenas poliméricas. Hasta el día de hoy, se han reportado en la literatura una gran cantidad de métodos de cálculo de distribuciones unidimensionales. En particular, la MWD es la más ampliamente estudiada. Sin embargo, el cálculo de distribuciones multidimensionales y de la topología resulta un área que aún se encuentra en desarrollo.

En general, los modelos matemáticos encontrados en la literatura se pueden dividir en dos grandes grupos: determinísticos y estocásticos. El primer enfoque involucra la derivación de los balances de masa de las especies poliméricas, los cuales describen la evolución de la concentración de las cadenas de radicales vivos y polímero muerto caracterizadas por un conjunto de propiedades distribuidas, junto con la posterior aplicación de algún método numérico para su resolución. Por otro lado, el enfoque estocástico utiliza algoritmos Monte Carlo (MC) capaces de establecer la posición exacta de todas las unidades monoméricas dentro de la cadena polimérica. De esta forma se logra un seguimiento de todos los cambios topológicos durante la polimerización. Estos modelos incluyen el uso de teorías probabilísticas para la reconstrucción del sistema de polimerización. Aunque los métodos estocásticos son capaces de predecir con un gran nivel de detalle la estructura molecular, usualmente requieren de grandes tiempos de cómputo y una amplia capacidad de almacenamiento de información. Estas desventajas se pueden acentuar notablemente cuando se trata de acoplar este tipo de modelos con otros modelos de predicción de propiedades reológicas o de uso final. Además, estos métodos pueden presentar ciertas dificultades en la determinación de concentraciones muy bajas de moléculas de alto peso molecular como las que se pueden encontrar en las colas de la MWD.³⁵ En este sentido, el uso del enfoque determinístico resulta una alternativa interesante.

Dentro de los métodos de modelado determinísticos, asumiendo que se conoce el mecanismo cinético de polimerización, se pueden derivar las ecuaciones de balance de energía, balance de cantidad de movimiento y las ecuaciones de balances de poblaciones (PBE). Estas últimas describen la evolución, en el tiempo y en la longitud espacial de un reactor, de la población de cadenas poliméricas caracterizadas por un conjunto de propiedades moleculares llamadas coordenadas internas (ej.: longitud de cadena y/o número de ramas). El número total de las PBE es infinito porque las coordenadas internas de las moléculas no se encuentran acotadas. Es por ello que varios métodos numéricos han sido propuestos en la literatura para reducir este sistema de ecuaciones diferenciales. Entre los más utilizados se encuentran: el método de colocación ortogonal global, el método de los momentos, el método de fraccionamiento numérico, el método de Galerkin, el método de grilla seccional (FPT) y el método de las funciones generadoras de probabilidad (pgf). Este último ha sido ampliamente estudiado por el grupo de investigación y utilizado durante el desarrollo de esta tesis. A continuación, se plantea una revisión bibliográfica en lo que se refiere a la aplicación de diversos métodos determinísticos, y en capítulos subsiguientes, se explicará en detalle la técnica determinística de las pgf aplicada en esta tesis.

El método de los momentos³⁶ fue uno de los primeros métodos determinísticos de modelado de propiedades moleculares desarrollados en la literatura y hoy en día se encuentra bien establecido y aceptado. Se basa en la representación estadística de las distribuciones de propiedades moleculares a través del uso de promedios de dichas distribuciones, expresados en términos de los momentos principales de las distribuciones. Siguiendo esta técnica, a partir de los balances de masa de las especies poliméricas se obtiene un sistema de ecuaciones finito para los momentos. Una de las mayores ventajas del método es que reduce significativamente el número de ecuaciones de las PBE, obteniéndose un conjunto de ecuaciones mucho menor y más manejable computacionalmente. De esta forma, se sacrifica una mayor información sobre las cadenas individuales, ya que el método solo es capaz de predecir propiedades promedio, por un menor tiempo de cómputo. Así, por ejemplo, se pueden obtener el \overline{M}_n y el \overline{M}_w en términos de los momentos principales de la distribución de longitud de cadena. Existen casos en que contar con información de las propiedades promedio

resulta suficiente. Por ejemplo, cuando la forma de la distribución es conocida, las propiedades promedio se pueden utilizar para reconstruir la distribución completa. Entre los primeros autores en utilizar este método se encuentran Bamford y col.³⁶, Tobita y col.³⁷, Soares y col.³⁸ y Baltsas y col.³⁹ en distintos sistemas de polimerización. Recientemente, Mastan y col.⁴⁰ presentaron un tutorial para la aplicación de este método a varios sistemas de polimerización junto con la explicación de problemas usualmente encontrados y ejemplos prácticos.

Por otra parte, el método de los momentos dobles⁴¹⁻⁴⁴ es una variante del método anterior capaz de proveer información adicional sobre la composición promedio en número y en peso de copolímeros o del grado de ramificación promedio en polímeros como el LDPE. Estos métodos representan el primer paso hacia la predicción de las propiedades de un polímero. Cabe aclarar que se pueden extender a momentos de mayor orden, por ejemplo, momentos triples a través de la discriminación de las moléculas por el contenido de unidades de monómero, ramificaciones largas y también ramificaciones cortas. Sin embargo, no siempre resulta adecuado para describir sistemas de polimerización complejos como el del LDPE, el cual puede requerir la aplicación de relaciones de clausura.

En relación a los métodos de fraccionamiento numérico, Pladis y col.⁴⁵ propusieron un nuevo método para el cálculo conjunto de las distribuciones MWD-LCBD en polimerizaciones radicalarias con alto grado de ramificación. Este método se basa en el fraccionamiento numérico de la población total del polímero en una serie de "clases", cada una de las cuales representa una población de cadenas de polímero con igual contenido de ramificaciones de cadena larga. La transición de las cadenas de una clase a otra puede tener lugar por medio de varios mecanismos incluyendo transferencia al polímero, escisión y reacciones de terminación. De esta forma, se derivan las PBE para cada "clase" de cadenas de polímero. Además, se incluyen los balances dinámicos de los momentos de las distribuciones de cadenas de polímeros vivos y muertas. De esta forma, se realizan simulaciones para un tanque agitado continuo (CSTR) y series de reactores autoclaves, analizando el efecto de parámetros de proceso como la temperatura, la concentración de agentes de transferencia y el tiempo de residencia en el reactor.

Un tratamiento similar realizan Wells y col.⁴⁶ quienes presentaron una herramienta de análisis que utiliza el esquema cinético gobernante para predecir propiedades del LDPE como la MWD. El modelo captura detalles sobre el mezclado en reactores autoclaves y los utiliza para poder predecir la aparición de hombros en la MWD. Dicho trabajo también utiliza un método de discretización relativamente simple que puede predecir la MWD completa en reactores autoclaves de LDPE, sin ninguna suposición previa acerca de la forma de la distribución. El mismo segrega las distribuciones tanto de cadenas poliméricas vivas como muertas en un gran número de segmentos igualmente espaciados. Luego se pueden definir las PBE para las concentraciones de cada segmento, asumiendo que las mismas varían en forma lineal con la longitud de cadena. El método finalmente resulta en un sistema de ecuaciones algebraicas no lineales. De esta forma, se analiza el efecto de diversas condiciones operativas, de la cinética y del mezclado imperfecto sobre la forma de la MWD en reactores autoclaves.

Iedema y col.⁴⁷ también propusieron una estrategia de este estilo para el modelizado simultáneo de la MWD y la distribución del grado de ramificación (DBD) de polímeros ramificados como el LDPE. Los autores plantearon que, debido a que el método de los momentos puede encontrar dificultades con las relaciones de clausura y, por otro lado, las simulaciones estocásticas, si bien son precisas, son computacionalmente demandantes, se requiere una estrategia intermedia. La misma se basa en el método de Galerkin, el cual ha sido implementado en el software comercial PREDICI. Este método, en principio, es capaz de obtener una solución sin ninguna suposición previa acerca de la forma de las distribuciones de propiedades. Por ese motivo los autores sostienen que este método resulta más apropiado para reacciones de polimerización con constantes de velocidad dependientes de la longitud de cadena (como la transferencia al polímero y escisión de cadena) que el método de los momentos, el cual requiere la aplicación de ecuaciones de clausura en estos casos. Debido a que el software utilizado permite manejar distribuciones unidimensionales, se ha utilizado ampliamente para la predicción de la MWD, donde la única propiedad distribuida es la longitud de cadena. Sin embargo, la descripción simultánea de la MWD y la DBD genera un problema bidimensional, con dos coordenadas distribuidas que son la longitud de cadena y el número de ramificaciones. Para evadir este problema, se aplicó una técnica de

reducción matemática al modelo original, que permite calcular grados de ramificación promedio para cada longitud de cadena, introduciendo la distribución de momentos de las ramificaciones. De esta forma, las PBE de las distribuciones mencionadas pueden ser resueltas en PREDICI. Una vez planteado este modelo, Iedema y col.⁴⁸ se enfocaron en analizar y describir correctamente la cinética de escisión de moléculas ramificadas. La escisión lineal incluida en la cinética del primer modelo planteado fue reemplazada por una escisión topológica. Además, se utilizaron algunas herramientas de la teoría de grafos como un método eficiente de almacenamiento de información, el cual contiene toda la información topológica de las moléculas individuales. El algoritmo sintetiza moléculas para cualquier combinación de longitud de cadena y número de ramificaciones. Este conocimiento detallado de la arquitectura de las ramificaciones permite encontrar la cinética de escisión topológica correcta. Posteriormente, se evaluó el efecto de los distintos modelos de escisión considerados (lineal o topológico) en la MWD de LDPE obtenido tanto en reactores CSTR⁴⁹ como en reactores tubulares.⁵⁰ Con el fin de comprender mejor la forma de la distribución de las ramificaciones para una dada longitud de cadena, Kim y col.⁵¹ extendieron el modelo desarrollado hasta ese momento agregando el cálculo del momento de orden dos de las ramificaciones. A partir de él pudieron inferir la dispersión de las ramificaciones como función de la longitud de cadena. Esto representó un paso adelante en el intento de obtener una solución del problema bidimensional mediante la utilización de momentos de mayor orden. Este trabajo se concentra en la simulación de propiedades de ramificación del LDPE en reactores CSTR y tubulares, comparando los resultados obtenidos en términos de perfiles de densidad de ramificaciones, números promedio de ramificaciones en número y en peso y dispersión de las ramificaciones en cada caso.

Basados en los conceptos de los modelos descritos anteriormente, Yaghini y col.⁵² construyeron un algoritmo similar al de Galerkin implementado en PREDICI, pero ahora utilizando el software MATLAB. El mismo tiene en cuenta las ramificaciones, como hasta el momento, mediante la utilización de los momentos de las distribuciones, también llamadas pseudodistribuciones. Este nuevo modelo permite un cálculo más preciso de la MWD, del número promedio de ramificaciones, de la densidad de ramificaciones como función de la longitud de cadena y el cálculo de la distribución de la longitud de

fragmentos entre ramificaciones (FLD). De este modo, se pudieron comparar por primera vez las propiedades moleculares del LDPE obtenidas a través de simulaciones estocásticas con las obtenidas usando otra técnica de modelizado determinística completamente distinta, aunque lo suficientemente precisa.

Otro enfoque que utiliza las PBE es el descrito por Krallis y col.⁵³ para seguir la evolución en el tiempo de las propiedades moleculares obtenidas en polimerizaciones radicalarias. La formulación del modelo se basa en la técnica del pivote fijo (FPT) desarrollada por Kumar y col.⁵⁴, la cual fue adaptada apropiadamente a dos dimensiones y denominada técnica del pivote 2D (2D FPT). El objetivo principal del modelo es calcular la distribución bivariable MWD-LCBD para polímeros altamente ramificados como, el acetato de polivinilo (PVA) y el LDPE. El método asume que la población total de moléculas de polímero puede ser asignada a puntos discretos seleccionados a los cuales llama "puntos grilla". A su vez, se derivan las PBE para la población de moléculas de radicales vivos y polímero muerto basadas en el mecanismo cinético de polimerización, las cuales se resuelven en cada punto específico de la grilla. De esta forma el sistema infinito de las PBE se reduce a un sistema de menor tamaño, capaz de describir la evolución en el tiempo de las cadenas de polímero. Este es el primer trabajo que utiliza este enfoque para calcular en forma conjunta las distribuciones MWD-LCBD tanto para moléculas vivas como muertas.

En general, los métodos numéricos mencionados anteriormente requieren herramientas matemáticas complejas y, a veces, se deben realizar una serie de suposiciones para poder simplificar las complejidades numéricas asociadas con la solución de las PBE. Como alternativa a su utilización se encuentran los métodos estocásticos⁵⁵. Las simulaciones estocásticas se basan en el principio general de que el desarrollo de las cadenas poliméricas se puede inferir siguiendo la evolución cinética de una muestra lo suficientemente grande de cadenas de polímero. Esto implica que, para una polimerización radicalaria homogénea, es posible desarrollar un algoritmo estocástico que simule la cinética de polimerización y calcule las propiedades distribuidas de las cadenas de polímero. El método estocástico MC se ha convertido en una alternativa bien establecida a los enfoques de modelización determinista comúnmente empleados para los sistemas de polimerización por radicales libres y

catalíticos.^{55, 56} Esto se debe principalmente a la simpleza de su aplicación ya que no hay necesidad de resolver numéricamente sistemas complejos de ecuaciones diferenciales o algebraicas, así como a su capacidad de proporcionar información analítica muy detallada con respecto a las características microestructurales de las cadenas de polímeros. Los métodos MC son algoritmos heurísticos que utilizan probabilidades para seleccionar un resultado posible entre varios eventos probables en un dado proceso. Son de utilidad en la ingeniería de reacciones poliméricas ya que pueden predecir la arquitectura molecular a un nivel de detalle que no puede ser fácilmente capturado por ninguna otra técnica de modelizado. El principio básico de los modelos de MC es bastante simple: la evolución de una gran población de cadenas de polímeros se sigue a través de una serie de procesos que involucran pasos de reacción elementales (es decir, propagación, ramificación, terminación, etc.), sobre la base del uso de números pseudo aleatorios y probabilidades. La posibilidad de que ocurra un paso cinético por sobre otro se selecciona a través de probabilidades calculadas a partir de parámetros macro y microscópicos.

Este enfoque se ha vuelto muy popular debido a su relativamente fácil aplicación y a la buena reproducción de los resultados en sistemas de polimerización. Si bien este método resulta más fácil de implementar que los métodos determinísticos, muchas veces requiere un mayor tiempo de cómputo, lo cual representa una desventaja para su uso en simulaciones de procesos industriales. Sin embargo, la aplicación de métodos estocásticos a sistemas de polimerización complejos ha sido facilitada por el continuo incremento en el poder de cómputo, lo que ha ido eliminado gradualmente la principal desventaja que presentaban. Una ventaja adicional de este tipo de métodos sobre los determinísticos es que pueden lidiar con problemas multidimensionales en forma simple y eficiente, haciendo de ellos herramientas computacionales ideales para el cálculo de propiedades distribuidas multidimensionales, como la MWD-LCBD y MWD-CCD.

Los modelos estocásticos publicados por diferentes autores para polimerizaciones radicalarias fueron ganando en complejidad con el paso del tiempo. Gillespie⁵⁷ propuso un método de simulación estocástico general para sistemas químicamente reactivos. En base a esta formulación, Lu y col.⁵⁸ desarrollaron algoritmos MC para la simulación

estocástica de la cinética de las polimerizaciones radicalarias. Durante la década de los ochenta se reportaron distribuciones de pesos moleculares y de ramas,^{59, 60} casi siempre limitadas a grados de polimerización promedio menores a quinientos. Esa limitación fue desapareciendo en trabajos publicados en la década siguiente.^{58, 61, 62}

Meimaroglou y col.⁶³ implementaron un algoritmo estocástico MC en conjunto con la ya desarrollada técnica determinística 2D FPT.⁵³ Por medio de ambos modelos calcularon la MWD de polímeros lineales hasta altos grados de conversión, y la distribución bivariable MWD-LCBD de polímeros altamente ramificados producidos por polimerización radicalaria en reactores batch. Para la implementación del método MC, los autores siguieron el desarrollo original de Gillespie⁵⁷ Así, consideraron una mezcla espacialmente homogénea de varias especies moleculares, la cual posee un dado volumen, en la que cada especie molecular distinta puede interactuar con cualquier otra por medio de cualquiera de las reacciones presentes en el mecanismo cinético. Durante la simulación, después a ciertos intervalos de tiempo las cadenas individuales de polímero (vivas o muertas) son seleccionadas de manera aleatoria para que reaccionen ya sea con moléculas de monómero u otras cadenas de polímero, de acuerdo a las velocidades de reacción definidas. Realizando una comparación de los métodos utilizados establecieron que, en general, la implementación de la técnica 2D FPT es compleja y requiere una selección cuidadosa del número de elementos discretos para una correcta reconstrucción de la MWD. La implementación del método MC resulta más simple, pero requiere mayores tiempos computacionales especialmente para polímeros altamente ramificados a alta conversión de monómero.

En base al algoritmo MC planteado por estos autores, se desarrolló posteriormente una nueva versión, a la que nombraron algoritmo cinético-topológico.³⁵ A través del mismo es posible calcular una amplia variedad de propiedades topológicas de moléculas altamente ramificadas, como las distribuciones de antigüedad y prioridad, la distribución de densidad de ramificaciones largas (LCB/1000C(m)), la distribución de longitudes de ramificación promedio (BLD), las distribuciones conjuntas MWD-LCBD, MWD-SCBD y LCBD-SCBD, así como la distribución bivariable de orden de ramificación-peso molecular de ramificación (BOD-BMWD), basándose solo en el conocimiento del mecanismo cinético y las constantes cinéticas de polimerización. Dicho modelo es

aplicable a una amplia gama de sistemas de polimerización. Sin embargo, para demostrar las capacidades predictivas, se consideró el caso de la polimerización radicalaria de etileno en reactores tubulares de alta presión. El método MC presenta un abordaje integral, donde un elemento de volumen diferencial con todas las especies reactivas y las moléculas vivas y muertas del polímero se asume en movimiento a lo largo de la longitud del reactor. Este volumen de reacción diferencial se utiliza para capturar todas las variaciones espaciales de temperatura, presión, concentración y la variación del conjunto de cadenas del polímero a lo largo del reactor, obteniendo de esta forma la variación espacial de las propiedades moleculares del LDPE. Los modelos utilizados se resuelven en forma secuencial: en primera instancia de la solución del modelo del reactor tubular se obtienen los perfiles de temperatura, y las concentraciones de monómero, iniciador y agente de transferencia a lo largo del reactor. Estos datos se alimentan de manera subsecuente al modelo cinético-topológico MC para calcular las propiedades distribuidas del LDPE y, posteriormente, algunas propiedades reológicas de interés.

Tomando el promedio de varias simulaciones, se logra predecir correctamente las propiedades moleculares anteriormente mencionadas del LDPE a la salida del reactor. Una de las desventajas encontradas por dichos autores recae en el hecho de que resulta bastante difícil representar correctamente a las moléculas más largas (con peso molecular mayor a 10^6 g/mol) debido a sus concentraciones extremadamente bajas. En general, no más de dos moléculas de tan alto peso molecular suelen encontrarse presentes en la población de moléculas considerada. Sin embargo, se ha probado que son este tipo de cadenas de alto peso molecular las que tienen mayor impacto en algunas propiedades de uso final. En base a la topología de las cadenas calculadas se pueden reconstruir fácilmente configuraciones espaciales en 3D de las moléculas usando simulaciones moleculares del tipo "camino al azar". Con esta información se pueden determinar un número importante de propiedades asociadas al volumen ocupado por una cadena de polímero, como el \bar{S}_0^2 y el índice de ramificación (g). Los valores obtenidos se comparan con mediciones experimentales probando que este algoritmo es capaz de proveer una conexión valiosa entre la arquitectura/topología molecular de las cadenas y el comportamiento reológico del LDPE. En una publicación

posterior, Meimaroglou y col.⁶⁴ utilizaron este algoritmo cinético-topológico MC para calcular la topología y las propiedades reológicas de las cadenas de polímero formadas en diferentes zonas del mismo reactor. De esta forma, se estudian los efectos de los perfiles de temperatura y las concentraciones de agente de transferencia de cadena en las propiedades moleculares distribuidas y reológicas del polímero.

Otro algoritmo cinético-topológico fue presentado recientemente por Taheri y col.⁶⁵ En dicho trabajo se desarrolla un nuevo algoritmo estocástico combinado para la predicción exacta de la arquitectura completa de cadenas poliméricas ramificadas, teniendo en cuenta la posibilidad de existencia de ramas sobre ramas. Se utilizó un sistema de numeración que es capaz de registrar en matrices de información la posición exacta de todas las unidades monoméricas de una cadena polimérica, capturando así todos los cambios topológicos durante el proceso de polimerización. El algoritmo propuesto incluye todas las reacciones de la polimerización radicalaria de LDPE en un reactor tubular de alta presión. Las ramas sobre ramas fueron identificadas en términos del número, longitud y posición de cada una de ellas. Este enfoque representa una de las descripciones más completas en cuanto a la topología molecular del LDPE obtenida en reactores tubulares.

Esta estrategia de modelado se utilizó para evaluar los cambios en la microestructura del LDPE para varios casos de condiciones operativas,⁶⁶ incluyendo variaciones en el tipo, concentración y posición de alimentación del agente de transferencia de cadena, cambios en la posición de la alimentación de iniciador, perfil de temperatura y tiempo de residencia. La memoria computacional mostró ser un factor limitante en el número de cadenas que pueden ser simuladas. Para obtener resultados confiables sobre el valor promedio de las propiedades distribuidas con respecto a valores experimentales, los autores indican que se debe tener en cuenta la mayor cantidad posible de moléculas. Sin embargo, el tiempo de cálculo de una muestra grande de cadenas (hasta 600 000) puede llegar a tomar semanas. Basados en los resultados de las simulaciones MC, se formuló un nuevo modelo más simple para la predicción de la microestructura del LDPE. Los autores encontraron correlaciones entre la conversión de monómero y el contenido de ramificaciones promedio para distintas condiciones del proceso. Propusieron, de esta

forma, una metodología rápida y simple para la determinación de la microestructura de distintos grados de LDPE producido en un reactor tubular.

Adicionalmente, existen en la literatura una serie de trabajos que desarrollan modelos híbridos como una combinación de modelos determinísticos y estocásticos, con el fin de reducir las principales desventajas que presenta cada enfoque. Neuhaus y col.⁶⁷ presentaron un modelo híbrido motivado por el hecho de que las simulaciones determinísticas se vuelven altamente complejas cuando se requiere el cálculo de más de una propiedad distribuida. Como los modelos reológicos requieren información de varias propiedades simultáneas, resulta importante abordar este problema. Aunque los modelos MC pueden obtener de forma eficiente varias propiedades distribuidas simultáneamente, aún se buscan alternativas cuya demanda computacional sea menor. En dicho artículo, la parte determinística resuelve los balances de energía y determina las frecuencias de todos los eventos, incluyendo las velocidades de reacción, las concentraciones y los momentos. La simulación estocástica utiliza esta información ofreciendo detalles sobre la microestructura de cada molécula. La topología calculada se utiliza para conocer la estructura 3D de cada molécula. El modelo híbrido se aplicó a la polimerización de etileno iniciada por peróxidos a alta presión en reactores tubulares y en reactores autoclave continuos.

Análogamente, Eckes y col.⁶⁸ desarrollaron un enfoque híbrido determinístico-estocástico que permite una buena descripción de la microestructura típica de los polímeros producidos en reactores autoclaves multizona. Este enfoque híbrido permite utilizar información de cálculos determinísticos, resultando menos demandante computacionalmente. El modelo determinístico fue desarrollado en PREDICI, donde se calcula la MWD para un dado tipo de reactor basándose en el conjunto de reacciones planteado. La cinética que presentan, además de incluir los pasos cinéticos básicos, tiene en cuenta la propagación de dobles enlaces terminales, así como la degradación mecánica de las moléculas de polímero debida a la tensión de corte ejercida en el reactor.

Aunque el LDPE es conocido por contener un gran número de ramificaciones largas, usualmente no hay disponible información experimental detallada sobre su arquitectura molecular. Debido a la complejidad de la arquitectura de las ramificaciones de cadena

larga, y a la distribución aleatoria de las longitudes y ubicación de estas ramificaciones en una cadena de polímero, resulta difícil predecir la relación entre las LCB y el comportamiento reológico del LDPE. Es por ello que resulta fundamental, en una primera instancia, ampliar el conocimiento sobre la arquitectura de las cadenas poliméricas, para luego poder cuantificar su efecto en el comportamiento reológico. Como se ha visto hasta el momento, el mayor avance en cuanto a la predicción de la arquitectura molecular de LDPE producido en reactores tubulares se ha logrado mediante la utilización de métodos de modelado estocásticos. No se ha reportado ningún modelo determinístico que sea capaz de predecir las distribuciones completas MWD-LCBD y MWD-SCBD. En el siguiente capítulo, se describe la técnica determinística de las pgf 2D utilizada en la presente tesis para predecir dichas distribuciones.

1.7. Objetivos

El objetivo general de esta tesis fue profundizar el estado de avance en el área de modelado matemático de un sistema de polimerización de interés industrial, como es la producción de LDPE en reactores tubulares. El proceso de polimerización de etileno a alta presión en reactores tubulares es una tecnología antigua, pero que continúa siendo una de las más utilizadas a nivel industrial junto con la polimerización en reactores autoclave. Esta tecnología permite producir LDPE con características moleculares que no han podido ser producidas en otro tipo de reactores. Su importancia a nivel industrial ha fomentado su estudio teórico a lo largo de los años. Sin embargo, aún no se tiene una total comprensión de la relación entre las características del reactor y sus condiciones de operación y las propiedades moleculares, reológicas y de uso final del polímero obtenido. El principal objetivo de esta tesis fue desarrollar un modelo matemático integrado capaz de predecir propiedades moleculares de diversos grados de LDPE, que luego pudieran utilizarse como dato de entrada para el cálculo de propiedades reológicas y de uso final relevantes desde el punto de vista industrial.

El modelo desarrollado es una extensión de modelos previos del reactor tubular de alta presión desarrollados por el grupo de investigación.^{69, 70} En base a dichos modelos preexistentes, que predicen la MWD y propiedades promedio del polímero, se ampliaron las capacidades predictivas para el cálculo de propiedades relacionadas con

las ramificaciones. El modelo extendido ahora es capaz de predecir la distribución unidimensional MWD junto con las distribuciones bivariadas MWD-LCBD y MWD-SCBD, la distribución del índice de ramificación ($g(m)$, donde m es la longitud de cadena) y la distribución de la densidad de ramificación ($LCB/1000C(m)$, donde m es la longitud de cadena), así como propiedades moleculares promedio como \overline{M}_w , \overline{M}_n , $LCB/1000C$, el número de ramas cortas cada 1000 átomos de carbono ($SCB/1000C$) y la conversión, como función de la distancia axial del reactor. Las distribuciones bivariadas se predicen utilizando la técnica de las funciones generadoras de probabilidad bidimensionales (pgf 2D), una técnica determinística ampliamente estudiada por el grupo de investigación, la cual se explicará con detalle en el capítulo siguiente. Como se pudo ver en las secciones anteriores, se han desarrollado varios enfoques determinísticos que intentan modelar las diversas formas de polimerización de etileno. Sin embargo, hasta el momento, no se tiene conocimiento de modelos matemáticos determinísticos capaces de predecir la distribución completa de las ramificaciones largas del LDPE producido en reactores tubulares de alta presión.

Adicionalmente, se incorporó al modelo determinístico del reactor tubular la predicción de propiedades reológicas del polímero. Para lograr este objetivo inicialmente fue necesario realizar un relevamiento detallado de las teorías reológicas desarrolladas para la descripción del flujo en fundido de materiales poliméricos. En la literatura existen diversos modelos reológicos derivados de las teorías planteadas que buscan predecir propiedades reológicas de interés. Estos modelos pueden diferir en el enfoque que utilizan y en la información sobre la estructura molecular que requieren como dato de entrada. Por ejemplo, para la predicción de propiedades reológicas de polímeros lineales generalmente solo se necesita información de la MWD, mientras que, en el caso de los polímeros ramificados, en la mayoría de los casos es necesario contar con información detallada de la arquitectura de las ramificaciones. Es por ello que fue necesario identificar cuáles modelos reológicos disponibles en la literatura eran capaces de realizar predicciones reológicas utilizando la información molecular brindada por el modelo determinístico previamente desarrollado.

En este sentido, se implementaron dos modelos reológicos distintos, uno empírico, y otro basado en teorías moleculares ampliamente estudiadas. Ambos modelos se

utilizaron para predecir el comportamiento reológico del LDPE mediante el cálculo de la curva de $\eta(\dot{\gamma})$. De esta forma, se pudo determinar que el modelo empírico era capaz de reproducir de forma más exacta las curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ de distintos grados de LDPE. Finalmente, dichas predicciones reológicas se utilizaron como dato de entrada a un modelo matemático para el cálculo de uno de los parámetros más utilizados a nivel industrial, el MI. Los resultados fueron validados con datos experimentales de varias muestras de LDPE producidos en una planta industrial de polimerización de etileno a alta presión en un reactor tubular.

En última instancia, el modelo completo, determinístico y reológico, del reactor tubular se aplicó a estudios de impacto de la variación de ciertas condiciones operativas sobre las propiedades moleculares y reológicas de varias muestras de LDPE.

El modelo desarrollado resulta de utilidad tanto para el diseño del proceso de producción de LDPE en reactores tubulares de alta presión como para la búsqueda de condiciones operativas que lleven a la obtención de productos con determinadas características de uso final. Se espera, de esta forma, generar tecnologías que permitan mejorar la calidad de los productos y optimizar la operación de este proceso.

Capítulo 2

-
- Contenido**
- 2.1. Modelos matemáticos del reactor tubular de polimerización de etileno a alta presión desarrollados por el grupo de investigación

 - 2.2. Modelizado del proceso de polimerización de etileno en reactores tubulares de alta presión

 - 2.3. Descripción y aplicación del método de las funciones generadoras de probabilidad a la transformación de los balances de masa

 - 2.4. Modelizado de la distribución MWD univariable completa

2.1. Modelos matemáticos del reactor tubular de polimerización de etileno a alta presión desarrollados por el grupo de investigación

El grupo de polímeros en PLAPIQUI posee una gran experiencia en relación al modelado del sistema de polimerización de etileno a alta presión. Primeramente Brandolin y col.⁶⁹ desarrollaron un modelo matemático riguroso de este sistema en el cual el tratamiento del conjunto infinito de ecuaciones de los balances de masa se realizó mediante el método de los momentos dobles, con el fin de poder calcular los pesos moleculares promedio \overline{M}_n , \overline{M}_w y \overline{M}_z y los índices de ramificación promedio de las especies de polímero y radical. Allí se incluyó hasta el momento de orden 3 en los balances para poder calcular los pesos moleculares promedio. El momento de orden 4 para la concentración del polímero también surge en el conjunto de ecuaciones resultantes, por lo que fue estimado a partir de los de menor orden suponiendo que la MWD posee una forma log-normal. La MWD completa se calculó asumiendo la forma de una distribución log-normal. Los parámetros de la expresión correspondiente se ajustaron para minimizar la diferencia entre los momentos calculados con esta distribución log-normal y los calculados a partir de los balances de momentos. Este modelo del reactor tubular se utilizó posteriormente para representar diferentes configuraciones y condiciones de operación con el fin de encontrar políticas de operación óptimas para este tipo de reactor.⁷¹ Se estudió la influencia de la ubicación de la alimentación de monómero y de iniciador y sus correspondientes caudales en las propiedades moleculares, la productividad del reactor y la calidad del producto.⁷²

Lacunza y col.⁷³ revisaron y reevaluaron varios aspectos del modelo de Brandolin y col.⁶⁹, tales como las reacciones incluidas en el mecanismo cinético, los cálculos de las temperaturas y presiones en la camisa refrigerante, los patrones de flujo y los pulsos periódicos de presión. Estas mejoras fueron incorporadas a un modelo matemático reducido⁷⁰ que se utilizó para el ajuste de parámetros en reactores tubulares industriales de polimerización de etileno, permitiendo realizar ajustes periódicos o actualización de parámetros de forma simple y más rápida, sin reducir el nivel de detalle ni de precisión del modelo original. Se determinó que era posible asumir temperatura y presión constantes en cada zona de la camisa del reactor y que la eliminación de las reacciones de transferencia al monómero y la propagación del doble enlace terminal no

afectan significativamente los resultados obtenidos. Además, se analizó la posibilidad de tratar las mezclas de iniciadores y de agentes de transferencia de cadena como formadas cada una por un único componente ficticio, respectivamente, para el cual se obtienen los parámetros cinéticos a través de regresiones no lineales.

Posteriormente, el grupo de trabajo profundizó el desarrollo de un método determinístico para calcular distribuciones univariadas y bivariadas de propiedades poliméricas. El mismo se basa en la transformación de las PBE utilizando las pgf. De esta forma, el sistema de ecuaciones infinito formado por las PBE se reduce a un sistema finito, el cual es función de una nueva variable dependiente, la transformada pgf de la distribución que se desea encontrar. Las pgf obtenidas por la resolución del sistema de ecuaciones son invertidas numéricamente, recuperando de esta forma la distribución deseada. Una de las ventajas de este método es que no requiere un conocimiento previo de la forma de la distribución que se desea calcular. Además, los pasos matemáticos desarrollados son aplicables a cualquier sistema de polimerización.⁷⁴

Inicialmente se trabajó en el desarrollo de esta técnica determinística para la obtención de distribuciones univariadas como la MWD. El proceso de transformación de las PBE puede resultar laborioso. Sin embargo, aprovechando la propiedad de que los balances de las pgf pueden construirse transformando los términos de las PBE uno por uno, Asteasuain y col.⁷⁵ crearon una tabla donde detallan las transformadas de los términos más comunes que aparecen en las PBE de distintos sistemas de polimerización. De esta forma, es posible transformar los balances de masa de forma más rápida y directa. Adicionalmente, el mencionado trabajo incluye tres ejemplos de aplicación (polimerización viviente, polimerización por adición y polimerización radicalaria lineal) para ilustrar de forma más detallada el proceso de transformación.

Brandolin y col.⁷⁶ extendieron el procedimiento de la transformación de las PBE de distribuciones univariadas a bivariadas. Allí realizaron una compilación de los pasos cinéticos que comúnmente aparecen en los sistemas de polimerización y los correspondientes términos de las PBE con dos coordenadas internas. Se describe el procedimiento general para obtener la transformación de cada uno de los términos de las PBE bivariadas y se resume en una tabla la versión transformada de cada uno de

estos términos, haciendo que la transformación de los balances sea más rápida por la aplicación directa de los resultados.

En el segundo paso de la aplicación del método, se debe realizar la inversión de las transformadas pgf. Puesto que los balances transformados se resuelven numéricamente, no se dispone de las pgf analíticas sino de un conjunto finito de valores de las mismas. Por lo tanto, su inversión debe realizarse en forma numérica. Este tema se ha estudiado en profundidad en el grupo de trabajo. Primeramente, se desarrollaron métodos de inversión numérica para la recuperación de distribuciones univariadas.⁷⁷ Se adaptaron a los sistemas poliméricos métodos de inversión diseñados originalmente para transformadas de Laplace, entre ellos los métodos de Gaver, Stehfest, Papoulis, de Hoog y Garbow.^{77, 78} En general, los resultados muestran un grado de exactitud similar para todos los métodos de inversión, cada uno de los cuales presenta ventajas y desventajas particulares en lo que se refiere al costo computacional, número de parámetros arbitrarios necesarios o zonas de la distribución donde resultan más o menos precisos. También se trabajó con el método IFG, diseñado especialmente para la inversión de las pgf.⁷⁴

En relación a las distribuciones bivariadas, Asteasuain y col.⁷⁹ desarrollaron un procedimiento de doble inversión para recuperar las distribuciones deseadas a partir de las pgf bivariadas. El método consta de dos etapas: en el primer paso, se realiza la inversión con respecto a una de las dimensiones de la pgf, tratando a la otra como constante; en el segundo, la pgf parcialmente invertida en el paso anterior se invierte con respecto a la dimensión restante. Así, en cada uno de los pasos se realizan inversiones de pgf univariada, con lo cual es posible utilizar los métodos de inversión desarrollados previamente. En una primera instancia se aplicaron los métodos de Stehfest y Papoulis de inversión de pgf univariadas.⁷⁹ La validación de esta técnica se llevó a cabo comparando las funciones recuperadas del dominio transformado con funciones construidas de combinar las MWD experimentales de homo-polímeros disponibles. La exactitud obtenida por ambos métodos de inversión fue satisfactoria, aunque el método de Papoulis mostró menor sensibilidad a los errores de redondeo y mayor exactitud. Cabe aclarar que ambos métodos resultan simples y fáciles de implementar.

Un análisis posterior⁸⁰ de los métodos de inversión aplicados a distribuciones bidimensionales, mostró que los mismos presentaban algunos problemas numéricos con distribuciones en las cuales las dimensiones independientes tenían rangos de valores muy distintos. Por ejemplo, en el caso de las distribuciones MWD-SCBD y MWD-LCBD, la dimensión del peso molecular típicamente varía entre 1 y 10^5 o más, mientras que el número de ramas, entre 1 y 100. Es por ello que se desarrollaron dos nuevos métodos, el método de IFG 2D y el método de Papoulis-IFG 2D, en los cuales se consideran a las pgf como variables complejas. Estos métodos logran superar las limitaciones antes mencionadas y muestran una mayor precisión en la predicción de las distribuciones recuperadas volviéndolos adecuados para su aplicación a cualquier tipo de distribución bivariable.

La técnica de las pgf fue aplicada en numerosos trabajos de grupo de investigación referidos al sistema de polimerización de etileno a alta presión en reactores tubulares y a la modificación de polietilenos lineales de alta densidad, para su modelado y optimización. Asteasuain y col.⁸¹ presentaron un modelo matemático capaz de describir la MWD completa del PE durante su modificación reactiva con peróxidos, como una herramienta práctica para la predicción de esta propiedad. Con respecto a la optimización de reactores de polimerización de etileno, Asteasuain y col.⁸² presentaron un modelo en estado estacionario capaz de predecir la MWD utilizando la técnica de las pgf. El modelo se utilizó para determinar las condiciones óptimas de diseño y operación necesarias para producir un polímero con una dada MWD. En dicho trabajo se presentaron dos aplicaciones: la primera involucra maximizar la conversión para obtener una MWD “a medida”, mientras que la segunda consiste en encontrar las condiciones de operación y diseño (en relación a la ubicación de las alimentaciones de monómero e iniciador) necesarias para producir un polímero con una MWD bimodal. El modelo calcula la MWD completa como función de la distancia axial, basándose en el modelo riguroso previo desarrollado por Brandolin y col.⁶⁹ pero ampliándolo mediante el uso del método de las pgf.^{74,77} El modelo más reciente, implementado en gPROMS, da como resultado conversión, perfiles de temperatura y las concentraciones de las especies reactivas. La aplicación de la técnica de las pgf a los balances de masa del

sistema reactivo hace posible calcular la MWD completa, sin realizar ninguna suposición previa acerca de la forma de la distribución.

Posteriormente, Asteasuain y col.⁸³ incorporaron al modelo desarrollado en gPROMS⁸² cálculos detallados de propiedades físicas y de transporte como la densidad de la mezcla de reacción, el coeficiente global de transferencia de calor y la viscosidad, siguiendo el enfoque aplicado en el modelo riguroso de Brandolin y col.⁶⁹ Además, se incorporó la predicción del número promedio de cadenas cortas y largas, así como el contenido de grupos vinilo y vinilidenos. Los primeros casos de estudio analizados consisten en maximizar la conversión, al mismo tiempo que se mantiene una dada MWD e índices de ramificación similares a los de un caso base. Cuando solo se forzó a mantener la misma MWD del caso base, se registraron aumentos en la conversión, logrando una correcta MWD, pero notables diferencias en las ramificaciones de cadena corta y larga con respecto al caso base. Luego, cuando se intentaron reproducir todas las características del caso base, la conversión máxima disminuyó, aunque el incremento, respecto del valor del caso base, siguió siendo importante. Otro caso analizado consistió en encontrar las condiciones operativas óptimas para sintetizar un polímero con una MWD bimodal.

Asteasuain y col.⁸⁴ desarrollaron también un modelo dinámico del reactor tubular, manteniendo la rigurosidad de los modelos en estado estacionario. Esto significa el cálculo de la MWD completa, los índices de ramificación promedio, la conversión de monómero y los pesos moleculares promedio como función del tiempo y la longitud del reactor. Nuevamente la técnica de la pgf fue utilizada para predecir la MWD.

En la presente tesis se buscó contribuir a esta detallada descripción y análisis de la producción de LDPE en reactores tubulares de alta presión, mediante la aplicación de la técnica de las pgf 2D, con el fin de obtener las distribuciones bivariantes MWD-LCBD y MWD-SCBD. Hasta el momento, solo se habían analizado propiedades promedio relacionadas con el contenido de ramificaciones, como por ejemplo LCB/1000C y SCB/1000C, pero no había sido posible predecir las distribuciones bivariantes completas. En función del avance y consolidación de la técnica de modelado desarrollada por el grupo de investigación, no solo ha sido posible predecir dichas distribuciones sino también evaluar el efecto de las condiciones de operación sobre las mismas, utilizándolas, posteriormente, como dato de entrada para el cálculo de propiedades

reológicas y de uso final de este polímero. A continuación, se hará una descripción del modelo matemático del reactor tubular de alta presión utilizado, junto la aplicación de la técnica de modelizado de las pgf 2D.

2.2. Modelizado del proceso de polimerización de etileno en reactores tubulares de alta presión

El modelo matemático considera una configuración realista de un reactor tubular industrial, el cual se esquematiza en la Figura 1. El mismo cuenta con una alimentación principal compuesta por monómero, iniciadores, agente de transferencia de cadena y especies inertes. Adicionalmente, incluye dos alimentaciones laterales por donde se inyectan iniciadores, con la posibilidad de inyectar también monómero y agente de transferencia de cadena. Las dos alimentaciones laterales de iniciador generan sendas zonas de reacción. Además, el reactor cuenta con ocho zonas de calentamiento/enfriamiento según los requisitos operativos. En particular, la primera de estas ocho zonas es de calentamiento, en la cual se lleva la temperatura a un valor adecuado para la primera inyección de iniciadores que desencadena la polimerización. En el resto de las ocho zonas, se realiza una remoción del calor de reacción a través de un fluido refrigerante, el cual, en general, es agua.

Las características fundamentales del modelo matemático del proceso de polimerización de etileno en un reactor tubular de alta presión fueron tomadas de trabajos previos realizados por el grupo de investigación.^{70, 82, 83} Tanto las correlaciones para el cálculo de propiedades físicas y de transporte⁷³ como las constantes cinéticas^{69, 70} se determinaron en trabajos anteriores mediante el ajuste de las predicciones a datos experimentales. Varias de las hipótesis planteadas en trabajos anteriores fueron mantenidas, por ejemplo: flujo pistón, mezcla de reacción con una única fase supercrítica, variación de las propiedades físicas y de transporte a lo largo de la distancia axial, fluido newtoniano, temperaturas de camisa constantes, y mezclas de peróxidos y agentes de transferencia de cadena, tratadas, cada una de ellas, como formadas por un único componente ficticio.^{69, 70, 82} En trabajos anteriores,⁷⁰ se demostró que esta última simplificación no afectaba los resultados obtenidos. El mismo agente de transferencia ficticio (S) se utiliza en todas las alimentaciones, mientras que dos peróxidos ficticios (I_1

e l_2) son usados en la primera y segunda alimentación lateral, respectivamente. En dicho trabajo, además, se validó la utilización de una temperatura constante para el fluido que circula en cada sección de camisa refrigerante/calefactora del reactor. Adicionalmente, se consideró que la solución a lo largo del reactor de comporta de forma newtoniana.

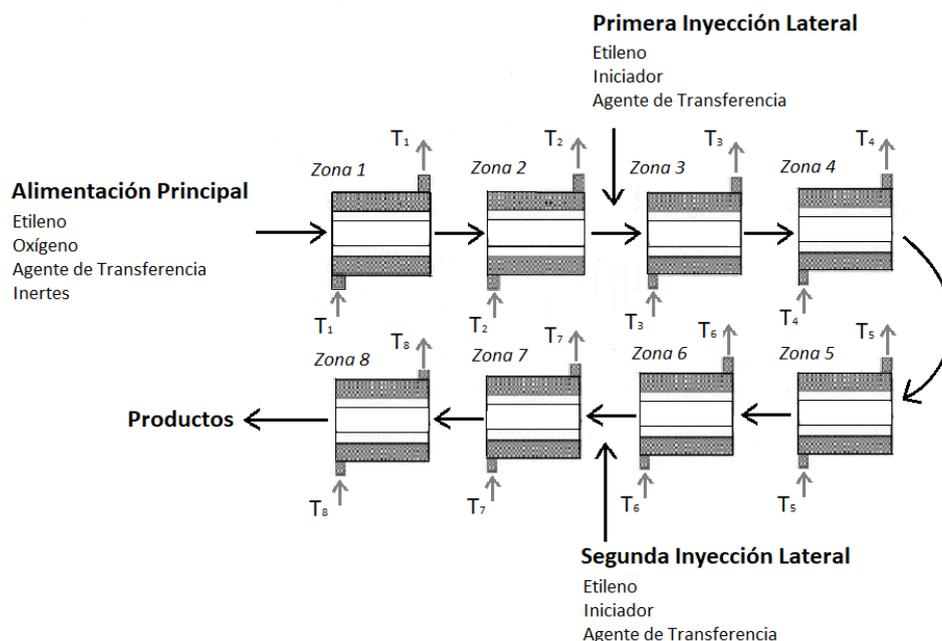


Figura 1. Representación simplificada del reactor tubular, el cual incluye una alimentación principal, dos alimentaciones laterales y ocho zonas de calentamiento/enfriamiento. La temperatura de camisa de cada zona, T_j con $j=1\dots 8$ se considera constante.

En la presente tesis, se utilizaron paralelamente dos conjuntos de ecuaciones para la predicción de las distribuciones bivariadas MWD-LCDB y MWD-SCBD, respectivamente. Cada conjunto de ecuaciones corresponde al mismo mecanismo cinético, pero con diferentes coordenadas internas que representan a las moléculas. Dependiendo del conjunto de ecuaciones con el que se esté trabajando, la primera coordenada interna representa las ramas cortas o las ramas largas, mientras que, en ambos conjuntos de ecuaciones, la segunda coordenada interna representa la longitud de cadena de la macromolécula. Entonces, $R_{n,m}$ y $P_{n,m}$ representan, respectivamente, radicales vivos y cadenas de polímero muerto con $n-1$ ramas largas (se resta el 1 porque n tiene en cuenta tanto la cadena principal como las ramas largas) y longitud de cadena m . Por otro lado,

$R_{h,m}$ y $P_{h,m}$ representan los radicales vivos y moléculas de polímero muerto con h ramas cortas y longitud de cadena m .

La Tabla 1 muestra el mecanismo cinético en términos de las especies conceptuales descritas anteriormente. La segunda y tercera columna corresponden a los mecanismos de las ramas largas y cortas, respectivamente. La transferencia de cadena al polímero muerto (ecuación (9) y (22)) es responsable de la formación de ramas largas, mientras que las reacciones de *backbiting* (ecuación (11) y (24)) son responsables de la formación de las ramas cortas. Las reacciones de iniciación con peróxido (I_k), monómero (M) y oxígeno (O_2) (ecuaciones (1), (14), (2), (15), (3) y (16)) generan radicales lineales con longitud de cadena 0,1 o 2. Las reacciones de propagación (ecuaciones (5) y (18)), adicionan un monómero al radical vivo de una macromolécula. Dichos macroradicales, pueden ser desactivados de varias maneras como, por ejemplo, reaccionando con oxígeno (ecuaciones (4) y (17)), por degradación térmica (ecuaciones (7) y (20)) o por terminación por combinación (ecuaciones (6) y (19)). Las transferencias de cadena al monómero (ecuación (8) y (21)) y al agente de transferencia de cadena (S) (ecuaciones (10) y (23)) producen moléculas con bajo peso molecular. Además, se incorpora de forma simplificada el mecanismo de escisión- β a través de las ecuaciones (12), (25), (13) y (26).

Tabla 1. Mecanismo cinético para la predicción de ramificaciones largas y cortas.

Paso cinético	Mecanismo cinético ramas largas	Mecanismo cinético ramas cortas
Iniciación del peróxido	$I_k \xrightarrow{f_k k_k} 2R_{1,0} \quad k = 1, 2$ (1)	$I_k \xrightarrow{f_k k_k} 2R_{0,0} \quad k = 1, 2$ (14)
Iniciación térmica del monómero	$3M \xrightarrow{k_m} R_{1,1} + R_{1,2}$ (2)	$3M \xrightarrow{k_m} R_{0,1} + R_{0,2}$ (15)
Iniciación con oxígeno	$O_2 + M \xrightarrow{k_o} R_{1,1}$ (3)	$O_2 + M \xrightarrow{k_o} R_{0,1}$ (16)
Generación de inerte	$O_2 + R_{n,m} \xrightarrow{f_o k_o} X$ (4)	$O_2 + R_{h,m} \xrightarrow{f_o k_o} X$ (17)
Propagación	$R_{n,m} + M \xrightarrow{k_p} R_{n,m+1}$ (5)	$R_{h,m} + M \xrightarrow{k_p} R_{h,m+1}$ (18)
Terminación por combinación	$R_{n,m} + R_{j,y} \xrightarrow{k_{tc}} P_{n+j-1,m+y}$ (6)	$R_{h,m} + R_{j,y} \xrightarrow{k_{tc}} P_{h+j,m+y}$ (19)
Degradación térmica	$R_{n,m} \xrightarrow{k_{tdt}} P_{n,m} + R_{1,0}$ (7)	$R_{h,m} \xrightarrow{k_{tdt}} P_{h,m} + R_{0,0}$ (20)
Transferencia de cadena al monómero	$R_{n,m} + M \xrightarrow{k_{tmm}} P_{n,m} + R_{1,1}$ (8)	$R_{h,m} + M \xrightarrow{k_{tmm}} P_{h,m} + R_{0,1}$ (21)
Transferencia de cadena al polímero	$R_{n,m} + P_{j,y} \xrightarrow{k_{tpp}} P_{n,m} + R_{j+1,y}$ (9)	$R_{h,m} + P_{j,y} \xrightarrow{k_{tpp}} P_{h,m} + R_{j,y}$ (22)
Transferencia de cadena al agente de transferencia de cadena	$R_{n,m} + S \xrightarrow{k_{trs}} P_{n,m} + R_{1,0}$ (10)	$R_{h,m} + S \xrightarrow{k_{trs}} P_{h,m} + R_{0,0}$ (23)
<i>Backbiting</i>	$R_{n,m} \xrightarrow{k_{bb}} R_{n,m}$ (11)	$R_{h,m} \xrightarrow{k_{bb}} R_{h+1,m}$ (24)
Escisión β al radical secundario	$R_{n,m} \xrightarrow{k_{\beta_1}} P_{n,m} + R_{1,0}$ (12)	$R_{h,m} \xrightarrow{k_{\beta_1}} P_{h,m} + R_{1,0}$ (25)
Escisión β al radical terciario	$R_{n,m} \xrightarrow{k_{\beta}} P_{n,m} + R_{1,0}$ (13)	$R_{h,m} \xrightarrow{k_{\beta}} P_{h,m} + R_{1,0}$ (26)

Este mecanismo no incluye la producción de poliradicales o la presencia de reacciones intramoleculares con dobles enlaces terminales. Todas las constantes cinéticas fueron

obtenidas por Asteasuain y col.⁷⁰ y Brandolin y col.⁶⁹ Las mismas siguen la ecuación de Arrhenius para la dependencia con la presión y temperatura:

$$k = Ae^{\frac{-E+P\Delta V}{RT}} \quad (27)$$

Para cada reacción incluida en el mecanismo cinético de la Tabla 1, los valores para los factores preexponenciales (A), energías de activación (E) y volúmenes de activación (ΔV) fueron tomados de trabajos previos^{69, 70} del grupo de investigación. Como se explica en el trabajo de Brandolin y col.⁶⁹, los valores de estos parámetros fueron estimados ajustando datos experimentales de conversión, pesos moleculares promedio, y perfiles de temperatura correspondientes a dieciséis conjuntos de condiciones operativas de un reactor tubular industrial. Los valores de los parámetros cinéticos reportados en dicho trabajo fueron usados para calcular las constantes cinéticas para la iniciación térmica del monómero, propagación, terminación por combinación, degradación térmica y transferencia de cadena al monómero, al polímero y al agente de transferencia de cadena. Los parámetros cinéticos relacionados con la iniciación del peróxido, iniciación térmica del monómero, iniciación con oxígeno y la generación de inertes corresponden a los reportados en Asteasuain y col.⁷⁰ Para dichas reacciones, los valores del volumen de activación se encuentran dentro del orden de magnitud de aquellos reportados por Brandolin y col.⁶⁹ Vale la pena notar que en el caso de las iniciaciones y la transferencia de cadena al agente de transferencia, la influencia de los términos correspondientes a la energía de activación debida a la presión resultó despreciable. El resto de los parámetros utilizados en Asteasuain y col.⁷⁰ fueron aquellos reportados en Brandolin y col.⁶⁹ Como se explicó antes, cada una de las alimentaciones con mezclas de iniciadores o mezclas de agentes de transferencia fueron consideradas como un único iniciador o agente de transferencia ficticio, respectivamente. Cada mezcla se encuentra definida no solo por sus componentes sino también por su composición molar. Los parámetros cinéticos de estas mezclas fueron ajustados con datos experimentales correspondientes a cuatro muestras industriales que consistían en una alimentación principal y dos alimentaciones laterales de iniciador.⁷⁰ En la Tabla 2 se listan los parámetros cinéticos:

Tabla 2. Parámetros cinéticos.

Reacción	Parámetro	Valor (l-atm-gmol-s-K-cal)	Fuente bibliográfica
Iniciación con peróxido 1	A_{I_1}	1.00E+09	70
	E_{I_1}	2.22E+04	70
	ΔV_{I_1}	-3.36E+00	*
	f_1	9.00E-01	70
Propagación	A_p	4.00E+05	69
	E_p	4.21E+03	69
	ΔV_p	1.68E+01	69
Terminación por combinación	A_{tc}	8.70E+08	69
	E_{tc}	3.65E+03	69
	ΔV_{tc}	-9.20E+00	69
Iniciación con oxígeno	A_o	2.75E+10	70
	E_o	2.95E+04	70
	ΔV_o	-1.21E+01	69
	f_o	2.01E+07	69
Transferencia de cadena al agente de transferencia	A_{trs}	7.00E+04	70
	E_{trs}	4.12E+03	70
	ΔV_{trs}	-1.80E+01	*
Terminación por degradación térmica	A_{tdt}	7.65E+09	*
	E_{tdt}	1.91E+04	69
	ΔV_{tdt}	9.89E+00	*
Iniciación con peróxido 2	A_{I_2}	1.00E+05	70
	E_{I_2}	9.20E+03	70
	ΔV_{I_2}	-7.94E+01	*
	f_2	9.00E-01	70
Transferencia al polímero	A_{trp}	5.23E+04	69
	E_{trp}	8.80E+03	69
	ΔV_{trp}	1.90E+01	69
Iniciación térmica del monómero	A_m	5.30E+07	69
	E_m	6.81E+04	69
	ΔV_m	0.00E+00	69
Transferencia de cadena al monómero	A_{trm}	1.20E+05	69
	E_{trm}	1.44E+04	69
	ΔV_{trm}	0.00E+00	69
Backbiting	A_{bb}	1.20E+10	69

	E_{bb}	1.48E+04	69
	ΔV_{bb}	9.10E-03	69
Escisión β al radical secundario	$A_{\beta 1}$	1.4E+09	69
	$E_{\beta 1}$	1.91E+04	69
	$\Delta V_{\beta 1}$	-9.9E+00	69
Escisión β al radical terciario	A_{β}	4.4E+09	69
	E_{β}	1.91E+04	69
	ΔV_{β}	-9.9E+00	69

* Valores usados en Brandolin y col.⁶⁹, pero no reportados en dicha publicación.

El primer conjunto de ecuaciones del modelo incluye los balances de masa, balance de energía, variación de la presión, y las ecuaciones para la conversión de monómero y propiedades moleculares promedio del polímero, las cuales se describen a continuación:

Balance de masa global:

$$\rho(x)v(x) = F_{principal} + \int_0^x \left(\sum_j \bar{F}_j(x) \right) dx \quad (28)$$

Variación de la presión (balance de cantidad de movimiento)

$$\frac{dP(x)}{dx} = -\rho(x) \left(v(x) \frac{dv(x)}{dx} + \frac{2f_f v(x)^2}{D} \right) \quad (29)$$

Balance de energía

$$\rho(x)v(x)C_p(x) \frac{dT(x)}{dx} = -\frac{4U(x)(T(x)-T_i(x))}{D} + r_p(x)(-\Delta H) + \bar{C}_p(x)(T_{entrada} - T(x)) \sum_j \bar{F}_j(x) \quad (30)$$

Balance de masa de los reactivos

$$\frac{d(C_j(x)v(x))}{dx} = r_j(x) + \frac{\bar{F}_j(x)}{M_{w_j}} \quad j = O_2, M, I_k, S \quad (31)$$

Balances de las ramas largas, grupos laterales, y cadenas radicalarias y poliméricas

$$\frac{d(C_j(x)v(x))}{dx} = r_j(x) \quad j = LCB, Me, R_{n,m}, P_{n,m}, R_{h,m}, P_{h,m} \quad (32)$$

Conversión de monómero

$$\text{Conv}(x) = 1 - \frac{v(x)C_M(x)M_{w_{mon}}}{F_{M,principal} + \int_0^x \overline{F_M}(x)dx} \quad (33)$$

En estas ecuaciones, x es la distancia axial, $\rho(x)$ es la densidad, $v(x)$ es la velocidad axial, $P(x)$ es la presión del reactor, $C_p(x)$ es la capacidad calorífica de la mezcla de reacción, $T(x)$ es la temperatura del reactor, $U(x)$ es el coeficiente global de transferencia de calor, $C_j(x)$ es la concentración molar del componente j , $r_j(x)$ es la velocidad de generación del componente j y $r_p(x)$ es la velocidad de la reacción de propagación. $F_{principal}$ es el flujo másico global a la entrada del reactor, $F_{M,principal}$ es el flujo másico de monómero a la entrada del reactor, f_f es el factor de fricción, D es el diámetro interno, ΔH es la entalpía de reacción, $\overline{C_p}$ es la capacidad calorífica de las inyecciones laterales, M_{w_j} es el peso molecular del componente j y $M_{w_{mon}}$ es el peso molecular del monómero. Finalmente, $T_i(x)$ es la temperatura de la i -ésima camisa, $T_{entrada}$ es la temperatura de las inyecciones laterales, LCB es la concentración molar de las ramas largas y M_e es la concentración molar de los grupos metilo. $R_{n,m}$ y $P_{n,m}$ representan, respectivamente, radicales vivos y cadenas de polímero muertas con $(n-1)$ ramas largas y longitud de cadena m . Mientras que $R_{h,m}$ y $P_{h,m}$ representan radicales vivos y cadenas de polímero muerto con longitud de cadena m y h ramas cortas.

El factor de fricción en la ecuación (29) se calcula de la siguiente manera:

$$f_f = \begin{cases} 1.18 \times 10^{-2} - 4.66 \times 10^{-4} \ln(\text{Re}) & \text{Re} < 2.5 \times 10^5 \\ 7.441 \times 10^{-3} - 1.18033 \times 10^{-4} \ln(\text{Re}) & 2.5 \times 10^5 < \text{Re} < 10^6 \\ 0.00475 & \text{Re} > 10^6 \end{cases} \quad (34)$$

La ecuación (29) se resuelve como una ecuación diferencial ordinaria para la presión $P(x)$. Debido a que dicha ecuación se encuentra acoplada con la velocidad, su derivada con respecto a la distancia axial ($dv(x)/dx$) se calcula según lo propuesto por Bansal y col.⁸⁵ Cuando una derivada no se encuentra disponible explícitamente, como es el caso de $dv(x)/dx$ en el modelo del reactor, se puede aproximar por la derivada de una variable auxiliar $dvaux(x)/dx$, tal que:

$$v(x) = v_{aux}(x) + 1 \times 10^{-8} \frac{dv_{aux}(x)}{dx} \quad (35)$$

$$\left. \frac{dv_{aux}(x)}{dx} \right|_{x=0} = 0$$

La ecuación (35) se incluyó en el modelo del reactor y, de esta forma, $v(x)$ se encuentra disponible independientemente de las variables del lado derecho de la ecuación (28) y de la densidad de la mezcla de reacción.

Las inyecciones laterales requieren de un tratamiento especial en la formulación del modelo del reactor. Matemáticamente, representan adiciones instantáneas de masa y energía, a una dada ubicación axial, que causa discontinuidades en algunas de las variables del modelo. Esta situación se modeló agregando un término adicional a los balances de masa y energía: $\bar{F}_j(x)/M_{w,j}$ a los balances de masa, y $\bar{C}_p(x)(T_{entrada} - T(x)) \sum_j \bar{F}_j(x)$ al balance de energía. La variable $\bar{F}_j(x)$ es un flujo de masa continuo del componente j por unidad de área transversal y por unidad de longitud. Estrictamente, el perfil axial de esta variable debe tener la forma de impulsos ubicados a la altura de las alimentaciones laterales, con áreas de impulso iguales al flujo másico del componente j en la inyección lateral, dividido por el área de la sección transversal del reactor. En la implementación del modelo, los impulsos como pulsos cortos de longitud Δx , se describen mediante la siguiente expresión:

$$\bar{F}_j(x) = \begin{cases} \frac{F_{lateral,i,j}}{A \Delta x} & x_{lateral,i} < x < x_{lateral,i} + \Delta x \quad i = 1, 2 \\ 0 & \text{de lo contrario} \end{cases} \quad (36)$$

donde A es el área de la sección transversal del reactor y la variable $F_{lateral,i,j}$ es el caudal másico del componente j en la inyección lateral i ubicada en la longitud axial del reactor $x_{lateral,i}$, la cual se encuentra especificada por las condiciones de operación. Experimentos numéricos que se llevaron a cabo en trabajos previos⁸³ realizados por el grupo de investigación, determinan que el valor apropiado para el intervalo de longitud es $\Delta x = 0.001$ m.

Las ecuaciones siguientes, muestran las velocidades de reacción de las especies de bajo peso molecular, como iniciadores, monómero y agente de transferencia de cadena, así

como la velocidad de reacción de las cadenas largas y grupos laterales, las cuales combinadas con las ecuaciones (31) y (32) dan como resultado las ecuaciones de balance de masa para dichas especies.

Mezclas de iniciadores (I_k , $k=1,2,\dots$)

$$r_{I_k} = -k_k C_{I_k}(x) \quad (37)$$

Oxígeno (O_2)

$$r_{O_2} = -k_o C_{O_2}(x)^{1.1} C_M(x) - f_0 k_0 C_{O_2}^{1.1}(x) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{R_{n,m}}(x) \quad (38)$$

Agente de transferencia de cadena (S)

$$r_S = -k_{trs} C_S(x) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{R_{n,m}}(x) \quad (39)$$

Monómero (M)

$$r_M = -k_o C_M(x) C_{O_2}(x)^{1.1} - 3k_{mi} C_M(x)^3 - k_p C_M(x) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{R_{n,m}}(x) - k_{irm} C_M(x) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{R_{n,m}}(x) \quad (40)$$

Grupos metilos (M_e)

$$r_{M_e} = k_{bb} \left(\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=2}^{\infty} C_{R_{n,m}}(x) \right) \quad (41)$$

Ramas largas (LCB)

$$r_{LCB} = k_{tp} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} C_{R_{n,m}}(x) \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m C_{P_{n,m}}(x) \quad (42)$$

Las ecuaciones utilizadas en el presente modelo para las propiedades físicas y de transporte se encuentran debidamente descritas y resumidas en Asteasuain y col.⁸⁴ pero se realizará aquí una breve descripción de las mismas.

Para la densidad del monómero ($\rho_{etileno}$ (g cm⁻³)) se utilizó una expresión cuadrática que depende tanto de la temperatura como de la presión. Como se encuentra explicado en Asteasuain y col.⁸⁴ los coeficientes de dicha ecuación fueron obtenidos por una

regresión de cuadrados mínimos para ajustar las predicciones de la densidad del modelo de Benedict y col.⁸⁶

$$\rho_{etileno}(x) = 0.63 - 0.67 \times 10^{-3} T(x) + 0.13 \times 10^{-6} T(x)^2 + 0.68 \times 10^{-4} P(x) - 0.13 \times 10^{-7} P(x)^2 + 0.81 \times 10^{-7} T(x)P(x) \quad (43)$$

donde la temperatura del reactor ($T(K)$) y la presión ($P(\text{bar})$) son funciones de la distancia axial x .

La densidad del polímero ($\rho_{PE}(\text{g cm}^{-3})$), la viscosidad de la mezcla de reacción ($vis_{mix}(\text{poise})$), las capacidades caloríficas del monómero ($C_{P,etileno}(\text{cal g}^{-1} \text{K}^{-1})$) y del polímero ($C_{P,PE}(\text{cal g}^{-1} \text{K}^{-1})$) y la conductividad térmica de la mezcla ($k_{cond}(\text{cal cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1})$) siguen las expresiones propuestas por Chen y col.⁸⁷

$$\rho_{PE}(x) = (0.95 + 4.99 \times 10^{-4} T(x))^{-1} \quad (44)$$

$$vis_{mix}(x) = (1.99 \times 10^{-4} + 1.15 \times 10^2 T(x)^{-2}) 10^{0.03(\mu_{0,1}^L(x)^{1.5} / \mu_{0,0}^L(x)^{0.5})} \quad (45)$$

$$C_{P,etileno}(x) = 0.38 + 5.47 \times 10^{-4} T(x) - 4.92 \times 10^{-6} P(x) \quad (46)$$

$$C_{P,PE}(x) = 1.04 + 8.30 \times 10^{-4} T(x) \quad (47)$$

$$k_{cond}(x) = 3.5 \times 10^{-4} + 1.5 \times 10^{-4} w_{etileno}(x) \quad (48)$$

La densidad (ρ) y la capacidad calorífica (C_P) fueron estimadas como:

$$\rho(x) = 1 / (w_{etileno}(x) / \rho_{etileno}(x) + (1 - w_{etileno}(x)) / \rho_{PE}(x)) \quad (49)$$

$$C_P(x) = w_{etileno}(x) C_{P,etileno}(x) + w_{PE}(x) C_{P,PE}(x) \quad (50)$$

Donde $w_{etileno}$ y w_{PE} son las fracciones en peso del monómero y del polímero en la mezcla de reacción, respectivamente; las variables $\mu_{0,1}^L(x)$ y $\mu_{0,0}^L(x)$ son los momentos de orden (0,1) y (0,0) de la distribución bivariable MWD-LCBD del polímero muerto, cuyo cálculo se detallará posteriormente.

La ecuación para el coeficiente global de transferencia de calor U ($\text{cal cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$) considera cuatro resistencias en serie: la de film del lado de la mezcla de reacción, la de la pared del reactor, la del film del lado de la camisa refrigerante/calefactora y la de la acumulación de incrustaciones en la pared del reactor ($R_f(\text{cm}^2 \text{s K cal}^{-1})$), como se

muestra en la ecuación (51). El coeficiente U dependerá entonces de variables que se calculan como función de la posición axial x .

$$\frac{1}{U(x)} = \frac{1}{h_i(x)} + \frac{2.3D}{2k_w} \log_{10} \left(\frac{D_0}{D} \right) + \frac{1}{h_j(x)(D_0/D)} + R_f(x) \quad (51)$$

donde D_0 (cm) y D (cm) son los diámetros internos de la camisa y del reactor, respectivamente, y k_w (cal cm⁻¹ s⁻¹ K⁻¹) es la conductividad térmica de la pared.

El coeficiente de transferencia de calor interno h_i (cal cm⁻² s⁻¹ K⁻¹) se calcula como función de los números adimensionales de Reynolds ($Re(x) = \rho(x)v(x)D/v_{is_{mix}}(x)$) y de Prandtl ($Pr(x) = C_p(x)v_{is_{mix}}(x)/k_{cond}(x)$):

si $Re < 2100$

$$h_i(x) = (k_{cond}(x)/D) \left(3.88 \times 10^2 / e^{(9.49 \times 10^{-3} \overline{M_w}(x)^{0.5})} \right) (Re(x) Pr(x) D/x)^{0.33} (v_{is_{mix}}(x)/v_{is_{mix,w}}(x))^{0.14} \quad (52)$$

si $2100 \leq Re < 5000$

$$h_i(x) = (k_{cond}(x)/D) \left(2.63 / e^{(9.49 \times 10^{-3} \overline{M_w}(x)^{0.5})} \right) (Re(x)^{0.72} - 125) Pr(x)^{0.33} (1 + D/x)^{0.33} (v_{is_{mix}}(x)/v_{is_{mix,w}}(x))^{0.14} \quad (53)$$

si $Re \geq 5000$

$$h_i(x) = (k_{cond}(x)/D) \left(-1.04 \times 10^5 + 1.49 \times 10^4 \log_{10}(Re(x))^{0.8} + 2.91 \times 10^3 Pr(x)^{0.33} \right) e^{-(9.49 \times 10^{-3} \overline{M_w}(x)^{0.5})} \quad (54)$$

$v_{is_{mix}}$ y $v_{is_{mix,w}}$ son las viscosidades de la mezcla de reacción a la temperatura del reactor y a la temperatura de la pared interna respectivamente.

El coeficiente de transferencia de calor del lado de la camisa h_j (cal cm⁻² s⁻¹ K⁻¹) es:

$$h_j(x) = 2.6 \times 10^{-2} Re_j(x)^{0.8} Pr_j(x)^{0.33} (v_{is_j}(x)/v_{is_{j,w}}(x))^{0.14} k_{cond,j}(x)/D_e \quad (55)$$

donde $k_{cond,j}$ (cal cm⁻¹ s⁻¹ K⁻¹) es la conductividad térmica del fluido de la camisa, Re_j y Pr_j son los números de Reynolds y Prandtl en la camisa, v_{is_j} (poise) and $v_{is_{j,w}}$ (poise) son las viscosidades del fluido de camisa evaluadas a la temperatura de camisa y a la temperatura de la pared, respectivamente (las cuales se asumieron iguales) y D_e (cm) es el diámetro equivalente de la camisa.

El coeficiente R_f se calcula como:

$$R_f(x) = 1.42 \times 10^{-2} (D_i/k_{cond}(x)) w_{etileno}(x) e^{(3.00 \times 10^{-2} w_{etileno}(x))} \left(\lambda_{0,0}^L(x) / 1.2 \times 10^{-6} \right)^{2/\left(1 + w_{etileno}(x)^{2.00 \times 10^{-1}}\right)} \quad (56)$$

Donde $\lambda_{0,0}^L$ (gmol l⁻¹) es el momento de orden (0,0) de la distribución MWD-LCBD de los radicales vivos, lo que equivale a la concentración molar de los radicales.

Más detalles sobre el cálculo de cada término de las ecuaciones (43) a (56) se pueden encontrar en el trabajo de Lacunza y col.⁷³ Los valores numéricos que aparecen en las ecuaciones (43) y (56) fueron calculados a partir de parámetros reportados en ese mismo trabajo, los cuales fueron estimados a partir de un ajuste a los perfiles de temperatura de un reactor industrial.

2.3. Descripción y aplicación del método de las funciones generadoras de probabilidad a la transformación de los balances de masa

Si la ecuación (32), correspondiente a los balances de masa de las cadenas de polímero muerto y radicales vivos, fuera escrita para cada valor posible de las coordenadas internas (longitud de cadena y número de ramas largas o cortas) de las distintas especies las distribuciones bivariantes MWD-LCBD y MWD-SCBD se podrían obtener de manera directa por medio de la resolución del sistema de ecuaciones formado por dichos balances. Las ecuaciones (57) a (60) muestran el desarrollo de la ecuación (32) para las cadenas de polímero muerto y radicales vivos en el reactor tubular de alta presión que se encuentra en estudio. Es necesario notar que las ecuaciones (57) y (58) fueron derivadas según el mecanismo de reacción propuesto para las ramas largas, mientras que las ecuaciones (59) y (60), según el mecanismo propuesto para las ramas cortas.

Radicales vivos con longitud de cadena m y n-1 ramas largas: $R_{n,m}$

$$\begin{aligned}
\frac{d(C_{R_{n,m}}(x)v(x))}{dx} &= 2f_1k_1C_{I_1}(x)\delta_{n,1}\delta_{m,0} + 2f_2k_2C_{I_2}(x)\delta_{n,1}\delta_{m,0} + k_{mi}C_M(x)^3\delta_{n,1}\delta_{m,1} \\
&+ k_{mi}C_M(x)^3\delta_{n,1}\delta_{m,2} - k_pC_M(x)C_{R_{n,m}}(x) + k_pC_M(x)C_{R_{n,m-1}}(x)(1-\delta_{m,0}) \\
&- k_{idt}C_{R_{n,m}}(x) + k_{idt}\sum_{j=1}^{\infty}\sum_{y=0}^{\infty}C_{R_{j,y}}(x)\delta_{n,1}\delta_{m,0} \\
&+ k_{trp}mC_{P_{n-1,m}}(x)\sum_{j=1}^{\infty}\sum_{y=0}^{\infty}C_{R_{j,y}}(x)(1-\delta_{n,1})(1-\delta_{m,0}) \\
&- k_{trp}C_{R_{n,m}}(x)\sum_{j=1}^{\infty}\sum_{y=1}^{\infty}yC_{P_{j,y}}(x) - f_o k_o C_{O_2}(x)^{1,1}C_{R_{n,m}}(x) + k_o C_{O_2}(x)^{1,1}C_M(x)\delta_{n,1}\delta_{m,1} \\
&- k_{tc}C_{R_{n,m}}(x)\sum_{j=1}^{\infty}\sum_{y=0}^{\infty}C_{R_{j,y}}(x) + k_{trm}C_M(x)\sum_{j=1}^{\infty}\sum_{y=0}^{\infty}C_{R_{j,y}}(x)\delta_{n,1}\delta_{m,1} - k_{trm}C_M(x)C_{R_{n,m}}(x) \\
&+ k_{trs}C_S(x)\sum_{j=1}^{\infty}\sum_{y=0}^{\infty}C_{R_{j,y}}(x)\delta_{n,1}\delta_{m,0} - k_{trs}C_S(x)C_{R_{n,m}}(x) \\
n &= 1, \dots, \infty; m = 0, \dots, \infty
\end{aligned} \tag{57}$$

Polímero muerto con longitud de cadena m, y n-1 ramas largas: $P_{n,m}$

$$\begin{aligned}
\frac{d(C_{P_{n,m}}(x)v(x))}{dx} &= \frac{1}{2}k_{tc}\sum_{r=1}^n\sum_{s=0}^mC_{R_{r,s}}(x)C_{R_{n-r+1,m-s}}(x) + k_{idt}C_{R_{n,m}}(x) + k_{trs}C_S(x)C_{R_{n,m}}(x) \\
&+ k_{trm}C_M(x)C_{R_{n,m}}(x) - k_{trp}mC_{P_{n,m}}(x)\sum_{j=1}^{\infty}\sum_{y=0}^{\infty}C_{R_{j,y}}(x) + k_{trp}C_{R_{n,m}}(x)\sum_{j=1}^{\infty}\sum_{y=1}^{\infty}yC_{P_{j,y}}(x) \\
n &= 1, \dots, \infty; m = 1, \dots, \infty
\end{aligned} \tag{58}$$

Radicales vivos con longitud de cadena m y h ramas cortas: R_{h,m}

$$\begin{aligned}
\frac{d(C_{R_{h,m}}(x)v(x))}{dx} &= 2f_1k_1C_{I_1}(x)\delta_{h,0}\delta_{m,0} + 2f_2k_2C_{I_2}(x)\delta_{h,0}\delta_{m,0} + k_{mi}C_M(x)^3\delta_{h,0}\delta_{m,1} \\
&+ k_{mi}C_M(x)^3\delta_{h,0}\delta_{m,2} - k_pC_M(x)C_{R_{h,m}}(x) + k_pC_M(x)C_{R_{h,m-1}}(x)(1-\delta_{m,0}) - k_{td}C_{R_{h,m}}(x) \\
&+ k_{td}\sum_{t=0}^{\infty}\sum_{y=0}^{\infty}C_{R_{t,y}}(x)\delta_{h,0}\delta_{m,0} + k_{tp}mC_{P_{h,m}}(x)\sum_{t=0}^{\infty}\sum_{y=0}^{\infty}C_{R_{t,y}}(x)(1-\delta_{m,0}) \\
&- k_{tp}C_{R_{h,m}}(x)\sum_{t=0}^{\infty}\sum_{y=1}^{\infty}yC_{P_{t,y}}(x) - f_0k_oC_{O_2}(x)^{1,1}C_{R_{h,m}}(x) + k_oC_{O_2}(x)^{1,1}C_M(x)\delta_{h,0}\delta_{m,1} \\
&- k_{tc}C_{R_{h,m}}(x)\sum_{t=0}^{\infty}\sum_{y=0}^{\infty}C_{R_{t,y}}(x) + k_{tm}C_M(x)\sum_{t=0}^{\infty}\sum_{y=0}^{\infty}C_{R_{t,y}}(x)\delta_{h,0}\delta_{m,1} + k_{bb}C_{R_{h-1,m}}(x)(1-\delta_{h,0}) \\
&- k_{bb}C_{R_{h,m}}(x) - k_{tm}C_M(x)C_{R_{h,m}}(x) + k_{trs}C_S(x)\sum_{t=0}^{\infty}\sum_{y=0}^{\infty}C_{R_{t,y}}(x)\delta_{h,0}\delta_{m,0} \\
&- k_{trs}C_S(x)C_{R_{h,m}}(x) \\
&h = 0, \dots, \infty; m = 0, \dots, \infty
\end{aligned} \tag{59}$$

Polímero muerto con longitud de cadena m y h ramas cortas: P_{h,m}

$$\begin{aligned}
\frac{d(C_{P_{h,m}}(x)v(x))}{dx} &= \frac{1}{2}k_{tc}\sum_{r=0}^h\sum_{s=0}^mC_{R_{r,s}}(x)C_{R_{h-r,m-s}}(x) + k_{td}C_{R_{h,m}}(x) + k_{tm}C_M(x)C_{R_{h,m}}(x) \\
&- k_{tp}mC_{P_{h,m}}(x)\sum_{t=0}^{\infty}\sum_{y=0}^{\infty}C_{R_{t,y}}(x) + k_{tp}C_{R_{h,m}}(x)\sum_{t=0}^{\infty}\sum_{y=1}^{\infty}yC_{P_{t,y}}(x) + k_{trs}C_S(x)C_{R_{h,m}}(x) \\
&h = 0, \dots, \infty; m = 1, \dots, \infty
\end{aligned} \tag{60}$$

Debido a que las coordenadas internas n , h y m no se encuentran acotadas, el número total de ecuaciones resultante sería infinito. Incluso si fuera posible truncar el sistema a valores finitos de dichas dimensiones, el número de ecuaciones aún sería muy grande como para ser resuelto de forma directa. Como se vio en la revisión bibliográfica del capítulo 1, se han desarrollado diversos métodos para reducir el tamaño de las PBE de sistemas poliméricos. Uno de ellos es la técnica de modelizado de las funciones generadoras de probabilidad bidimensionales (pgf 2D). En la presente tesis, se calcularon las distribuciones bivariantes MWD-LCBD y MWD-SCBD por medio de dicha técnica. Como se puede apreciar en la revisión bibliográfica realizada en el capítulo 1, hasta ahora no existen reportes en la literatura sobre el uso de enfoques

determinísticos, como el presente, para el modelizado de distribuciones bivariantes completas de LDPE producido en reactores tubulares.

La técnica consiste en la transformación de los infinitos balances de masa, que describen la evolución de una determinada distribución en dos dimensiones, usando las pgf 2D. El método de las pgf fue desarrollado como una herramienta de modelizado general, que puede ser aplicada a distintos sistemas de polimerización.⁸⁸⁻⁹⁰ Es una técnica de transformación fácil de implementar y con requerimientos computacionales relativamente bajos.^{76, 80} El grupo de investigación ya ha utilizado esta técnica en la predicción de distribuciones en otros procesos de polimerización por radicales libres⁸⁸⁻⁹¹ mostrando excelentes resultados tanto en trabajos de simulación como de optimización.

La predicción de la distribución de una propiedad bivariable significa calcular la concentración de una especie química, por ejemplo, de una molécula de radical $R_{n,m}$, para cada valor posible de sus dominios distribuidos n y m . En este caso, para describir la técnica de modelizado, se tomará como ejemplo el caso en el que los dominios distribuidos n y m representan las ramas largas y la longitud de cadena, respectivamente, siendo la distribución bivariable que se quiere obtener la MWD-LCBD. La aplicación de la técnica sería idéntica en el caso de que los dominios distribuidos fueran h y m , los cuales representan a las ramas cortas y la longitud de cadena respectivamente. En este último caso la distribución bivariable que se obtendría sería la MWD-SCBD. Análogamente, la técnica se podría aplicar a cualquier otro par de dominios distribuidos en diversos sistemas de polimerización.

La transformada pgf 2D se define para una distribución de probabilidad discreta bivariable $p_{a_1, a_2}^R(n, m)$ como:

$$\phi_{a_1, a_2}^L(z_1, z_2) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} z_1^n z_2^m p_{a_1, a_2}^R(n, m) \quad (61)$$

Como dijimos anteriormente, los índices n y m son las propiedades distribuidas (n =número de ramas largas y m =longitud de cadena), z_1 y z_2 son variables auxiliares que corresponden a la transformación pgf de las variables n and m , respectivamente, y R representa la especie para la que se define la distribución de probabilidad, en este caso

radicales vivos. El símbolo ϕ^L indica la especie química a la que corresponde la pgf, en este caso radicales vivos correspondientes al mecanismo cinético de producción de ramas largas (superíndice L). Los subíndices a_1 y a_2 representan el orden de las pgf e indican diferentes tipos de probabilidades. Las distribuciones de probabilidad tienen significado físico para algunas combinaciones de sus valores, por ejemplo: $(a_1, a_2) = (0,0)$, $(0,1)$, $(0,2)$ representan la transformación pgf de una distribución bivariable (como sería en este caso la MWD-LCBD) expresada en fracción en número, fracción en peso o fracción en peso por el peso molecular, respectivamente.

La distribución de probabilidad $p_{a_1, a_2}^R(n, m)$ se relaciona con la concentración de la especie química por la siguiente relación:

$$p_{a_1, a_2}^R(n, m) = \frac{n^{a_1} m^{a_2} R_{n, m}}{\sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^{a_1} q^{a_2} R_{p, q}} \quad (62)$$

Combinando las ecuaciones (61) y (62) se obtiene la definición de las pgf de la especie radicalaria:

$$\phi_{a_1, a_2}^L(z_1, z_2) = \frac{1}{\lambda_{a_1, a_2}^L} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} z_1^n z_2^m n^{a_1} m^{a_2} R_{n, m} \quad (63)$$

donde $\lambda_{a_1, a_2}^L = \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} p^{a_1} q^{a_2} R_{p, q}$ es el momento doble de orden (a_1, a_2) de la distribución bivariable de la especie $R_{n, m}$, correspondiente al mecanismo cinético de producción de ramas largas (superíndice L).

Análogamente, se obtiene la definición de las pgf de las cadenas de polímero muerto correspondiente al mecanismo cinético de producción de ramas largas (superíndice L):

$$\varphi_{a_1, a_2}^L(z_1, z_2) = \frac{1}{\mu_{a_1, a_2}^L} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} z_1^n z_2^m n^{a_1} m^{a_2} P_{n, m} \quad (64)$$

donde $\mu_{a_1, a_2}^L = \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} p^{a_1} q^{a_2} P_{p, q}$ es el momento doble de orden (a_1, a_2) de la distribución bivariable de la especie $P_{n, m}$.

Como se mencionó anteriormente la técnica de modelizado de las pgf consta de dos pasos básicos. En el primero, las PBE que resultan de plantear los balances de masa del sistema polimérico se transforma al dominio de las pgf. Así, se obtiene un nuevo sistema de ecuaciones en el cual la variable dependiente es la transformada pgf de la distribución. Los valores de las pgf se obtienen resolviendo este sistema y, a partir de ellos, se obtiene la distribución deseada aplicando una fórmula de inversión en un segundo paso de la técnica de modelizado. Una de las ventajas de transformar las PBE al dominio de las pgf es que solo se requiere resolver el sistema de las pgf en un número finito de conjuntos de sus variables auxiliares z_1 y z_2 para recuperar la distribución deseada.

En un proceso de polimerización los balances de masa de la población de especies se encuentran, en general, compuestos por una sumatoria de términos correspondientes a la generación y consumo de las especies debido a cada paso cinético del mecanismo de reacción. Cada uno de dichos términos debe ser transformado al dominio de las pgf, como primer paso para la aplicación de la técnica de modelizado de las pgf. Brandolin y col.⁷⁶ desarrollaron una tabla donde se compilan una serie de pasos cinéticos que típicamente aparecen en los sistemas de polimerización. Para cada uno de dichos pasos de reacción se plantean los términos que corresponderían a las ecuaciones de velocidad de reacción de cada especie involucrada. Luego, éstos se agrupan según los que comparten una misma estructura general, ya que tendrán la misma transformación al dominio de las pgf, y se indica directamente la forma de cada término transformado. De esta manera, se facilita considerablemente el proceso de transformación de los balances de masa al dominio de las pgf.

En la Tabla 3 se resumen cada uno de los términos de las ecuaciones (57) a (60), en la primera columna, junto con la forma general a la que pertenece en la Tabla 2 de transformadas de Brandolin y col.⁷⁶ (columnas dos y tres), y la forma del término transformado (columna cuatro).

Tabla 3. Transformación de los términos de los balances de masa de las especies radicalarias y poliméricas.

Número de término	Término perteneciente al balance de masa de los radicales vivos $R_{n,m}$ (ecuación (57))	Forma general del término en la Tabla 2 de transformadas en Brandolin y col. ⁷⁶	Forma general del término transformado en la Tabla 2 de transformadas en Brandolin y col. ⁷⁶	Término perteneciente al balance de masa de los radicales vivos $R_{n,m}$ (ecuación (57)) transformado
(1)	$2f_1k_1C_{I_1}(x)\delta_{n,1}\delta_{m,0}$	$\alpha\delta_{n,u}\delta_{m,v} \quad u, v = 0, 1, 2, \dots$ (Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	$\alpha z_1^u z_2^v u^{a_1} v^{a_2}$ (Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	$2f_1k_1C_{I_1}(x)z_1\delta_{a_2,0}$
(2)	$2f_2k_2C_{I_2}(x)\delta_{n,1}\delta_{m,0}$	$\alpha\delta_{n,u}\delta_{m,v} \quad u, v = 0, 1, 2, \dots$ (Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	$\alpha z_1^u z_2^v u^{a_1} v^{a_2}$ (Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	$2f_2k_2C_{I_2}(x)z_1\delta_{a_2,0}$
(3)	$k_{mi}C_M(x)^3\delta_{n,1}\delta_{m,1}$	$\alpha\delta_{n,u}\delta_{m,v} \quad u, v = 0, 1, 2, \dots$ (Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	$\alpha z_1^u z_2^v u^{a_1} v^{a_2}$ (Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	$k_{mi}C_M(x)^3 z_1 z_2$
(4)	$k_{mi}C_M(x)^3\delta_{n,1}\delta_{m,2}$	$\alpha\delta_{n,u}\delta_{m,v} \quad u, v = 0, 1, 2, \dots$ (Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	$\alpha z_1^u z_2^v u^{a_1} v^{a_2}$ (Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	$2^{a_2} k_{mi}C_M(x)^3 z_1 z_2^2$
(5)	$k_p C_M(x)C_{R_{n,m}}(x)$	$\alpha[S_{n,m}]$ (Tabla 2. T2.5) ⁷⁶	$\alpha\lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$ (Tabla 2. T 2.5) ⁷⁶	$k_p C_M(x)\lambda_{a_1, a_2}^L(x)\phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2)$
(6)	$k_p C_M(x)C_{R_{n,m-1}}(x)(1-\delta_{m,0})$	$\alpha[S_{n,m-1}]$ (Tabla 2. T2.6) ⁷⁶	$\alpha z_2 \sum_{r=0}^{a_2} \binom{a_2}{r} \lambda_{a_1, r}^S \phi_{a_1, r}^S(z_1, z_2)$ (Tabla 2. T 2.6) ⁷⁶	$k_p C_M(x)z_2 \sum_{k=0}^{a_2} \binom{a_2}{k} \lambda_{a_1, k}^L(x)\phi_{a_1, k}^L(x, z_1, z_2)$
(7)	$k_{idt}C_{R_{n,m}}(x)$	$\alpha[S_{n,m}]$ (Tabla 2. T2.5) ⁷⁶	$\alpha\lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$	$k_{idt}\lambda_{a_1, a_2}^L(x)\phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2)$

(8)	$k_{idt} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{y=0}^{\infty} C_{R_{j,y}}(x) \delta_{n,1} \delta_{m,0}$	$\alpha \delta_{n,u} \delta_{m,v} \quad u, v = 0, 1, 2, \dots$ (Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	(Tabla 2. T 2.5) ⁷⁶ $\alpha z_1^u z_2^v u^{a_1} v^{a_2}$ (Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	$k_{idt} \lambda_{0,0}^L(x) z_1 \delta_{a_2,0}$
(9)	$k_{mp} m C_{P_{n-1,m}}(x) \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{y=0}^{\infty} C_{R_{j,y}}(x) (1 - \delta_{n,1})(1 - \delta_{m,0})$	*	*	$k_{mp} \lambda_{0,0}^L(x) z_1 z_2 \sum_{k=0}^{a_1} \binom{a_1}{k} \frac{\delta \mu_{k,a_2}^L(x) \phi_{k,a_2}^L(x, z_1, z_2)}{\delta z_2}$
(10)	$k_{mp} C_{R_{n,m}}(x) \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{y=1}^{\infty} y C_{P_{j,y}}(x)$	$\alpha [S_{n,m}]$ (Tabla 2. T2.5) ⁷⁶	$\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$ (Tabla 2. T 2.5) ⁷⁶	$k_{mp} \mu_{0,1}^L(x) \lambda_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2)$
(11)	$f_o k_o C_{O_2}(x)^{1,1} C_{R_{n,m}}(x)$	$\alpha [S_{n,m}]$ (Tabla 2. T2.5) ⁷⁶	$\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$ (Tabla 2. T 2.5) ⁷⁶	$f_o k_o C_{O_2}(x)^{1,1} \lambda_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2)$
(12)	$k_0 C_{O_2}(x)^{1,1} C_M(x) \delta_{n,1} \delta_{m,1}$	$\alpha \delta_{n,u} \delta_{m,v} \quad u, v = 0, 1, 2, \dots$ (Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	$\alpha z_1^u z_2^v u^{a_1} v^{a_2}$ (Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	$k_o C_{O_2}(x)^{1,1} C_M(x) (z_1 \delta_{a_2,0} + z_1 z_2)$
(13)	$k_{ic} C_{R_{n,m}}(x) \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{y=0}^{\infty} C_{R_{j,y}}(x)$	$\alpha [S_{n,m}]$ (Tabla 2. T2.5) ⁷⁶	$\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$ (Tabla 2. T 2.5) ⁷⁶	$k_{ic} \lambda_{0,0}^L(x) \lambda_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2)$
(14)	$k_{im} C_M(x) \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{y=0}^{\infty} C_{R_{j,y}}(x) \delta_{n,1} \delta_{m,1}$	$\alpha \delta_{n,u} \delta_{m,v} \quad u, v = 0, 1, 2, \dots$ (Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	$\alpha z_1^u z_2^v u^{a_1} v^{a_2}$ (Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	$k_{im} C_M(x) \lambda_{0,0}^L(x) z_1 z_2$
(15)	$k_{im} C_M(x) C_{R_{n,m}}(x)$	$\alpha [S_{n,m}]$ (Tabla 2. T2.5) ⁷⁶	$\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$ (Tabla 2. T 2.5) ⁷⁶	$k_{im} C_M(x) \lambda_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2)$
(16)	$k_{irs} C_S(x) \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{y=0}^{\infty} C_{R_{j,y}}(x) \delta_{n,1} \delta_{m,0}$	$\alpha \delta_{n,u} \delta_{m,v} \quad u, v = 0, 1, 2, \dots$ (Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	$\alpha z_1^u z_2^v u^{a_1} v^{a_2}$ (Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	$k_{irs} C_S(x) \lambda_{0,0}^L(x) z_1 \delta_{a_2,0}$

(17)	$k_{irs} C_S(x) C_{R_{n,m}}(x)$	$\alpha [S_{n,m}]$	$\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$	$k_{irs} C_S(x) \lambda_{a_1 a_2}^L(x) \phi_{a_1 a_2}^L(x, z_1, z_2)$
		(Tabla 2. T2.5) ⁷⁶	(Tabla 2. T 2.5) ⁷⁶	
	Término perteneciente al balance de masa del polímero muerto $P_{n,m}$ (ecuación (58))	Forma general del término en la Tabla 2 de transformadas en Astasuain y col.⁷⁰	Forma general del término transformado en la Tabla 2 de transformadas en Astasuain y col.⁷⁰	Término perteneciente al balance de masa del polímero muerto $P_{n,m}$ (ecuación (58)) transformado
(18)	$\frac{1}{2} k_{ic} \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^{m-1} C_{R_{r,s}}(x) C_{R_{n-r+1, m-s}}(x)$	$\alpha \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m-1} [S_{i,j}] [S_{n-i+1, m-j}]$	$\frac{\alpha}{z_1} \left(\begin{aligned} & \sum_{u=0}^{a_1} \sum_{v=0}^{a_2} \sum_{x=0}^{a_1-u} \binom{a_1}{u} \binom{a_2}{v} \binom{a_1-u}{x} (-1)^{a_1-u-x} (\lambda_{u,v}^S \phi_{u,v}^S(z_1, z_2)) \\ & (\lambda_{x, a_2-v}^S \phi_{x, a_2-v}^S(z_1, z_2)) \\ & - \sum_{u=0}^{a_1} \sum_{v=0}^{a_2} (-1)^{a_1-u} \lambda_{0, a_2-v}^S(x) \phi_{0, a_2-v}^S(0, z_2) \\ & - \sum_{u=0}^{a_1} \sum_{v=0}^{a_2} \binom{a_1}{u} \binom{a_2}{v} (-1)^{a_1-u} (\lambda_{u,v}^S \phi_{u,v}^S(z_1, z_2)) (\lambda_{0, a_2-v}^S \phi_{0, a_2-v}^S(0, z_2)) \\ & - \sum_{u=0}^{a_1} \sum_{v=0}^{a_2} \binom{a_1}{u} \binom{a_2}{v} (-1)^{u-v} (\lambda_{a_1-u, 0}^S \phi_{a_1-u, 0}^S(z_1, 0)) (\lambda_{v, a_2}^S \phi_{v, a_2}^S(z_1, z_2)) \\ & - \sum_{u=0}^{a_1} \sum_{v=0}^u \binom{a_1}{u} \binom{u}{v} (-1)^{u-v} (\lambda_{v, 0}^S \phi_{v, 0}^S(z_1, 0)) (\lambda_{a_1-u, a_2}^S \phi_{a_1-u, a_2}^S(z_1, z_2)) \end{aligned} \right)$	$\frac{1}{2} \frac{k_{ic}}{z_1} \left(\begin{aligned} & \sum_{u=0}^{a_1} \sum_{v=0}^{a_2} \sum_{t=0}^{a_1-u} \binom{a_1}{u} \binom{a_2}{v} \binom{a_1-u}{t} (-1)^{a_1-u-t} \\ & \lambda_{t, a_2-v}^L(x) \phi_{t, a_2-v}^L(x, z_1, z_2) \\ & \lambda_{u,v}^L(x) \phi_{u,v}^L(x, z_1, z_2) \end{aligned} \right)$
		(Tabla 2. T2.35) ⁷⁶	(Tabla 2. T2.35) ⁷⁶	
(19)	$k_{idt} C_{R_{n,m}}(x)$	$\alpha [S_{n,m}]$	$\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$	$k_{idt} \lambda_{a_1 a_2}^L(x) \phi_{a_1 a_2}^L(x, z_1, z_2)$
		(Tabla 2. T2.5) ⁷⁶	(Tabla 2. T 2.5) ⁷⁶	
(20)	$k_{irs} C_S(x) C_{R_{n,m}}(x)$	$\alpha [S_{n,m}]$	$\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$	$k_{irs} C_S(x) \lambda_{a_1 a_2}^L(x) \phi_{a_1 a_2}^L(x, z_1, z_2)$
		(Tabla 2. T2.5) ⁷⁶	(Tabla 2. T 2.5) ⁷⁶	
(21)	$k_{im} C_M(x) C_{R_{n,m}}(x)$	$\alpha [S_{n,m}]$	$\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$	$k_{im} C_M(x) \lambda_{a_1 a_2}^L(x) \phi_{a_1 a_2}^L(x, z_1, z_2)$
		(Tabla 2. T2.5) ⁷⁶	(Tabla 2. T 2.5) ⁷⁶	

(22)	$k_{vp} m C_{R_{n,m}}(x) \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{y=0}^{\infty} C_{R_{j,y}}(x)$	$\alpha n^{2-i} m^{i-1} [S_{n,m}] \quad i = 1, 2$	$\alpha z_i \frac{\partial \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)}{\partial z_i} \quad i = 1, 2$	$k_{vp} \lambda_{0,0}^L(x) z_2 \frac{\delta \mu_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2)}{\delta z_2}$
		(Tabla 2. T2.29) ⁷⁶	(Tabla 2. T2.29) ⁷⁶	
(23)	$k_{vp} C_{R_{n,m}}(x) \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{y=1}^{\infty} y C_{P_{j,y}}(x)$	$\alpha [S_{n,m}]$	$\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$	$k_{vp} \mu_{0,1}^L(x) \lambda_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2)$
		(Tabla 2. T2.5) ⁷⁶	(Tabla 2. T 2.5) ⁷⁶	
	Término perteneciente al balance de masa de los radicales vivos $R_{h,m}$ (ecuación (59))	Forma general del término en la Tabla 2 de transformadas en Asteasuain y col.⁷⁰	Forma general del término transformado en la Tabla 2 de transformadas en Asteasuain y col.⁷⁰	Término perteneciente al balance de masa de los radicales vivos $R_{h,m}$ (ecuación (59)) transformado
(24)	$2f_1 k_1 C_{I_1}(x) \delta_{h,0} \delta_{m,0}$	$\alpha \delta_{n,u} \delta_{m,v} \quad u, v = 0, 1, 2, \dots$	$\alpha z_1^u z_2^v u^{a_1} v^{a_2}$	$2f_1 k_1 C_{I_1}(x) \delta_{a_3,0} \delta_{a_4,0}$
		(Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	(Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	
(25)	$2f_2 k_2 C_{I_2}(x) \delta_{h,0} \delta_{m,0}$	$\alpha \delta_{n,u} \delta_{m,v} \quad u, v = 0, 1, 2, \dots$	$\alpha z_1^u z_2^v u^{a_1} v^{a_2}$	$2f_2 k_2 C_{I_2}(x) \delta_{a_3,0} \delta_{a_4,0}$
		(Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	(Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	
(26)	$k_{mi} C_M(x)^3 \delta_{h,0} \delta_{m,1}$	$\alpha \delta_{n,u} \delta_{m,v} \quad u, v = 0, 1, 2, \dots$	$\alpha z_1^u z_2^v u^{a_1} v^{a_2}$	$k_{mi} C_M(x)^3 (z_4 + 2^{a_4} z_4^2) \delta_{a_3,0}$
		(Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	(Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	
(27)	$k_{mi} C_M(x)^3 \delta_{h,0} \delta_{m,2}$	$\alpha \delta_{n,u} \delta_{m,v} \quad u, v = 0, 1, 2, \dots$	$\alpha z_1^u z_2^v u^{a_1} v^{a_2}$	
		(Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	(Tabla 2. T 2.3) ⁷⁶	
(28)	$k_p C_M(x) C_{R_{h,m}}(x)$	$\alpha [S_{n,m}]$	$\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$	$k_p C_M(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)$
		(Tabla 2. T2.5) ⁷⁶	(Tabla 2. T 2.5) ⁷⁶	

- (29) $k_p C_M(x) C_{R_{h,m-1}}(x) (1 - \delta_{m,0})$ $\alpha [S_{n,m-1}]$
 (Tabla 2. T2.6)⁷⁶ $\alpha z_2 \sum_{r=0}^{a_2} \binom{a_2}{r} \lambda_{a_1,r}^S \phi_{a_1,r}^S(z_1, z_2)$ $k_p C_M(x) z_4 \sum_{k=0}^{a_4} \binom{a_4}{k} \lambda_{a_3,k}^S(x) \phi_{a_3,k}^S(x, z_3, z_4)$
- (30) $k_{idl} C_{R_{h,m}}(x)$ $\alpha [S_{n,m}]$
 (Tabla 2. T2.5)⁷⁶ $\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$ $k_{idl} \lambda_{a_3 a_4}^S(x) \phi_{a_3 a_4}^S(x, z_3, z_4)$
- (31) $k_{idl} \sum_{t=0}^{\infty} \sum_{y=0}^{\infty} C_{R_{t,y}}(x) \delta_{h,0} \delta_{m,1}$ $\alpha \delta_{n,u} \delta_{m,v} \quad u, v = 0, 1, 2, \dots$
 (Tabla 2. T 2.3)⁷⁶ $\alpha z_1^u z_2^v u^{a_1} v^{a_2}$ $k_{idl} \lambda_{0,0}^S(x) \delta_{a_3,0}$
- (32) $k_{irp} m C_{P_{h,m}}(x) \sum_{t=0}^{\infty} \sum_{y=0}^{\infty} C_{R_{t,y}}(x) (1 - \delta_{m,0})$ $\alpha n^{2-i} m^{i-1} [S_{n,m}] \quad i = 1, 2$
 (Tabla 2. T2.29)⁷⁶ $\alpha z_i \frac{\partial \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)}{\partial z_i} \quad i = 1, 2$ $k_{irp} \lambda_{0,0}^S(x) z_4 \frac{\delta \mu_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)}{\delta z_4}$
- (33) $k_{irp} C_{R_{h,m}}(x) \sum_{t=0}^{\infty} \sum_{y=1}^{\infty} y C_{P_{t,y}}(x)$ $\alpha [S_{n,m}]$
 (Tabla 2. T2.5)⁷⁶ $\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$ $k_{irp} \mu_{01}(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)$
- (34) $f_o k_o C_{O_2}(x)^{1,1} C_{R_{h,m}}(x)$ $\alpha [S_{n,m}]$
 (Tabla 2. T2.5)⁷⁶ $\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$ $f_o k_o C_{O_2}(x)^{1,1} \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)$
- (35) $k_o C_{O_2}(x)^{1,1} C_M(x) \delta_{h,0} \delta_{m,1}$ $\alpha \delta_{n,u} \delta_{m,v} \quad u, v = 0, 1, 2, \dots$
 (Tabla 2. T 2.3)⁷⁶ $\alpha z_1^u z_2^v u^{a_1} v^{a_2}$ $k_o C_{O_2}(x)^{1,1} C_M(x) z_4 \delta_{a_3,0}$
- (36) $k_{ic} C_{R_{h,m}}(x) \sum_{t=0}^{\infty} \sum_{y=0}^{\infty} C_{R_{t,y}}(x)$ $\alpha [S_{n,m}]$
 (Tabla 2. T2.5)⁷⁶ $\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$ $k_{ic} \lambda_{00}(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)$

$$(37) \quad k_{im} C_M(x) \sum_{t=0}^{\infty} \sum_{y=0}^{\infty} C_{R_t,y}(x) \delta_{h,0} \delta_{m,1} \quad \alpha \delta_{n,u} \delta_{m,v} \quad u, v = 0, 1, 2, \dots$$

(Tabla 2. T 2.3)⁷⁶

$$\alpha z_1^u z_2^v u^{a_1} v^{a_2}$$

(Tabla 2. T 2.3)⁷⁶

$$k_{im} C_M(x) \lambda_{0,0}^S(x) z_4 \delta_{a_3,0}$$

$$(38) \quad k_{bb} C_{R_{h-1,m}}(x) (1 - \delta_{h,0})$$

$$\alpha [S_{n,m-1}]$$

(Tabla 2. T2.6)⁷⁶

$$\alpha z_2 \sum_{r=0}^{a_2} \binom{a_2}{r} \lambda_{a_1,r}^S \phi_{a_1,r}^S(z_1, z_2)$$

(Tabla 2. T2.6)⁷⁶

$$k_{bb} z_3 \sum_{r=0}^{a_3} \binom{a_3}{r} \lambda_{r,a_4}^S \phi_{r,a_4}^S(x, z_3, z_4)$$

$$(39) \quad k_{bb} C_{R_{h,m}}(x)$$

$$\alpha [S_{n,m}]$$

(Tabla 2. T2.5)⁷⁶

$$\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$$

(Tabla 2. T 2.5)⁷⁶

$$k_{bb} \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)$$

$$(40) \quad k_{im} C_M(x) C_{R_{h,m}}(x)$$

$$\alpha [S_{n,m}]$$

(Tabla 2. T2.5)⁷⁶

$$\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$$

(Tabla 2. T 2.5)⁷⁶

$$k_{im} C_M(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)$$

$$(41) \quad k_{irs} C_S(x) \sum_{t=0}^{\infty} \sum_{y=0}^{\infty} C_{R_t,y}(x) \delta_{h,0} \delta_{m,0} \quad \alpha \delta_{n,u} \delta_{m,v} \quad u, v = 0, 1, 2, \dots$$

(Tabla 2. T 2.3)⁷⁶

$$\alpha z_1^u z_2^v u^{a_1} v^{a_2}$$

(Tabla 2. T 2.3)⁷⁶

$$k_{irs} C_S(x) \lambda_{0,0}^S(x) \delta_{a_3,0} \delta_{a_4,0}$$

$$(42) \quad k_{irs} C_S(x) C_{R_{h,m}}(x)$$

$$\alpha [S_{n,m}]$$

(Tabla 2. T2.5)⁷⁶

$$\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$$

(Tabla 2. T 2.5)⁷⁶

$$k_{irs} C_S(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)$$

Término perteneciente al balance de masa del polímero muerto $P_{h,m}$ (ecuación (60))

Forma general del término en la Tabla 2 de transformadas en Asteasuain y col.⁷⁰

Forma general del término transformado en la Tabla 2 de transformadas en Asteasuain y col.⁷⁰

Término perteneciente al balance de masa del polímero muerto $P_{h,m}$ (ecuación (60)) transformado

$$(43) \quad \frac{1}{2} k_{ic} \sum_{r=0}^h \sum_{s=0}^m C_{R_r,s}(x) C_{R_{h-r,m-s}}(x) \quad *$$

*

*

$$\frac{1}{2} k_{ic} \sum_{u=0}^{a_3} \binom{a_3}{u} \sum_{v=0}^{a_4} \binom{a_4}{v} \lambda_{a_3-u, a_4-v}^S(x) \phi_{a_3-u, a_4-v}^S(x, z_3, z_4) \lambda_{u,v}^S(x) \phi_{u,v}^S(x, z_3, z_4)$$

(44)	$k_{ldr} C_{R_{h,m}}(x)$	$\alpha[S_{n,m}]$ (Tabla 2. T2.5) ⁷⁶	$\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$ (Tabla 2. T 2.5) ⁷⁶	$k_{ldr} \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)$
(45)	$k_{irm} C_M(x) C_{R_{h,m}}(x)$	$\alpha[S_{n,m}]$ (Tabla 2. T2.5) ⁷⁶	$\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$ (Tabla 2. T 2.5) ⁷⁶	$k_{irm} C_M(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)$
(46)	$k_{irp} m C_{P_{h,m}}(x) \sum_{t=0}^{\infty} \sum_{y=0}^{\infty} C_{R_{t,y}}(x)$	$\alpha n^{2-i} m^{i-1} [S_{n,m}] \quad i = 1, 2$ (Tabla 2. T2.29) ⁷⁶	$\alpha z_i \frac{\partial \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)}{\partial z_i} \quad i = 1, 2$ (Tabla 2. T2.29) ⁷⁶	$k_{irp} \lambda_{0,0}^S(x) z_4 \frac{\delta \mu_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)}{\delta z_4}$
(47)	$k_{irp} C_{R_{h,m}}(x) \sum_{t=0}^{\infty} \sum_{y=1}^{\infty} y C_{P_{t,y}}(x)$	$\alpha[S_{n,m}]$ (Tabla 2. T2.5) ⁷⁶	$\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$ (Tabla 2. T 2.5) ⁷⁶	$k_{irp} \mu_{0,1}^S(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)$
(48)	$k_{irs} C_S(x) C_{R_{h,m}}(x)$	$\alpha[S_{n,m}]$ (Tabla 2. T2.5) ⁷⁶	$\alpha \lambda_{a_1 a_2}^S \phi_{a_1 a_2}^S(z_1, z_2)$ (Tabla 2. T 2.5) ⁷⁶	$k_{irs} C_S(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)$

*No se incluye ese término en la Tabla 2 de derivadas de Brandolin y col.⁷⁶ Se realiza la derivación por definición.

A partir de este punto, $\phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2)$ es la transformada pgf 2D de la distribución bivariable MWD-LCBD del radical vivo ($R_{n,m}$), mientras que $\varphi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2)$ es la transformada pgf 2D de la distribución MWD-LCBD del polímero muerto ($P_{n,m}$). Asimismo, $\phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)$ es la transformada pgf 2D de la distribución bivariable MWD-SCBD del radical vivo ($R_{h,m}$), mientras que $\varphi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)$ es la transformada pgf 2D de la distribución bivariable MWD-SCBD del polímero muerto ($P_{h,m}$). Los símbolos z_1 y z_3 son las variables auxiliares de las pgf 2D que corresponden a la transformación de los dominios de las ramas largas y de las ramas cortas, respectivamente. Análogamente, z_2 y z_4 son las variables auxiliares de las pgf que corresponden a la transformación del dominio de la longitud de cadena. Los subíndices a_1 y a_2 corresponden al orden de las pgf y pueden tomar los siguientes valores: $(a_1, a_2) = (0,0); (0,1); (0,2)$. Para cada par de valores se obtiene la transformada pgf de la MWD-LCBD expresada como fracción en número, fracción en peso o fracción en peso por el peso molecular, respectivamente. Lo mismo aplica para los subíndices a_3 y a_4 en el caso de la transformada pgf de la MWD-SCBD.

En la mayoría de los casos los términos se pueden transformar de forma directa por la aplicación de la tabla de transformadas, como se muestra en la Tabla 3. Sin embargo, algunos de los términos que se verán a continuación requieren un análisis más detallado y hasta una derivación teórica, ya que no se encuentra su forma general en la tabla de transformadas.

- *Término (6) de la Tabla 3*

El delta de Kronecker que se utiliza en el término (6) (presentado también en la ecuación (65)), nos indica que el término es válido para todo el dominio distribuido de n y m excepto cuando $m=0$, debido a que no existen cadenas poliméricas con longitud de cadena nula. Al aplicar la propiedad distributiva al delta de Kronecker, como se muestra en la ecuación (66), el primer término resultante corresponde a la forma general de la Tabla 2 de transformadas de Brandolin y col.⁷⁶, término T2.6 (como se indica en la tercera columna de la Tabla 3), mientras que el segundo término corresponde a la forma general del término T2.7 de Brandolin y col.⁷⁶ Este último término resulta nulo porque

solo sería válido cuando $m=0$, lo cual no tendría sentido físico ya que las moléculas poliméricas con longitud de cadena nula no existen.

$$k_p C_M(x) C_{R_{n,m-1}}(x) (1 - \delta_{m,0}) \quad (65)$$

$$k_p C_M(x) C_{R_{n,m-1}}(x) - k_p C_M(x) C_{R_{n,m-1}}(x) \delta_{m,0} \quad (66)$$

- *Término (9) de la Tabla 3*

También en este caso el delta de Kronecker indica que el término es válido para todo el dominio distribuido de n y m , excepto para $n=1$ o $m=0$.

$$k_{trp} m C_{P_{n-1,m}}(x) \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{y=0}^{\infty} C_{R_{j,y}}(x) (1 - \delta_{n,1}) (1 - \delta_{m,0}) \quad (67)$$

$$k_{trp} \lambda_{0,0}^L m C_{P_{n-1,m}}(x) (1 - \delta_{n,1}) (1 - \delta_{m,0}) \quad (68)$$

De forma análoga se puede expresar como:

$$k_{trp} \lambda_{0,0}^L m C_{P_{n-1,m}}(x) - k_{trp} \lambda_{0,0}^L m C_{P_{n-1,m}}(x) \delta_{n,1} \delta_{m,0} \quad (69)$$

El primer término de la ecuación (69) se transforma según lo que indica el término T2.33 de la Tabla 2 de transformadas de Brandolin y col.⁷⁶ Mientras que el segundo término de la ecuación (69) resulta nulo según lo que indica el término T2.34 de la misma tabla de transformadas.⁷⁶

- *Término (44) de la Tabla 3*

Debido a que este término (presentado también en la ecuación (70)) no se encuentra en la Tabla 2 de transformadas de Brandolin y col.⁷⁶, su transformación se debe realizar de forma teórica.

$$\frac{1}{2} k_{tc} \sum_{r=0}^h \sum_{s=0}^m C_{R_{r,s}}(x) C_{R_{h-r,m-s}}(x) \quad (70)$$

Como primer paso se multiplica al término de la ecuación (70) por $\sum_{h=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} z_3^h z_4^m h^{a_3} m^{a_4}$:

$$\sum_{h=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} z_3^h z_4^m h^{a_3} m^{a_4} \left(\frac{1}{2} k_{tc} \sum_{r=0}^h \sum_{s=0}^m C_{R_{r,s}}(x) C_{R_{h-r,m-s}}(x) \right) \quad (71)$$

Reordenando:

$$\frac{1}{2} k_{ic} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{r=0}^h \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{s=0}^m z_3^h z_4^m h^{a_3} m^{a_4} C_{R_{r,s}}(x) C_{R_{h-r,m-s}}(x) \quad (72)$$

Notando que existe una relación entre las variables h y r , por un lado, y m y s , por el otro, se puede reescribir las sumatorias como:

$$\frac{1}{2} k_{ic} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{n=r}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{m=s}^{\infty} z_3^h z_4^m h^{a_3} m^{a_4} C_{R_{r,s}}(x) C_{R_{h-r,m-s}}(x) \quad (73)$$

Luego se realizan dos reemplazos, utilizando las variables auxiliares $w = m - s$ y $\tilde{n} = n - r$:

$$\frac{1}{2} k_{ic} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{\tilde{n}=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{w=0}^{\infty} z_3^{\tilde{n}+r} z_4^{w+s} (\tilde{n}+r)^{a_3} (w+s)^{a_4} C_{R_{r,s}}(x) C_{R_{\tilde{n},w}}(x) \quad (74)$$

Teniendo en cuenta que es posible expresar:

$$\begin{aligned} (\tilde{n}+r)^{a_3} &= \sum_{u=0}^{a_3} \binom{a_3}{u} \tilde{n}^u r^{a_3-u} \\ (w+s)^{a_4} &= \sum_{v=0}^{a_4} \binom{a_4}{v} w^v s^{a_4-v} \end{aligned} \quad (75)$$

se obtiene:

$$\frac{1}{2} k_{ic} \sum_{u=0}^{a_3} \binom{a_3}{u} \sum_{v=0}^{a_4} \binom{a_4}{v} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} r^{a_3-u} s^{a_4-v} z_3^r z_4^s C_{R_{r,s}}(x) \sum_{\tilde{n}=0}^{\infty} \sum_{w=0}^{\infty} \tilde{n}^u w^v z_3^{\tilde{n}} z_4^w C_{R_{\tilde{n},w}}(x) \quad (76)$$

A partir de la definición de las pgf, según la ecuación (61), adaptada al mecanismo cinético correspondiente a la producción de ramas cortas, se obtiene el término transformado:

$$\frac{1}{2} k_{ic} \sum_{u=0}^{a_3} \binom{a_3}{u} \sum_{v=0}^{a_4} \binom{a_4}{v} \lambda_{a_3-u, a_4-v}^S(x) \phi_{a_3-u, a_4-v}^S(x, z_3, z_4) \lambda_{u,v}^S(x) \phi_{u,v}^S(x, z_3, z_4) \quad (77)$$

Los tres términos recién detallados requieren un tratamiento especial, mientras que los demás términos de los balances de masa de las ecuaciones (57) y (58) pueden transformarse directamente usando la Tabla 2 de transformadas de Brandolin y col.⁷⁶

Los respectivos balances de las pgf 2D de las distribuciones bivariables MWD-LCBD de las especies consideradas son:

Balace de la pgf 2D de la distribución MWD-LCBD ($\phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2)$, $a_1 = 0, a_2 = 0, 1, 2$) de los radicales vivos

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2) v(x))}{dx} &= 2f_1 k_1 C_{I_1}(x) z_1 \delta_{a_2, 0} + 2f_2 k_2 C_{I_2}(x) z_1 \delta_{a_2, 0} \\
&+ k_{mi} C_M(x)^3 z_1 z_2 + 2^{a_2} k_{mi} C_M(x)^3 z_1 z_2^2 - k_p C_M(x) \lambda_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2) \\
&+ k_p C_M(x) z_2 \sum_{k=0}^{a_2} \binom{a_2}{k} \lambda_{a_1, k}^L(x) \phi_{a_1, k}^L(x, z_1, z_2) - k_{idt} \lambda_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2) \\
&+ k_{idt} \lambda_{0, 0}^L(x) z_1 \delta_{a_2, 0} - k_{irp} \mu_{0, 1}^L(x) \lambda_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2) \\
&+ k_{irp} \lambda_{0, 0}^L(x) z_1 z_2 \sum_{k=0}^{a_1} \binom{a_1}{k} \frac{\delta \mu_{k, a_2}^L(x) \phi_{k, a_2}^L(x, z_1, z_2)}{\delta z_2} - f_o k_o C_{O_2}(x)^{1,1} \lambda_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2) \\
&+ k_o C_{O_2}(x)^{1,1} C_M(x) (z_1 \delta_{a_2, 0} + z_1 z_2) - k_{ic} \lambda_{0, 0}^L(x) \lambda_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2) \\
&+ k_{irm} C_M(x) \lambda_{0, 0}^L(x) z_1 z_2 - k_{irm} C_M(x) \lambda_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2) \\
&+ k_{irs} C_S(x) \lambda_{0, 0}^L(x) z_1 \delta_{a_2, 0} - k_{irs} C_S(x) \lambda_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2)
\end{aligned} \tag{78}$$

Balace de la pgf 2D de la distribución MWD-LCBD ($\phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2)$, $a_1 = 0, a_2 = 0, 1, 2$) del polímero muerto

$$\begin{aligned}
\frac{d(\mu_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2) v(x))}{dx} &= k_{irm} C_M(x) \lambda_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2) \\
&+ k_{irs} C_S(x) \lambda_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2) \\
&- k_{irp} \lambda_{0, 0}^L(x) z_2 \frac{\delta \mu_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2)}{\delta z_2} + k_{irp} \mu_{0, 1}^L(x) \lambda_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2) \\
&+ k_{idt} \lambda_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2) \\
&+ \frac{1}{2} \frac{k_{ic}}{z_1} \left(\sum_{u=0}^{a_1} \sum_{v=0}^{a_2} \sum_{t=0}^{a_1-u} \binom{a_1}{u} \binom{a_2}{v} \binom{a_1-u}{t} (-1)^{a_1-u-t} \lambda_{t, a_2-v}^L(x) \phi_{t, a_2-v}^L(x, z_1, z_2) \right) \\
&\left(\lambda_{u, v}^L(x) \phi_{u, v}^L(x, z_1, z_2) \right)
\end{aligned} \tag{79}$$

De igual manera, al transformar cada uno de los términos de los balances de masa obtenidos en las ecuaciones (59) y (60), se obtienen los respectivos balances de las pgf 2D de la distribución bivariable MWD-SCBD de las especies consideradas, los cuales se detallan en las ecuaciones (80) y (81):

Balance de la pgf 2D de la distribución MWD-SCBD ($\phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)$, $a_3 = 0, a_4 = 0, 1, 2$) de los radicales vivos

$$\begin{aligned}
\frac{d(\lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4) v(x))}{dx} &= 2f_1 k_1 C_{I_1}(x) \delta_{a_3, 0} \delta_{a_4, 0} + 2f_2 k_2 C_{I_2}(x) \delta_{a_3, 0} \delta_{a_4, 0} \\
&+ k_{mi} C_M(x)^3 (z_4 + 2^{a_4} z_4^2) \delta_{a_3, 0} - k_p C_M(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4) \\
&+ k_p C_M(x) z_4 \sum_{k=0}^{a_4} \binom{a_4}{k} \lambda_{a_3, k}^S(x) \phi_{a_3, k}^S(x, z_3, z_4) - k_{idt} \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4) \\
&+ k_{idt} \lambda_{0, 0}^S(x) + k_{irp} \lambda_{0, 0}^S(x) z_4 \frac{\delta \mu_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)}{\delta z_4} \\
&- k_{irp} \mu_{01}(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4) - f_o k_o C_{O_2}(x)^{1.1} \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4) \\
&+ k_o C_{O_2}(x)^{1.1} C_M(x) z_4 \delta_{a_3, 0} - k_{ic} \lambda_{00}(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4) \\
&+ k_{irm} C_M(x) \lambda_{0, 0}^S(x) z_4 \delta_{a_3, 0} - k_{irm} C_M(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4) \\
&+ k_{irs} C_S(x) \lambda_{0, 0}^S(x) \delta_{a_3, 0} \delta_{a_4, 0} - k_{irs} C_S(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4) \\
&+ k_{bb} z_3 \sum_{r=0}^{a_3} \binom{a_3}{r} \lambda_{r, a_4}^S(x) \phi_{r, a_4}^S(x, z_3, z_4) - k_{bb} \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)
\end{aligned} \tag{80}$$

Balance de la pgf 2D de la distribución MWD-SCBD ($\phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)$, $a_3 = 0, a_4 = 0, 1, 2$) del polímero muerto

$$\begin{aligned}
\frac{d(\mu_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4) v(x))}{dx} &= k_{irm} C_M(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4) \\
&+ k_{irs} C_S(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4) - k_{irp} \lambda_{0, 0}^S(x) z_4 \frac{\delta \mu_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)}{\delta z_4} \\
&+ k_{irp} \mu_{0, 1}^S(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4) + k_{idt} \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4) \\
&+ \frac{1}{2} k_{ic} \sum_{u=0}^{a_3} \binom{a_3}{u} \sum_{v=0}^{a_4} \binom{a_4}{v} \lambda_{a_3-u, a_4-v}^S(x) \phi_{a_3-u, a_4-v}^S(x, z_3, z_4) \lambda_{u, v}^S(x) \phi_{u, v}^S(x, z_3, z_4)
\end{aligned} \tag{81}$$

Durante el proceso de transformación, surgen derivadas parciales con respecto a las variables auxiliares z_2 y z_4 , lo cual genera dificultades en la resolución numérica de los balances de las pgf. Por este motivo, estas derivadas se expresan de manera equivalente como:⁷⁶

$$\frac{\delta \mu_{a_1, a_2}^L(x) \phi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2)}{\delta z_2} = \frac{\mu_{a_1, a_2+1}^L(x) \phi_{a_1, a_2+1}^L(x, z_1, z_2)}{z_2} \tag{82}$$

$$\frac{\delta \mu_{a_3, a_4}^S(x) \phi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4)}{\delta z_4} = \frac{\mu_{a_3, a_4+1}^S(x) \phi_{a_3, a_4+1}^S(x, z_3, z_4)}{z_4} \tag{83}$$

Al reemplazar el término de la derivada en la ecuación (78), usando la ecuación (82), aparece la pgf de orden a_2+1 . Esto conduce a un sistema no cerrado de ecuaciones. Para obtener un sistema cerrado con a_2 con un valor máximo de 2, la pgf $\varphi_{0,3}^L(x, z_1, z_2)$ se expresa en términos de las pgf de menor orden aplicando una técnica de clausura:

$$\varphi_{0,3}^L(x, z_1, z_2) = \frac{\varphi_{0,2}^L(x, z_1, z_2)^2}{\varphi_{0,1}^L(x, z_1, z_2)} + \varphi_{0,2}^L(x, z_1, z_2) - \varphi_{0,1}^L(x, z_1, z_2) \quad (84)$$

Lo mismo aplica para la ecuación (81) cuando $a_4=2$ y aparece $\varphi_{0,3}^S(x, z_3, z_4)$. Esta ecuación de clausura se obtuvo asumiendo que la distribución que se desea obtener sigue una distribución de Poisson. Se ha demostrado en trabajos previos que esta suposición genera un error despreciable en el cálculo de distribuciones de distintas formas.⁷⁶

Como puede verse en las ecuaciones (78) a (81), los balances de las pgf son funciones de los momentos de doble índice de las distribuciones bivariantes, por lo que es necesario plantear también los balances para dichos momentos. Para obtenerlos, se utiliza el conocido método de los momentos.⁴⁰ Los balances resultantes se muestran en las ecuaciones (85) a (88):

Balance del momento doble de orden (a_1, a_2) de la distribución bivariable MWD-LCBD de los radicales vivos $(\lambda_{a_1, a_2}^L(x), a_1 = 0, a_2 = 0, 1, 2)$

$$\begin{aligned} \frac{d(\lambda_{a_1, a_2}^L(x)v(x))}{dx} &= 2f_1k_1C_{I_1}(x)\delta_{a_2, 0} + 2f_2k_2C_{I_2}(x)\delta_{a_2, 0} + k_{mi}C_M(x)^3 \\ &+ 2^{a_2}k_{mi}C_M(x)^3 - k_pC_M(x)\lambda_{a_1, a_2}^L(x) + k_pC_M(x)\sum_{k=0}^{a_2} \binom{a_2}{k}\lambda_{a_1, k}^L(x) \\ &- k_{idt}\lambda_{a_1, a_2}^L(x) + k_{idt}\lambda_{0, 0}^L(x)\delta_{a_2, 0} + k_{irp}\lambda_{0, 0}^L(x)\sum_{k=0}^{a_1} \binom{a_1}{k}\mu_{k, a_2+1}^L(x) \\ &- k_{irp}\mu_{0, 1}^L(x)\lambda_{a_1, a_2}^L(x) - f_0k_0C_{O_2}(x)^{1.1}\lambda_{a_1, a_2}^L(x) + k_0C_{O_2}(x)^{1.1}C_M(x) \\ &- k_{ic}\lambda_{0, 0}^L(x)\lambda_{a_1, a_2}^L(x) + k_{irm}C_M(x)\lambda_{0, 0}^L(x) - k_{irm}C_M(x)\lambda_{a_1, a_2}^L(x) \\ &+ k_{irs}C_S(x)\lambda_{0, 0}^L(x)\delta_{a_2, 0} - k_{irs}C_S(x)\lambda_{a_1, a_2}^L(x) \end{aligned} \quad (85)$$

Balance del momento doble de orden (a_1, a_2) de la distribución bivariable MWD-LCBD del polímero muerto $(\mu_{a_1, a_2}^L(x), a_1 = 0, a_2 = 0, 1, 2)$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{a_1, a_2}^L(x)v(x))}{dx} &= k_{irm} C_M(x) \lambda_{a_1, a_2}^L(x) - k_{irp} \lambda_{0,0}^L(x) \mu_{a_1, a_2+1}^L(x) \\ &+ k_{irp} \mu_{0,1}^L(x) \lambda_{a_1, a_2}^L(x) + k_{irs} C_S(x) \lambda_{a_1, a_2}^L(x) + k_{idt} \lambda_{a_1, a_2}^L(x) \\ &+ \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{l=0}^{a_1} \sum_{r=0}^l \sum_{p=0}^{a_2} \binom{a_1}{l} \binom{l}{r} \binom{a_2}{p} (-1)^{l-r} \lambda_{a_1-l, a_2-p}^L(x) \lambda_{r,p}^L(x) \end{aligned} \quad (86)$$

Balance del momento doble de orden (a_3, a_4) de la distribución bivariable MWD-SCBD de los radicales vivos $(\lambda_{a_3, a_4}^S(x), a_3 = 0, a_4 = 0, 1, 2)$

$$\begin{aligned} \frac{d(\lambda_{a_3, a_4}^S(x)v(x))}{dx} &= 2f_1 k_1 C_{I_1}(x) \delta_{a_3,0} \delta_{a_4,0} + 2f_2 k_2 C_{I_2}(x) \delta_{a_3,0} \delta_{a_4,0} \\ &+ k_{mi} C_M(x)^3 \delta_{a_3,0} + k_{mi} C_M(x)^3 2^{a_4} \delta_{a_3,0} - k_p C_M(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(z) \\ &+ k_p C_M(x) \sum_{k=0}^{a_4} \binom{a_4}{k} \lambda_{a_3, k}^S(zx) - k_{idt} \lambda_{a_3, a_4}^S(x) + k_{idt} \lambda_{0,0}^S(x) \delta_{a_3,0} \delta_{a_4,0} \\ &+ k_{irp} \lambda_{0,0}^S(x) \mu_{a_3, a_4+1}^S(x) - k_{irp} \mu_{0,1}^S(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) - f_0 k_0 C_{O_2}(x)^{1.1} \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \\ &+ k_0 C_{O_2}(x)^{1.1} C_M(x) - k_{tc} \lambda_{0,0}^S(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) + k_{irm} C_M(x) \lambda_{0,0}^S(x) \delta_{a_3,0} \\ &- k_{irm} C_M(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) + k_{irs} C_S(x) \lambda_{0,0}^S(z) \delta_{a_3,0} \delta_{a_4,0} - k_{irs} C_S(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \\ &+ k_{bb} \sum_{l=0}^{a_3} \binom{a_3}{l} \lambda_{l, a_4}^S(x) - k_{bb} \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \end{aligned} \quad (87)$$

Balance del momento doble de orden (a_3, a_4) de la distribución bivariable MWD-SCBD del polímero muerto $(\mu_{a_3, a_4}^S(x), a_3 = 0, a_4 = 0, 1, 2)$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{a_3, a_4}^S(x)v(x))}{dx} &= k_{irm} C_M(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) - k_{irp} \lambda_{0,0}^S(x) \mu_{a_1, a_2+1}^S(x) \\ &+ k_{irp} \mu_{0,1}^S(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) + k_{irs} C_S(x) \lambda_{a_3, a_4}^S(x) + k_{idt} \lambda_{a_3, a_4}^S(x) \\ &+ \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{x=0}^{a_3} \sum_{y=0}^{a_4} \binom{a_3}{x} \binom{a_4}{y} \lambda_{a_3-x, a_4-y}^S(x) \lambda_{x,y}^S(x) \end{aligned} \quad (88)$$

Aquí, como en las ecuaciones (78) a (81), $\lambda_{a_1, a_2}^L(x)$ representa el momento de la distribución bivariable MWD-LCBD de los radicales vivos, $\mu_{a_1, a_2}^L(x)$ el momento de la distribución bivariable MWD-LCBD del polímero muerto, $\lambda_{a_3, a_4}^S(x)$ el momento de la distribución MWD-SCBD de los radicales vivos y $\mu_{a_3, a_4}^S(x)$ el momento de la distribución bivariable MWD-SCBD del polímero muerto. Los subíndices a_1, a_2, a_3 y a_4 corresponden al orden de los momentos y pueden tomar los siguientes valores: $(a_1, a_2) = (0,0); (0,1); (0,2)$ y $(a_3, a_4) = (0,0); (0,1); (0,2)$.

Al igual que ocurre en los balances de las pgf, los momentos de orden tres con respecto al dominio distribuido de la longitud de cadena aparecen en las ecuaciones (86) y (88), cuando $a_2 = a_4 = 2$. Los mismos también se calculan con ecuaciones de clausura como las que se muestran en las ecuaciones (89) y (90):^{76, 92}

$$\mu_{0,3}^L(x) = \frac{\mu_{0,2}^L(x)^2}{\mu_{0,1}^L(x)} + \mu_{0,2}^L(x) - \mu_{0,1}^L(x) \quad (89)$$

$$\mu_{0,3}^S(x) = \frac{\mu_{0,2}^S(x)^2}{\mu_{0,1}^S(x)} + \mu_{0,2}^S(x) - \mu_{0,1}^S(x) \quad (90)$$

Dado que también es necesario conocer las concentraciones de las especies de bajo peso molecular, sus balances de masa (ecuaciones (37) a (42)) también deben resolverse. Para ello, es necesario expresarlos en términos de los momentos con el fin de poder resolverlos en conjunto con las ecuaciones de balance de los momentos y de las pgf. Esto se muestra en las ecuaciones (91) a (96):

Mezclas de iniciadores (I_k)

$$r_{I_k} = -k_k C_{I_k}(x) \quad (91)$$

Oxígeno (O_2)

$$\begin{aligned} r_{O_2} &= -k_0 C_{O_2}(x)^{1.1} C_M(x) - f_o k_o C_{O_2}(x)^{1.1} \lambda_{0,0}^L(x) \\ &= -k_0 C_{O_2}(x)^{1.1} C_M(x) - f_o k_o C_{O_2}(x)^{1.1} \lambda_{0,0}^S(x) \end{aligned} \quad (92)$$

Agente de transferencia de cadena (S)

$$r_S = -k_{trs} C_s(x) \lambda_{0,0}^L(x) = -k_{trs} C_s(x) \lambda_{0,0}^S(x) \quad (93)$$

Monómero (M)

$$\begin{aligned} r_M &= -k_0 C_M(x) C_{O_2}(x)^{1.1} - 3k_{mi} C_M(x)^3 - k_p C_M(x) \lambda_{0,0}^L(x) - k_{irm} C_M(x) \lambda_{0,0}^L(x) \\ &= -k_0 C_M(x) C_{O_2}(x)^{1.1} - 3k_{mi} C_M(x)^3 - k_p C_M(x) \lambda_{0,0}^S(x) - k_{irm} C_M(x) \lambda_{0,0}^S(x) \end{aligned} \quad (94)$$

Grupos Metilos (Me)

$$r_{Me} = k_{bb} \lambda_{0,0}^L(x) = k_{bb} \lambda_{0,0}^S(x) \quad (95)$$

Ramas largas (LCB)

$$r_{LCB} = k_{mp} \lambda_{0,0}^L(x) \mu_{0,1}^L(x) = k_{mp} \lambda_{0,0}^S(x) \mu_{0,1}^S(x) \quad (96)$$

Los momentos de doble índice también se utilizan en el cálculo de pesos moleculares promedio (ecuaciones (97) y (98)), de la dispersión (ecuación (99)) y de las densidades promedio de ramificación (ecuaciones (100) y (101)):

$$\overline{M}_n(x) = M_{w,mon} \frac{\lambda_{0,1}^L(x) + \mu_{0,1}^L(x)}{\lambda_{0,0}^L(x) + \mu_{0,0}^L(x)} = M_{w,mon} \frac{\lambda_{0,1}^S(x) + \mu_{0,1}^S(x)}{\lambda_{0,0}^S(x) + \mu_{0,0}^S(x)} \quad (97)$$

$$\overline{M}_w(x) = M_{w,mon} \frac{\lambda_{0,2}^L(x) + \mu_{0,2}^L(x)}{\lambda_{0,1}^L(x) + \mu_{0,1}^L(x)} = M_{w,mon} \frac{\lambda_{0,2}^S(x) + \mu_{0,2}^S(x)}{\lambda_{0,1}^S(x) + \mu_{0,1}^S(x)} \quad (98)$$

$$D(z) = \frac{\overline{M}_w(x)}{\overline{M}_n(x)} \quad (99)$$

$$\frac{SCB}{1000C}(x) = \frac{500C_{Me}(x)}{\lambda_{0,1}^L(x) + \mu_{0,1}^L(x)} = \frac{500C_{Me}(x)}{\lambda_{0,1}^S(x) + \mu_{0,1}^S(x)} \quad (100)$$

$$\frac{LCB}{1000C}(x) = \frac{500C_{LCB}(x)}{\lambda_{0,1}^L(x) + \mu_{0,1}^L(x)} = \frac{500C_{LCB}(x)}{\lambda_{0,1}^S(x) + \mu_{0,1}^S(x)} \quad (101)$$

Cabe destacar que los dos conjuntos de ecuaciones que se utilizaron para modelizar el reactor difieren solamente en cuál tipo de rama tienen en cuenta. Entonces, tanto los momentos correspondientes al conjunto de las ramas largas (con el superíndice "L") como los correspondientes al conjunto de las ramas cortas (con el superíndice "S") pueden usarse para calcular las propiedades promedio y las concentraciones de las especies pequeñas.

En el segundo paso de la técnica de modelizado de las pgf el conjunto de valores que se obtiene de la resolución numérica de los balances de las pgf debe ser invertido para recuperar la distribución bivariable deseada. En este caso se utilizó el método de inversión Papoulis-IFG 2D.⁸⁰ Su fórmula de inversión es:

$$d_{a_1, a_2}^L(x, n, m) = \frac{\ln(2)}{mN_{IFG}^L} \sum_{j_1=0}^{N_p^L} \sum_{j_2=0}^{N_{IFG}^L-1} \left(\begin{array}{l} f_r^L \left(x, z_1 = e^{ij_2 \frac{2\pi}{N_{IFG}^L}}, z_2 = e^{\frac{(2j_1+1)\ln(2)}{m}} \right) \cos \left(nj_2 \frac{2\pi}{N_{IFG}^L} \right) v_{j_1} \\ + f_i^L \left(x, z_1 = e^{ij_2 \frac{2\pi}{N_{IFG}^L}}, z_2 = e^{\frac{(2j_1+1)\ln(2)}{m}} \right) \sin \left(nj_2 \frac{2\pi}{N_{IFG}^L} \right) v_{j_1} \end{array} \right) \quad (102)$$

$$a_1 = 0, a_2 = 0, 1, 2$$

$$d_{a_3, a_4}^S(x, h, m) = \frac{\ln(2)}{mN_{IFG}^S} \sum_{j_1=0}^{N_p^S} \sum_{j_2=0}^{N_{IFG}^S-1} \left(\begin{array}{l} f_r^S \left(x, z_3 = e^{ij_2 \frac{2\pi}{N_{IFG}^S}}, z_4 = e^{\frac{(2j_1+1)\ln(2)}{m}} \right) \cos \left(hj_2 \frac{2\pi}{N_{IFG}^S} \right) v_{j_1} \\ + f_i^S \left(x, z_3 = e^{ij_2 \frac{2\pi}{N_{IFG}^S}}, z_4 = e^{\frac{(2j_1+1)\ln(2)}{m}} \right) \sin \left(hj_2 \frac{2\pi}{N_{IFG}^S} \right) v_{j_1} \end{array} \right) \quad (103)$$

$$a_3 = 0, a_4 = 0, 1, 2$$

Las variables $d_{a_1, a_2}^L(x, n, m)$ y $d_{a_3, a_4}^S(x, h, m)$ son las distribuciones MWD-LCBD y MWD-SCBD, respectivamente, del polímero muerto en función de la distancia axial x . Se expresan en fracción en número cuando $(a_1, a_2) = (0, 0)$ o $(a_3, a_4) = (0, 0)$, fracción en peso cuando $(a_1, a_2) = (0, 1)$ o $(a_3, a_4) = (0, 1)$ o fracción en peso por peso molecular cuando $(a_1, a_2) = (0, 2)$ o $(a_3, a_4) = (0, 2)$.

El método de inversión elegido requiere que las variables auxiliares z_1 y z_3 sean complejas, lo cual genera que las pgf 2D también lo sean. Para resolver los balances de estas pgf complejas las ecuaciones (78) a (81) se dividen en sus partes real e imaginaria, y se resuelven como ecuaciones diferentes. Los valores obtenidos se introducen en las fórmulas de inversión donde: $f_r^L(x, z_1, z_2) = \Re(\varphi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2))$, $f_i^L(x, z_1, z_2) = \Im(\varphi_{a_1, a_2}^L(x, z_1, z_2))$, $f_r^S(x, z_3, z_4) = \Re(\varphi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4))$ y $f_i^S(x, z_3, z_4) = \Im(\varphi_{a_3, a_4}^S(x, z_3, z_4))$.

Además, las fórmulas de inversión presentadas en las ecuaciones (102) y (103) determinan los valores de z_1, z_2, z_3 y z_4 para los cuales los balances de las pgf de las ecuaciones (78) a (81) deben ser parametrizadas.

Las fórmulas de inversión (102) y (103) requieren el cálculo del vector \mathbf{v} , definido por:

$$\mathbf{v} = (\mathbf{A})^{-1} \cdot \mathbf{L}_{2N}(1/2) \quad (104)$$

En esta ecuación, \mathbf{A} es una matriz triangular inferior cuyos elementos son:

$$A_{i,j} = \frac{(i-j+1)_j}{2(i+1/2)_{j+1}} \quad j=0, \dots, i \text{ and } i=0, \dots, N_p^* \quad (105)$$

El numerador y el denominador de la ecuación (105) se calculan de acuerdo a la ecuación (106), donde u representa la expresión entre paréntesis y k el subíndice:

$$(u)_k = \begin{cases} 1 & k=0 \\ u(u+1)\dots(u+k-1) & k>0 \end{cases} \quad (106)$$

Adicionalmente, la variable \mathbf{L}_{2N} es un vector cuyos elementos son los polinomios de Legendre de orden 2 evaluados en $s=1/2$, los cuales se calculan como:

$$\begin{aligned} L_0(s) &= 1 \\ L_1(s) &= s \\ &\dots \\ (l+1)L_{l+1}(s) &= (2l+1)sL_l(s) - lL_{l-1}(s) \end{aligned} \quad (107)$$

El método de inversión Papoulis-IFG 2D posee dos parámetros, que deben ser definidos por el usuario. Los mismos tienen influencia en la exactitud de la inversión y en el número necesario de evaluaciones de las pgf. El parámetro N_{IFG}^L debe ser mayor que el valor más grande de la dimensión n para asegurarse de que el error en esta dimensión sea despreciable.⁸⁰ La misma condición aplica para N_{IFG}^S en la dimensión de h . Por otro lado, el parámetro N_p^* posee un valor óptimo que minimiza el error de inversión en la dimensión de m . A diferencia de N_{IFG}^L , el valor óptimo de N_p^* es independiente del rango de la dimensión m . Si bien no existe una forma exacta de determinar el valor de este último parámetro, se sabe que el mismo representa el número de términos en la expansión polinomial del método de inversión en la dimensión de m de la distribución. Por lo tanto, cuanto mayor sea su valor se reduce el error de truncado, sin embargo, al

mismo tiempo, se puede incrementar el error de redondeo. Existe un valor óptimo que minimiza el error total, el cual puede ser encontrado por prueba y error, chequeando que haya una convergencia de la distribución recuperada para sucesivos valores de dicho parámetro. Teniendo esto en cuenta los valores utilizados en esta tesis fueron: $N_{IFG}^L = 11$, $N_{IFG}^S = 200$, $N_p^L = N_p^S = 11$.

A partir de las distribuciones bivariantes obtenidas, se calculan las distribuciones de densidad de ramificaciones largas y cortas como función del peso molecular:

$$\frac{LCB}{1000C}(x, m) = 500 \frac{n_w(x, m)}{m} \quad (108)$$

$$\frac{SCB}{1000C}(x, m) = 500 \frac{\sum_{h=1}^{\infty} h d_{0,0}^S(x, h, m)}{m \sum_{h=1}^{\infty} d_{0,0}^S(x, h, m)} \quad (109)$$

El índice de ramificación (g) es un parámetro ampliamente utilizado para expresar el grado de ramificación de una muestra de polímero.⁹³ El mismo se define como la relación entre el radio medio de giro de una molécula ramificada (\bar{S}_0^{2r}), de un dado peso molecular, y el radio medio de giro de una molécula lineal del mismo peso molecular (\bar{S}_0^{2l}). Este índice puede variar con el tipo y funcionalidad de las ramificaciones, con la distribución de las LCB y con el número total de LCB por molécula. Debido a que se encuentra fuertemente relacionado con el comportamiento reológico de una muestra polimérica, es importante su incorporación en modelos que predicen el comportamiento reológico de los polímeros. Debido a que la obtención experimental de \bar{S}_0^2 puede resultar dificultosa,⁹⁴ se han desarrollado algunos modelos teóricos para la obtención de g en función de otras variables de más fácil acceso. Muchos de los modelos matemáticos que se enfocan en la predicción de la MWD-LCBD utilizan esta información molecular para la predicción de g . Aquellos que aplican métodos MC, son capaces de predecir \bar{S}_0^2 y g por medio de la reconstrucción 3D de las configuraciones espaciales de las moléculas ramificadas utilizando simulaciones aleatorias.³⁵ Otros utilizaron representaciones teóricas gráficas de las moléculas ramificadas para encontrar el \bar{S}_0^2 .⁹⁵ ⁹⁶ Muchos autores han aplicado algunas de las relaciones halladas por Zimm y col.⁹³ entre g y el número de LCB, para polímeros con distinto tipo de funcionalidad. En la

presente tesis se utilizó una ecuación desarrollada por Zimm y col.⁹³ para la predicción de g de polímeros con ramificaciones trifuncionales en función del peso molecular m . En el modelo se calcula este índice a lo largo de la distancia axial x del reactor. En la ecuación (110) se muestra la fórmula que permite calcular $g(x, m)$ expresado en términos del número promedio en peso de ramas largas por molécula ($n_w(x, m)$):

$$g(x, m) = \frac{6}{n_w(x, m)} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{2 + n_w(x, m)}{n_w(x, m)} \right)^{1/2} \ln \left(\frac{(2 + n_w(x, m))^{1/2} + n_w(x, m)^{1/2}}{(2 + n_w(x, m))^{1/2} - n_w(x, m)^{1/2}} \right) - 1 \right] \quad (110)$$

$$n_w(x, m) = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} (n-1) d_{0,1}^L(x, n, m)}{\sum_{n=1}^{\infty} d_{0,1}^L(x, n, m)} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} (n-1) d_{0,0}^L(x, n, m)}{\sum_{n=1}^{\infty} d_{0,0}^L(x, n, m)} \quad (111)$$

donde $d_{0,1}^L(x, n, m)$ es la MWD-LCBD expresada en fracción en peso y $d_{0,0}^L(x, n, m)$ es la MWD-LCBD expresada en fracción en número.

Cabe aclarar que la ecuación (110) fue desarrollada considerando que el polímero debe presentar distribuciones aleatorias tanto de peso molecular como de ramificaciones largas, sin embargo, se ha logrado aplicar con éxito a muestras de polímero como el LDPE que se considera en esta tesis.^{47, 97}

2.4. Modelizado de la distribución MWD univariable completa

Hasta el momento se ha explicado la implementación de la técnica de las pgf 2D para la predicción de las distribuciones bivariadas MWD-LCBD y MWD-SCBD. Estas distribuciones se utilizan como dato de entrada en el cálculo de otras propiedades de uso final del polímero. Este cálculo también requiere como dato la MWD univariable. Si bien la MWD se podría obtener mediante la suma, en la dimensión de las ramas, de la MWD-LCBD o de la MWD-SCBD, es más preciso el cálculo independiente de la MWD ya que se evita la propagación de errores que implica el cálculo en dos pasos a través de las distribuciones bivariadas. Es por eso que la MWD univariable se obtuvo de la técnica de modelizado de las pgf 1D. La aplicación de esta técnica es análoga a la de las pgf 2D, pero teniendo en cuenta que la única dimensión distribuida es la longitud de cadena. En las ecuaciones (112) y (113) se muestran las PBE de los radicales vivos (R_m) y polímero

muerto (P_m), las cuales pueden ser derivadas de cualquiera de los dos mecanismos cinéticos de la Tabla 1, teniendo en cuenta solo la dimensión de la longitud de cadena:

Radical vivo con longitud de cadena m: R_m

$$\begin{aligned}
\frac{d(C_{R_m}(x)v(x))}{dx} &= 2f_1k_1C_{I_1}(x)\delta_{m,0} + 2f_2k_2C_{I_2}(x)\delta_{m,0} + k_{mi}C_M(x)^3\delta_{m,1} \\
&+ k_{mi}C_M(x)^3\delta_{m,2} - k_pC_M(x)C_{R_m}(x) + k_pC_M(x)C_{R_{m-1}}(x)(1-\delta_{m,0}) \\
&- k_{idt}C_{R_m}(x) + k_{idt}\sum_{y=0}^{\infty}C_{R_y}(x)\delta_{m,0} + k_{trp}mC_{P_m}(x)\sum_{y=0}^{\infty}C_{R_y}(x)(1-\delta_{m,0}) \\
&- k_{trp}C_{R_m}(x)\sum_{y=1}^{\infty}yC_{P_y}(x) - f_0k_oC_{O_2}(x)^{1.1}C_{R_m}(x) + k_0C_{O_2}(x)^{1.1}C_M(x)\delta_{m,1} \\
&- k_{tc}C_{R_m}(x)\sum_{y=0}^{\infty}C_{R_y}(x) + k_{trm}C_M(x)\sum_{y=0}^{\infty}C_{R_y}(x)\delta_{m,1} - k_{trm}C_M(x)C_{R_m}(x) \\
&+ k_{trs}C_S(x)\sum_{y=0}^{\infty}C_{R_y}(x)\delta_{m,0} - k_{trs}C_S(x)C_{R_m}(x) \\
m &= 0, \dots, \infty
\end{aligned} \tag{112}$$

Polímero muerto con longitud de cadena m: P_m

$$\begin{aligned}
\frac{d(C_{P_m}(x)v(x))}{dx} &= \frac{1}{2}k_{tc}\sum_{s=0}^mC_{R_s}(x)C_{R_{m-s}}(x) + k_{idt}C_{R_m}(x) + k_{trs}C_S(x)C_{R_m}(x) \\
&+ k_{trm}C_M(x)C_{R_m}(x) - k_{trp}mC_{P_m}(x)\sum_{y=0}^{\infty}C_{R_y}(x) + k_{trp}C_{R_m}(x)\sum_{y=1}^{\infty}yC_{P_y}(x) \\
m &= 1, \dots, \infty
\end{aligned} \tag{113}$$

Los correspondientes balances transformados al dominio de las pgf 1D se muestran en las ecuaciones (114) y (115). La aplicación de la técnica de las pgf 1D se encuentra explicada con detalle en trabajos anteriores desarrollados por el grupo de investigación.⁷⁵

Balance de la pgf 1D de la MWD de los radicales vivos ($\phi_{a_2}(x, z_2)$, $a_2 = 0,1,2$)

$$\begin{aligned} \frac{d(\lambda_{a_2}(x)\phi_{a_2}(x, z_2)v(x))}{dx} &= 2f_1k_1C_{I_1}(x)\delta_{a_2,0} + 2f_2k_2C_{I_2}(x)\delta_{a_2,0} + k_{mi}C_M(x)^3z_2 \\ &+ 2^{a_2}k_{mi}C_M(x)^3z_2^2 - k_pC_M(x)\lambda_{a_2}(x)\phi_{a_2}(x, z_2) + k_pC_M(x)z_2 \sum_{k=0}^{a_2} \binom{a_2}{k} \lambda_k(x)\phi_k(x, z_2) \\ &- k_{idt}\lambda_{a_2}(x)\phi_{a_2}(x, z_2) + k_{idt}\lambda_0(x)\delta_{a_2,0} - k_{trp}\mu_1(x)\lambda_{a_2}(x)\phi_{a_2}(x, z_2) \\ &+ k_{trp}\lambda_0(x)\mu_{a_2+1}(x)\varphi_{a_2+1}(x, z_2) - f_0k_oC_{O_2}(x)^{1.1}\lambda_{a_2}(x)\phi_{a_2}(x, z_2) \\ &+ k_oC_{O_2}(x)^{1.1}C_M(x)z_2 - k_{ic}\lambda_0(x)\lambda_{a_2}(x)\phi_{a_2}(x, z_2) + k_{trm}C_M(x)\lambda_{0,0}^L(x)z_2 \\ &- k_{trm}C_M(x)\lambda_{a_2}(x)\phi_{a_2}(x, z_2) + k_{trs}C_S(x)\lambda_0(x)z_2\delta_{a_2,0} - k_{trs}C_S(x)\lambda_{a_2}(x)\phi_{a_2}(x, z_2) \end{aligned} \quad (114)$$

Balance de la pgf 1D de la MWD del polímero muerto ($\varphi_{a_2}(x, z_2)$, $a_2 = 0,1,2$)

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{a_2}(x)\varphi_{a_2}(x, z_2)v(x))}{dx} &= k_{trm}C_M(x)\lambda_{a_2}(x)\phi_{a_2}(x, z_2) + k_{trs}C_S(x)\lambda_{a_2}(x)\phi_{a_2}(x, z_2) \\ &- k_{trp}\lambda_0(x)\mu_{a_2+1}(x)\varphi_{a_2+1}(x, z_2) + k_{trp}\mu_1(x)\lambda_{a_2}(x)\phi_{a_2}(x, z_2) + k_{idt}\lambda_{a_2}(x)\phi_{a_2}(x, z_2) \\ &+ \frac{1}{2}k_{ic} \left(\sum_{v=0}^{a_2} \binom{a_2}{v} \lambda_{a_2-v}(x)\phi_{a_2-v}(x, z_2)\lambda_v(x)\phi_v(x, z_2) \right) \end{aligned} \quad (115)$$

Aquí, $\phi_{a_2}(x, z_2)$ es la transformada pgf 1D del radical vivo R_m y $\varphi_{a_2}(x, z_2)$ es la transformada pgf 1D del polímero muerto P_m ; z_2 es la variable auxiliar que corresponde a la transformación de la coordenada interna m que representa la longitud de cadena. El subíndice $a_2 = 0,1,2$ representa la transformada pgf de la MWD expresada en fracción en número, fracción en peso o fracción en peso por el peso molecular, respectivamente. Nuevamente, ocurre que cuando $a_2 = 2$ surge una pgf de mayor orden, $\varphi_3(x, z_2)$, en las ecuaciones (114) y (115) por lo que también se necesita incorporar una ecuación de clausura expresada en términos de las pgf de menor orden:

$$\varphi_{a_3}(x, z_2) = \frac{\varphi_{a_2}(x, z_2)^2}{\varphi_{a_1}(x, z_2)} + \varphi_{a_2}(x, z_2) - \varphi_{a_1}(x, z_2) \quad (116)$$

La ecuación (116) también fue derivada asumiendo que la distribución deseada tiene la forma de una distribución de Poisson, con el fin de poder expresar la pgf $\varphi_3(x, z_2)$ en términos de las de menor orden. Se ha demostrado previamente que esta suposición genera un error despreciable en el cálculo de la MWD.⁷⁴

Los momentos de orden a_2 de los radicales vivos, $\lambda_{a_2}(x)$, y los momentos de orden a_2 del polímero muerto, $\mu_{a_2}(x)$, se expresan a través de los siguientes balances:

Momento de orden a_2 de los radicales vivos

$$\begin{aligned} \frac{d(\lambda_{a_2}(x)v(x))}{dx} &= 2f_1k_1C_{I_1}(x)\delta_{a_2,0} + 2f_2k_2C_{I_2}(x)\delta_{a_2,0} + k_{mi}C_M(x)^3 + 2^{a_2}k_{mi}C_M(x)^3 \\ &- k_pC_M(x)\lambda_{a_2}(x) + k_pC_M(x)\sum_{k=0}^{a_2} \binom{a_2}{k}\lambda_k(x) - k_{idt}\lambda_{a_2}(x) + k_{idt}\lambda_0(x)\delta_{a_2,0} \\ &+ k_{ip}\lambda_0(x)\mu_{a_2+1}(x) - k_{ip}\mu_1(x)\lambda_{a_2}(x) - f_0k_0C_{O_2}(x)^{1.1}\lambda_{a_2}(x) + k_0C_{O_2}(x)^{1.1}C_M(x) \\ &- k_{ic}\lambda_0(x)\lambda_{a_2}(x) + k_{irm}C_M(x)\lambda_0(x) - k_{irm}C_M(x)\lambda_{a_2}(x) + k_{irs}C_S(x)\lambda_0(x)\delta_{a_2,0} \\ &- k_{irs}C_S(x)\lambda_{a_2}(x) \end{aligned} \quad (117)$$

Momento de orden a_2 del polímero muerto

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{a_2}(x)v(x))}{dx} &= k_{irm}C_M(x)\lambda_{a_2}(x) - k_{ip}\lambda_0(x)\mu_{a_2+1}(x) + k_{ip}\mu_1(x)\lambda_{a_2}(x) + k_{irs}C_S(x)\lambda_{a_2}(x) \\ &+ k_{idt}\lambda_{a_2}(x) + \frac{1}{2}k_{ic}\sum_{p=0}^{a_2} \binom{a_2}{p}\lambda_{a_2-p}(x)\lambda_p(x) \end{aligned} \quad (118)$$

También se aplica una ecuación de clausura para el momento de orden tres, $\mu_3(x)$:

$$\mu_3(x) = \frac{\mu_2(x)^2}{\mu_1(x)} + \mu_2(x) - \mu_1(x) \quad (119)$$

En el paso de la inversión de las transformadas pgf 1D de la MWD se utiliza el método de inversión de Papoulis.⁷⁷ La fórmula correspondiente es:

$$\begin{aligned} d_{a_2}(x, m) &= (\mathbf{b}(x, m))^T \mathbf{v} \\ a_2 &= 0, 1, 2 \end{aligned} \quad (120)$$

donde $d_{a_2}(x, m)$ representa a la MWD expresada en fracción en número ($a_2 = 0$), fracción en peso ($a_2 = 1$) o fracción en peso por peso molecular ($a_2 = 2$), respectivamente. Las transformadas pgf se encuentran incluidas en el vector $\mathbf{b}(x, m)$ el cual se define como:

$$b(x, m)_j = \frac{\ln(2)}{m} \varphi_{a_2} \left(x, z_2 = e^{-\binom{2j+1}{m} \frac{\ln(2)}{m}} \right) \quad j = 0 \dots N_p \quad (121)$$

N_p es el parámetro ajustable del método. Como se explicó anteriormente para el método de inversión bivariable Papoulis-IFG 2D, existe un valor de este parámetro ajustable que minimiza el error total de la inversión. El mismo se puede determinar por prueba y error chequeando que haya una convergencia de la distribución recuperada para sucesivos valores de dicho parámetro. En este caso el valor hallado por sucesivas comparaciones de las MWD invertidas es $N_p = 11$. Por su parte, la variable \mathbf{v} es un vector constante cuyo cálculo detallado se puede encontrar en trabajos anteriores desarrollados por el grupo de investigación.⁷⁹

Capítulo 3

Contenido	3.1. Resultados del modelo determinístico del reactor tubular
	3.1.1. Predicción de la distribución bivariable MWD-LCBD
	3.1.2. Predicción de la distribución bivariable MWD-SCBD
	3.1.3. Predicción de propiedades moleculares en polímeros ramificados
	3.2. Efectos de las variaciones de condiciones operativas sobre las propiedades moleculares
	3.2.1. Variación del caudal principal de agente de transferencia de cadena (S)
	3.2.2 Variación de los caudales laterales de iniciador (I_1, I_2)

3.1. Resultados del modelo determinístico del reactor tubular

El modelo matemático del reactor tubular de producción de LDPE a alta presión descrito en el capítulo anterior se utilizó para estudiar la influencia de las condiciones operativas sobre la estructura molecular del polímero, por ejemplo, sobre las distribuciones bivariantes MWD-LCBD y MWD-SCBD y las distribuciones de $LCB/1000C(m)$, $n_w(m)$ y $g(m)$. Por un lado, se realizaron simulaciones del proceso bajo condiciones operativas para las cuales se dispone de cierta información experimental de las propiedades moleculares del polímero producido. En la Tabla 4 se muestran los parámetros operativos de diez casos llamados M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18. Los mismos se reportan referidos a los del caso operativo M01. Los valores de las condiciones operativas del caso M01 no se reportan por motivos de confidencialidad. Las condiciones operativas de estos casos cubren el rango típico de operación de un reactor tubular industrial que produce diversos grados de LDPE. Todas las condiciones operativas involucran una alimentación principal de monómero y agente de transferencia de cadena y dos alimentaciones laterales de iniciadores. Una de las principales diferencias entre las condiciones operativas se relaciona con el flujo másico del agente de transferencia de cadena, el cual se utiliza principalmente para controlar la longitud de cadena de las macromoléculas. El flujo másico de iniciador peróxido en las inyecciones laterales también difiere entre las condiciones operativas. El mismo determina la conversión y los perfiles de temperatura los cuales, a su vez, afectan a las LCB del polímero. Posteriormente, se realizó un análisis individual de la influencia de ciertas variables de operación, como la alimentación principal de agente de transferencia de cadena y las alimentaciones laterales de iniciador, sobre las propiedades del polímero. En este capítulo se discutirán los efectos de estas variables en las propiedades moleculares del polímero, mientras que, en el capítulo 5, se evaluará su influencia sobre las propiedades reológicas.

Tabla 4. Condiciones operativas de los casos M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18. Todos los valores se encuentran referidos a los de la muestra M01.

Condiciones operativas	M01	M02	M05	M06	M07	M08	M09	M10	M11	M18
Temperatura de entrada (°C)	1	1.003	0.920	0.991	0.931	0.949	0.994	0.922	0.974	0.908
Presión de entrada (bar)	1	0.996	0.939	1.000	1.004	0.934	1.074	1.009	1.004	1.004
Alimentación principal de oxígeno (kg/s)	1	0.999	0.998	0.975	0.855	0.923	0.858	0.972	0.920	0.856
Alimentación principal de agente de transferencia de cadena (kg/s)	1	1.605	1.685	0.612	0.586	0.064	0.993	0.092	3.513	1.777
Primera inyección lateral de iniciador (kg/s)	1	1.092	1.066	0.865	0.708	1.148	0.488	0.812	0.628	0.960
Segunda inyección lateral de iniciador (kg/s)	1	1.510	1.292	1.093	0.776	0.975	0.476	1.630	1.224	1.304
Alimentación principal de monómero (kg/s)	1	0.998	1.005	1.016	1.002	1.019	0.993	1.024	0.997	0.993
Ubicación de la primera inyección lateral (x/L) ^(b)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
Ubicación de la segunda inyección lateral (x/L) ^(b)	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63
Temperatura del agua en las zonas de camisa 1-8 (°C) ^(a)	1.000-1.340-0.995-0.995-0.995-0.995-0.995	0.961-1.340-0.964-1.010-0.970-0.969-1.010-1.006	0.922-1.343-0.925-0.989-0.935-0.929-0.991-0.984	0.941-1.352-0.941-0.967-0.951-0.947-0.967-0.963	0.965-1.374-1.006-1.007-1.011-1.009-1.005-0.999	0.979-1.361-0.982-1.021-0.988-0.984-1.021-1.015	1.006-1.371-1.009-1.021-1.013-1.012-1.022-1.013	0.954-1.361-0.955-0.980-0.964-0.960-0.980-0.974	0.961-1.359-0.964-1.021-0.974-0.972-1.024-1.013	0.990-1.358-0.984-1.007-0.991-0.990-1.006-1.000

(a) Las temperaturas de camisa se encuentran referidas a la temperatura de la primera zona de la muestra M01.

(b) Las ubicaciones de las inyecciones laterales se encuentran referidas a la longitud total del reactor L.

En la Tabla 5 se resumen algunas propiedades moleculares promedio como \overline{M}_n , \overline{M}_w y LCB/1000C, así como también la conversión a la salida del reactor, correspondientes a los polímeros obtenidos en los distintos casos de operación considerados. Las primeras tres propiedades moleculares se obtuvieron utilizando el método de los momentos, a través de las ecuaciones (97), (98) y (101), respectivamente, mientras que la conversión se obtuvo a través de la ecuación (33). Las mismas se comparan con datos experimentales disponibles. La caracterización molecular de cada una de las muestras se llevó a cabo previamente al desarrollo de esta tesis. La determinación de los pesos moleculares promedio y del contenido de ramificaciones largas se realizó mediante cromatografía por permeación de geles (GPC), mientras que el contenido de ramas cortas e insaturaciones se determinó mediante espectroscopía infrarrojo (IR). También se incluye el error relativo de cada propiedad molecular con respecto al correspondiente valor experimental. En general los resultados son aceptables excepto en ciertos casos, la mayoría relacionados con la predicción de \overline{M}_w , como por ejemplo en los casos de operación M07, M09 y M11. Cabe aclarar que el ajuste de los parámetros del modelo se realizó previamente al desarrollo de esta tesis utilizando estos datos experimentales de propiedades moleculares promedio.

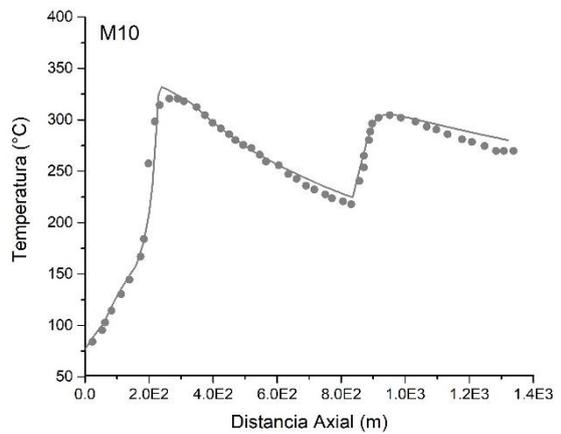
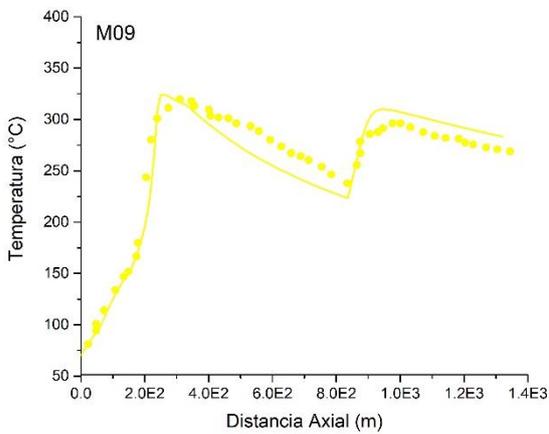
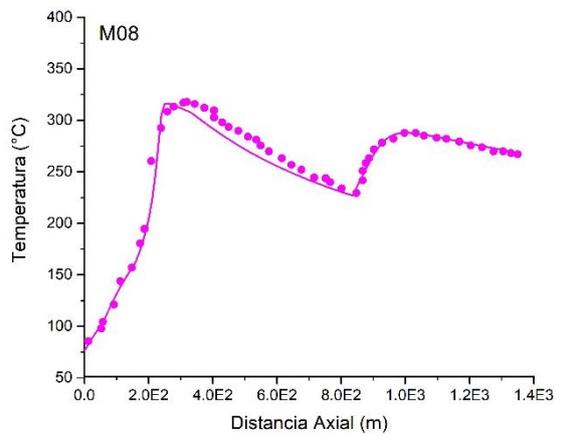
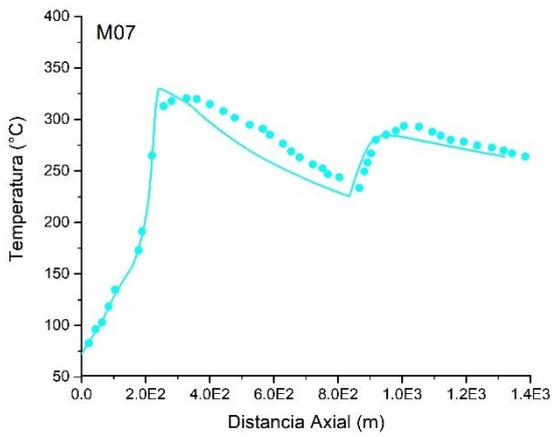
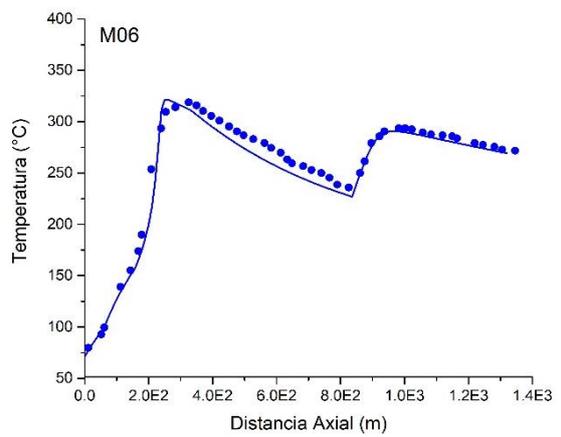
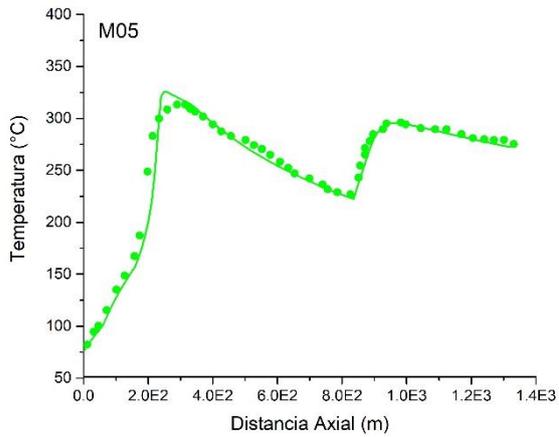
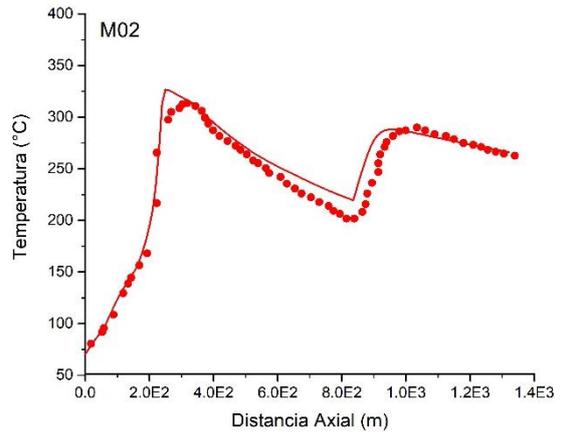
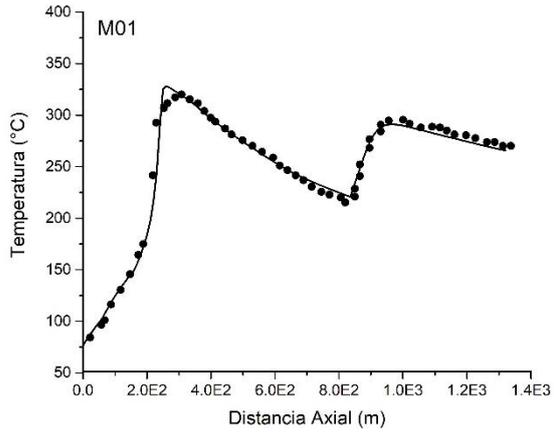
Tabla 5. Propiedades moleculares promedio de los casos de operación M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18.

Propiedad Molecular	M01		M02		M05		M06	
	Valor	Error (%) (a)						
Conversión	25.8	-7.2	25.6	(b)	25.8	0.2	24.0	-4.2
\overline{M}_n	21602	-7.7	21107	-8.6	23989	-3.7	25778	4.8
\overline{M}_w	162960	-5.2	122777	-27.5	204121	6.7	209901	13.3
LCB/1000C	2.14	-9.3	2.0	-17.1	2.1	-7.1	2.25	-14.0
	M07		M08		M09		M10	
	Valor	Error (%) (a)						
Conversión	24.3	(b)	23.4	(b)	27.1	(b)	27.5	-9.5
\overline{M}_n	24058	-0.6	27743	18.6	23081	-0.9	19032	-2.4
\overline{M}_w	257173	41.2	192263	9.9	263764	36.5	127786	-15.3
LCB/1000C	1.91	-6.8	1.8	-18.8	2.3	9.6	2.4	-8.5
	M11		M18					
	Valor	Error (%) (a)	Valor	Error (%) (a)				
Conversión	25.8	(b)	26.8	(b)				
\overline{M}_n	19571	-5.9	19574	-5.4				
\overline{M}_w	84721	-39.9	124769	-19.1				
LCB/1000C	2.1	-25.5	2.3	-19.1				

(a) El error se calcula como $((\text{valor calculado} - \text{valor experimental}) / \text{valor experimental}) * 100$

(b) No se dispone de datos experimentales

En la Figura 2 se comparan los perfiles de temperatura a lo largo del reactor obtenidos por el modelo, para cada caso de operación considerado, con los respectivos perfiles de temperatura experimentales. En la mayoría de los casos las predicciones del modelo logran reproducir correctamente la forma del perfil de temperatura dentro del reactor. Los dos puntos de inyecciones laterales de iniciador se pueden distinguir claramente debido al súbito aumento de la temperatura, dando lugar a las dos zonas de reacción. Todas las muestras comparten perfiles de temperatura similares hasta el comienzo de la segunda zona de reacción, en donde se pueden apreciar diferencias más significativas.



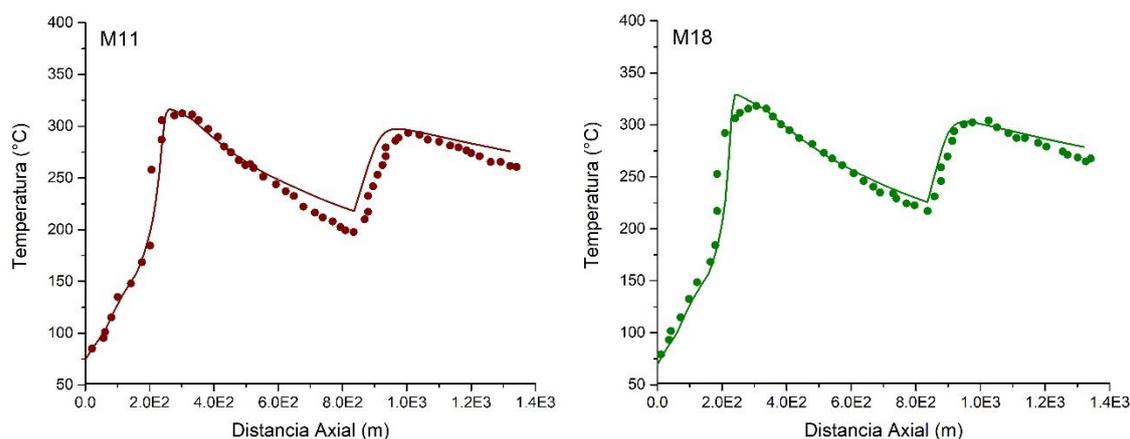


Figura 2. Comparación de los perfiles de temperatura a lo largo del reactor (línea sólida) con datos experimentales (símbolo: círculo) correspondiente a distintos casos de operación.

Adicionalmente, la Figura 3 muestra las MWD calculadas con el modelo del reactor tubular de las muestras de LDPE obtenidas bajo las condiciones operativas detalladas en la Tabla 4. Asimismo, la Figura 4 muestra los correspondientes perfiles de conversión de monómero, donde las zonas de reacción se caracterizan por un pronunciado aumento de la conversión. Las conversiones finales que se obtienen en cada caso son distintas y son las que se reportan en la Tabla 5.

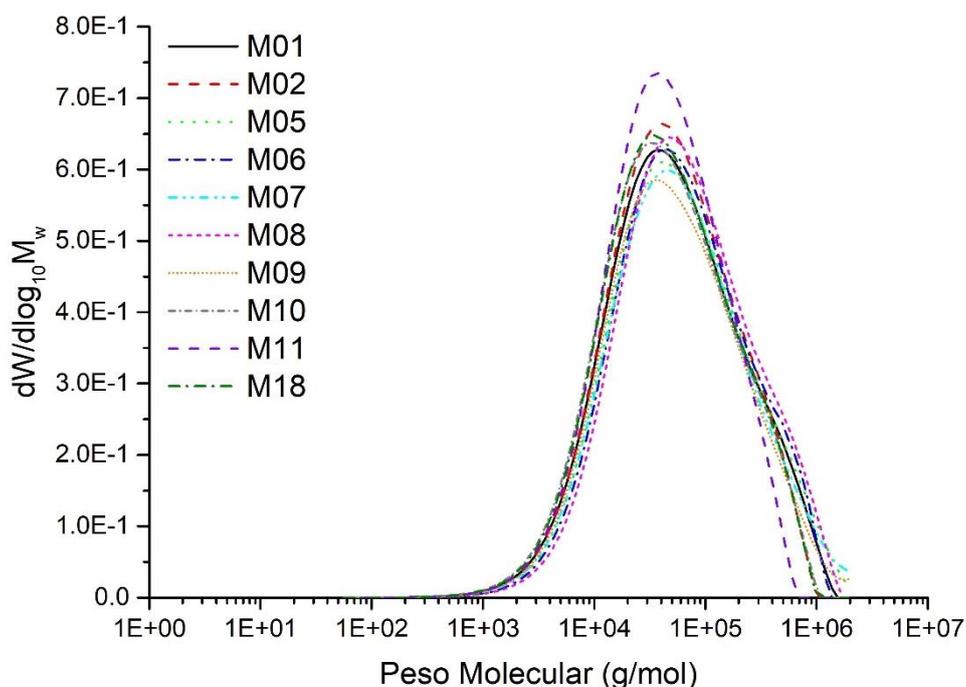


Figura 3. Predicción de las MWD de diversas muestras de LDPE a la salida del reactor.

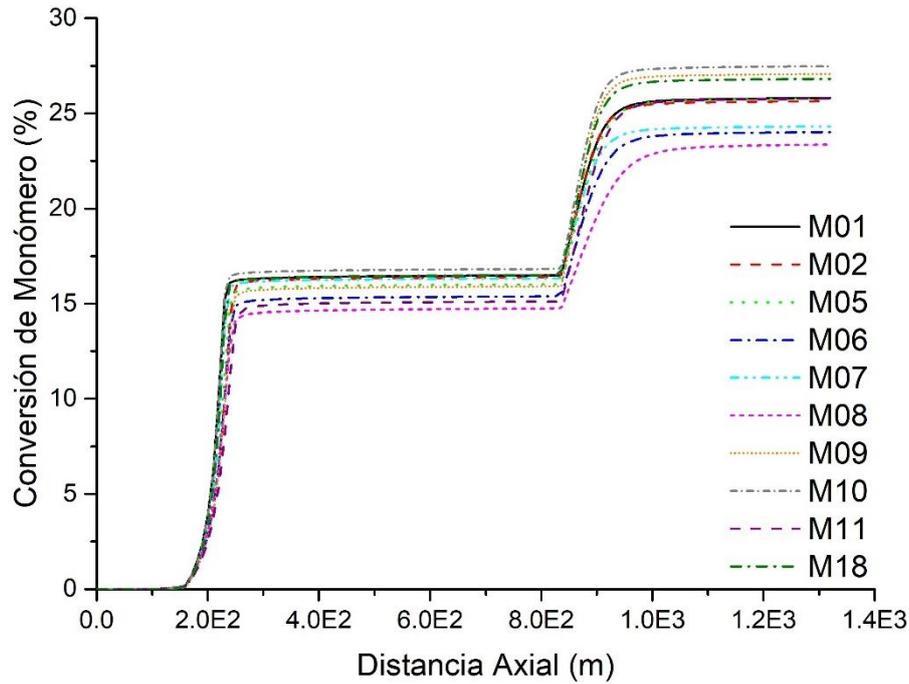


Figura 4. Predicción del perfil de conversión de monómero a lo largo del reactor.

El modelo calcula las propiedades físicas y de transporte, así como los números adimensionales de Reynolds y de Prandtl, como función de la distancia axial del reactor. Como ejemplo, en la Figura 5 se muestra el perfil de la densidad de la mezcla de reacción a lo largo del reactor ($\rho(x)$) calculada con de la ecuación (49) para el caso operativo M01, mientras que en la Figura 6 se muestra el perfil de la viscosidad de la mezcla de reacción a lo largo del reactor ($\mu(x)$), obtenida con de la ecuación (45), para el mismo caso operativo. A partir de esta información se calculan los números adimensionales de Reynolds y de Prandtl en función de la distancia axial ($Re(x)$ y $Pr(x)$, respectivamente), como se muestra en la Figura 7.

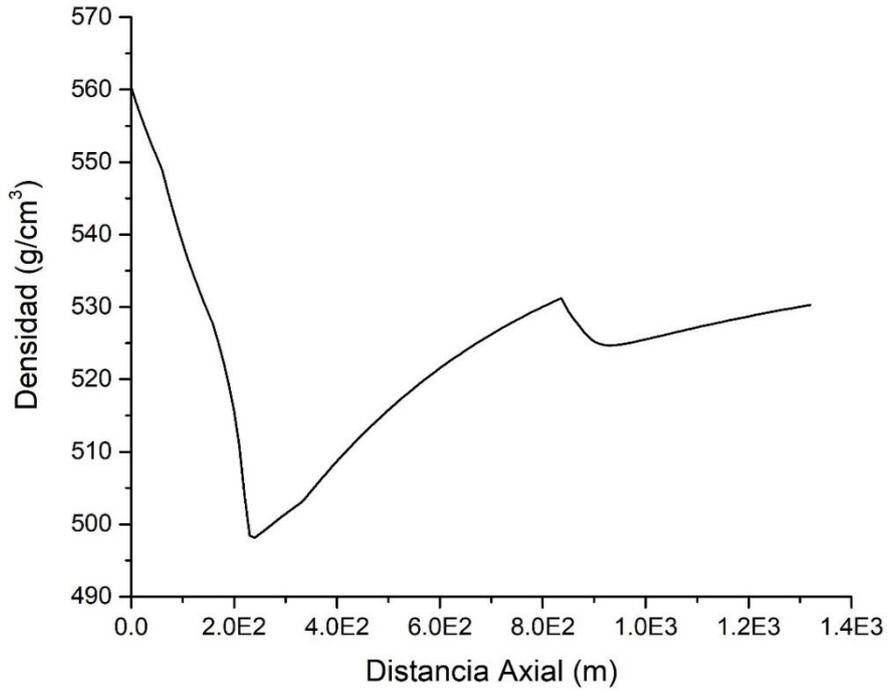


Figura 5. Densidad de la mezcla de reacción en función de la distancia axial para el caso operativo M01.

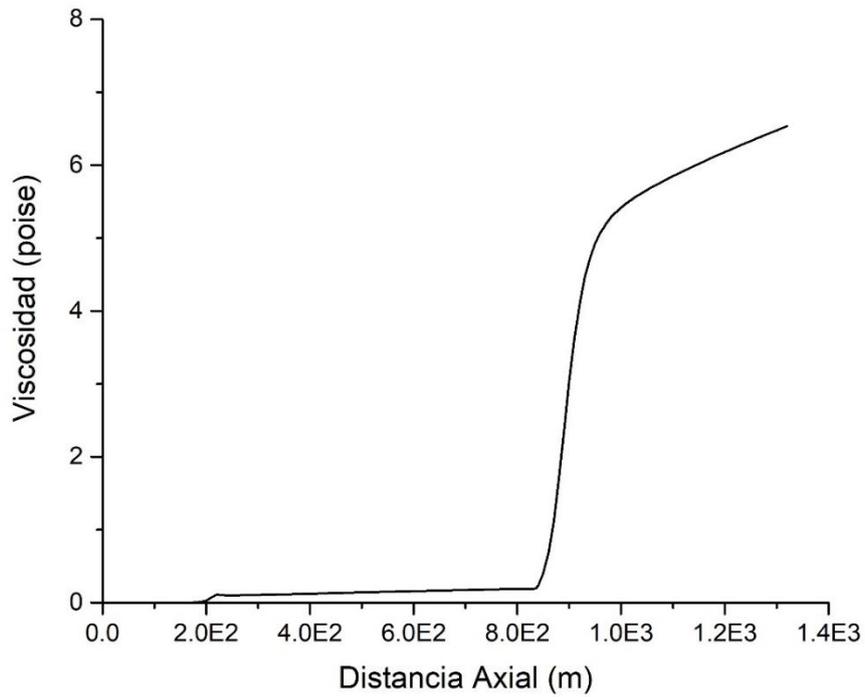


Figura 6. Viscosidad de la mezcla de reacción en función de la distancia axial para el caso operativo M01.

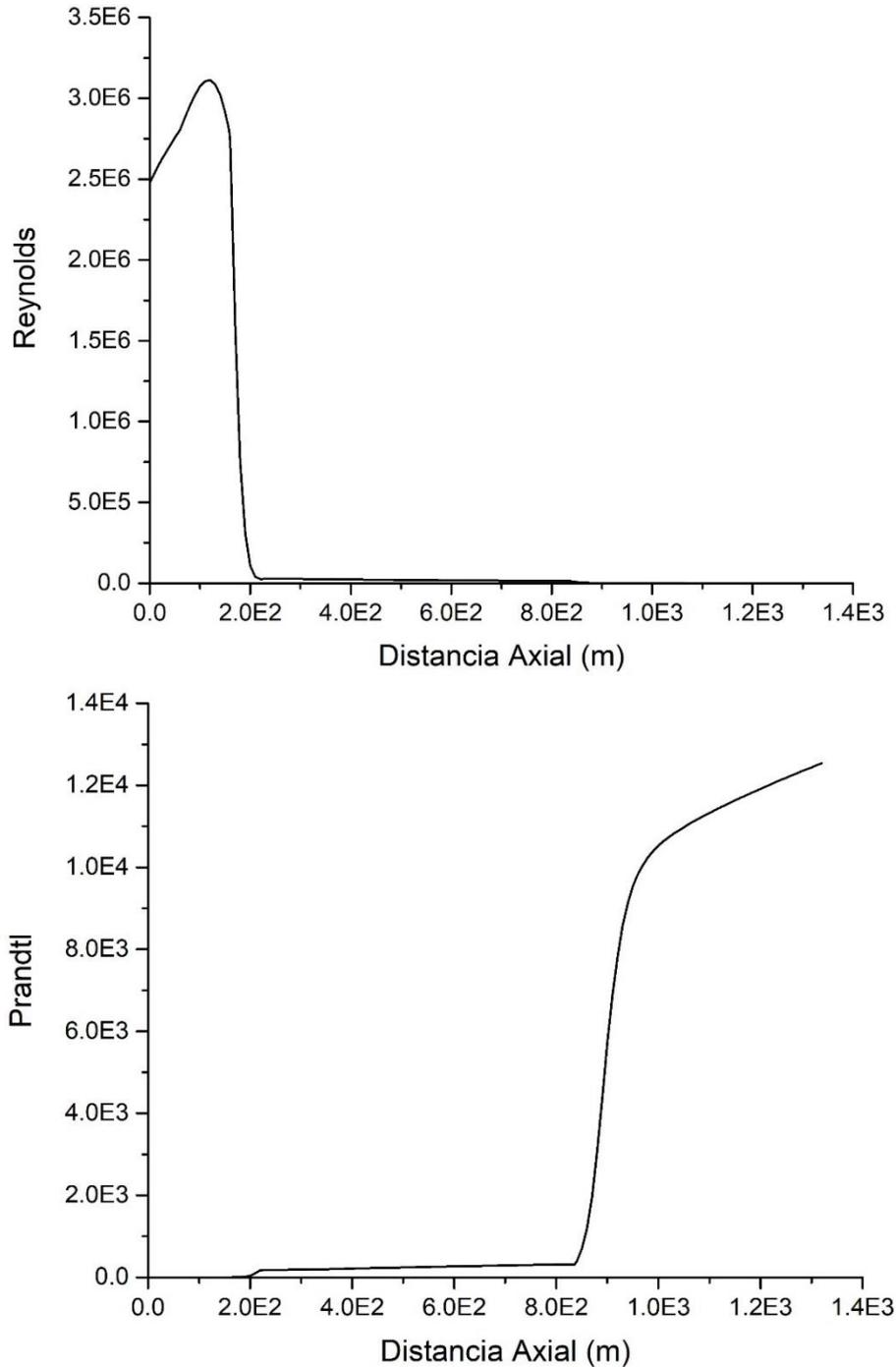
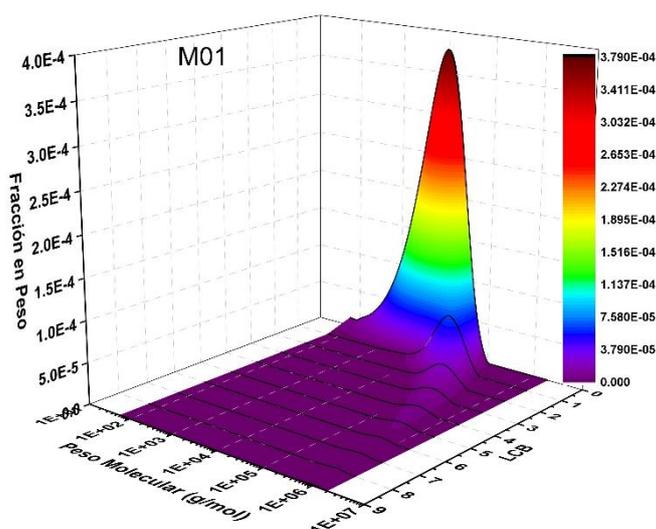


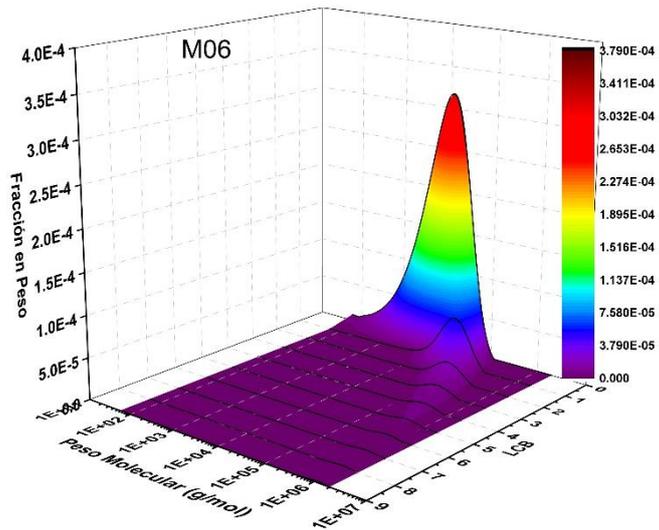
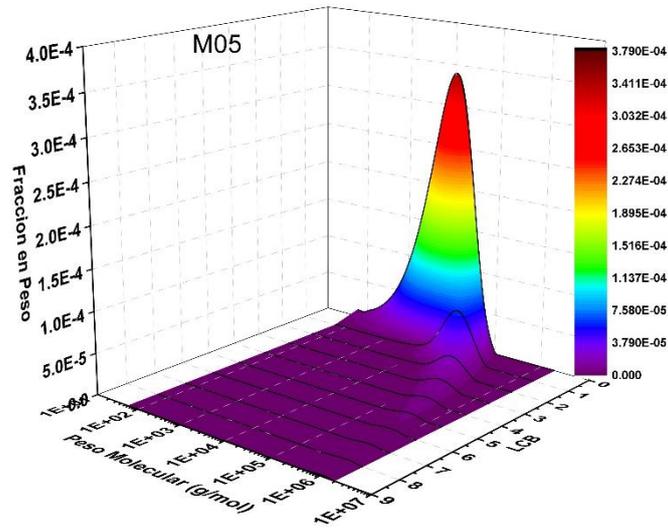
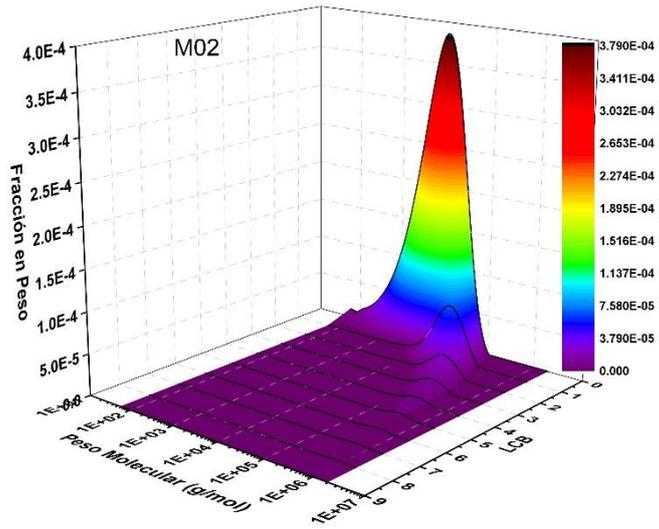
Figura 7. Números de Reynolds y de Prandtl en función de la distancia axial para el caso operativo M01.

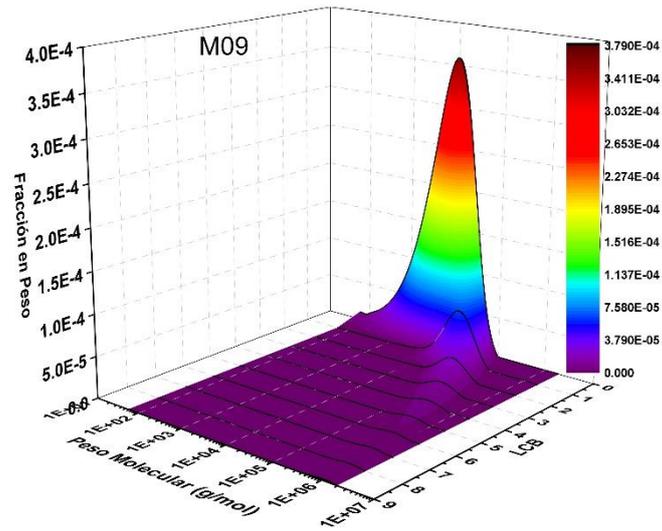
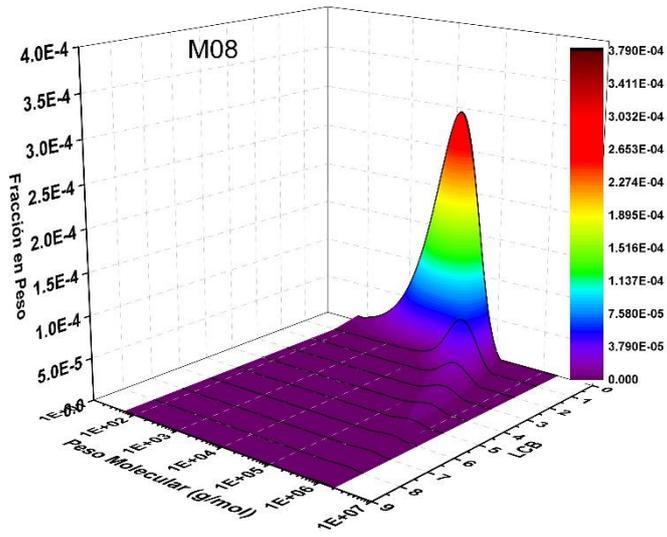
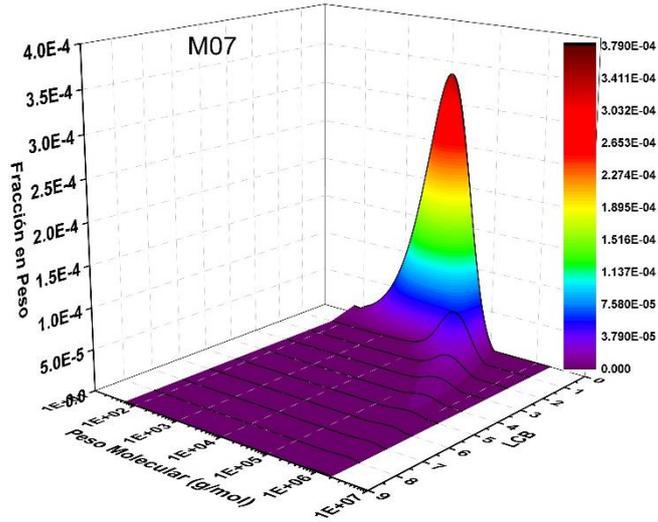
3.1.1. Predicción de la distribución bivariable MWD-LCBD

Las condiciones de operación también afectan el grado de ramificación del polímero. La Figura 8 muestra las distribuciones bivariantes MWD-LCBD de los LDPE obtenidos en cada uno de los casos operativos de la Tabla 4. Dichas distribuciones bivariantes proveen información de la fracción en peso de las cadenas de polímero como función del peso

molecular y del contenido de ramificaciones. Se puede ver que las cadenas lineales (0 LCB) predominan en todas las muestras. También hay cantidades significativas de cadenas con una, dos o tres ramas largas en su estructura. Aunque la concentración de moléculas con mayor número de LCB es relativamente baja, es importante considerarlas en la predicción de propiedades de uso final del polímero. Como se estudiará en mayor profundidad en capítulos posteriores, las propiedades reológicas son muy dependientes de las moléculas más largas y más ramificadas. Adicionalmente, se puede observar, para valores fijos de LCB, un corrimiento de las MWD hacia pesos moleculares más altos a medida que el contenido de ramificaciones aumenta. Este es un comportamiento esperable debido a que la formación de ramas implica la reactivación de una cadena de polímero muerta que comienza a crecer nuevamente. Sin embargo, es interesante notar que dicho corrimiento a pesos moleculares más altos es más pronunciado en las distribuciones correspondientes a moléculas de polímero con bajo contenido de ramificaciones.







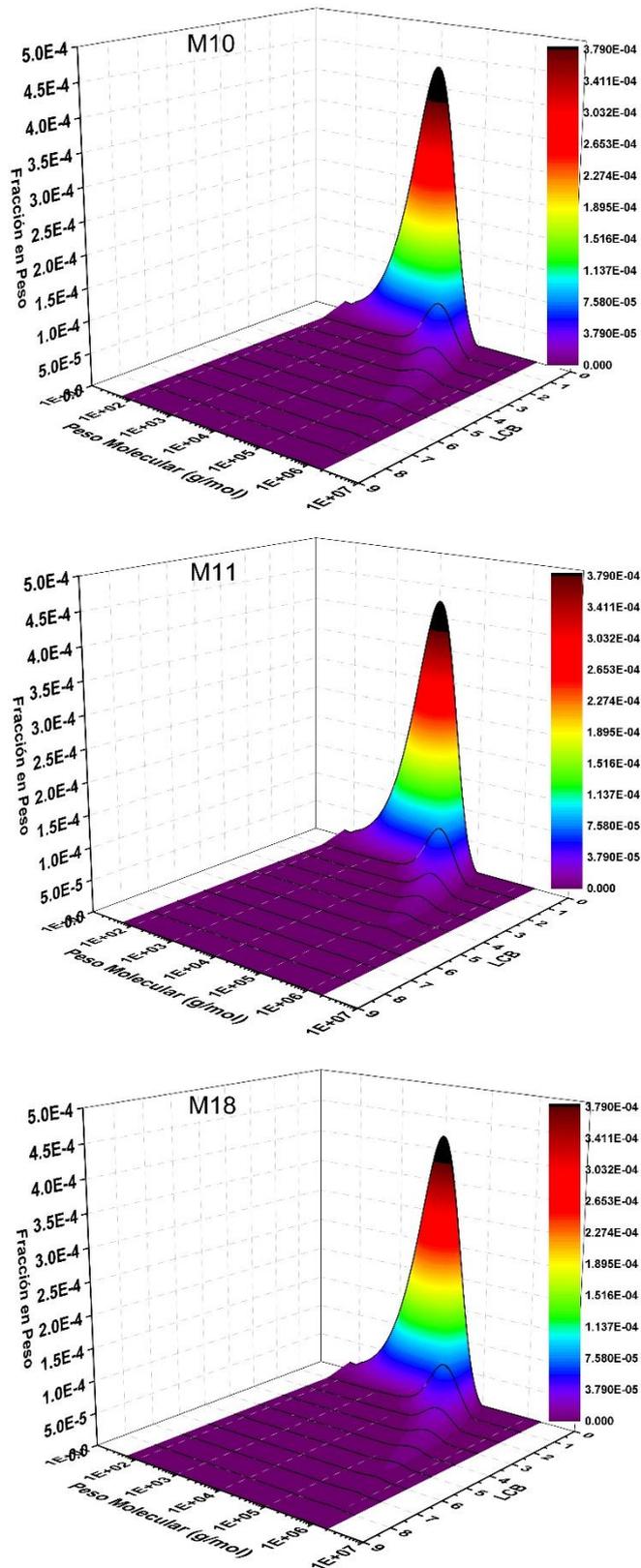
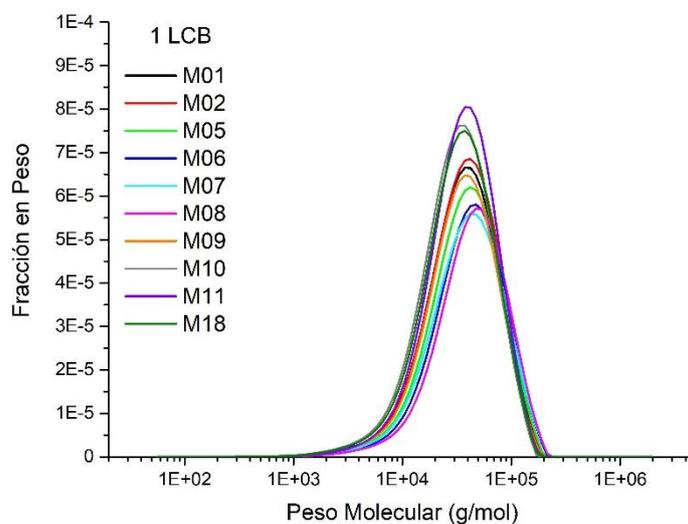
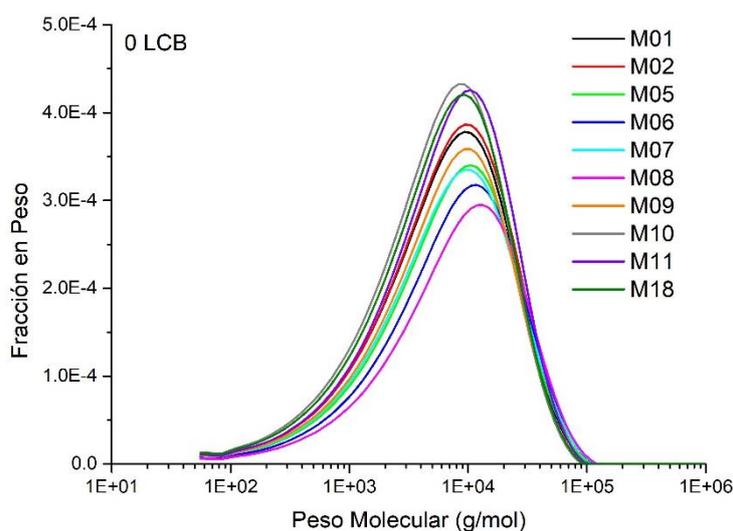


Figura 8. Predicción de la MWD-LCBD a la salida el reactor correspondiente a los casos M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18.

La Figura 9 compara las MWD que corresponden a cortes a valores fijos de LCB de las distribuciones bivariadas de la Figura 8. Se pueden observar las MWD de moléculas de polímero lineales (sin ramificaciones), las MWD de moléculas con 1 rama larga, las MWD de moléculas con 2 ramas largas y finalmente las MWD de moléculas con 3 y 4 ramas largas. Se puede observar que en todos los casos se registra la tendencia mencionada anteriormente del corrimiento de las curvas hacia altos pesos moleculares. Este corrimiento también demuestra que, para muestras como la M08 y M06 el peso molecular de las moléculas de LDPE producido es más grande, mientras que para muestras como la M10, M11 y M18 en general es más chico. Con respecto al contenido de LCB, las muestras M10, M11 y M18 poseen una mayor fracción en peso tanto de moléculas ramificadas como lineales, mientras que las muestras M06, M07 y M08 son las menos ramificadas.



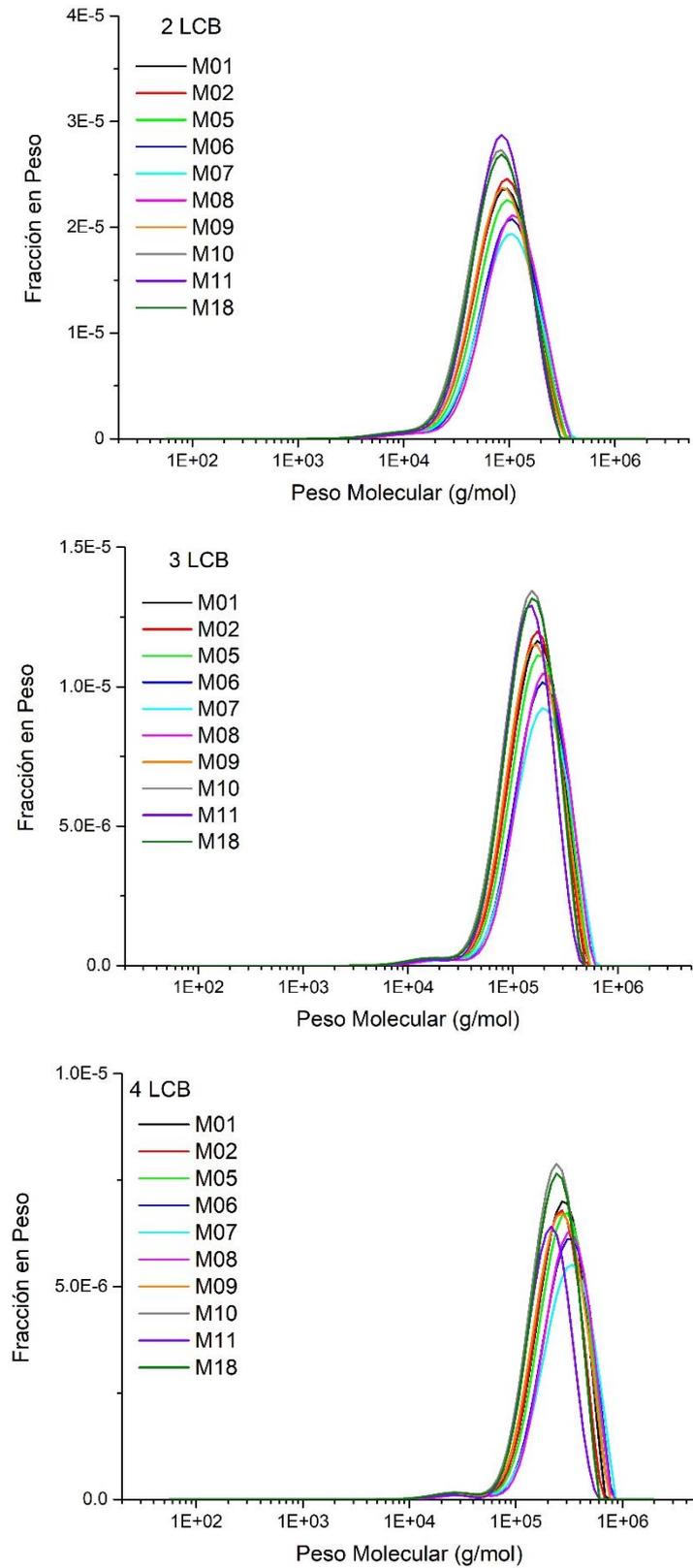
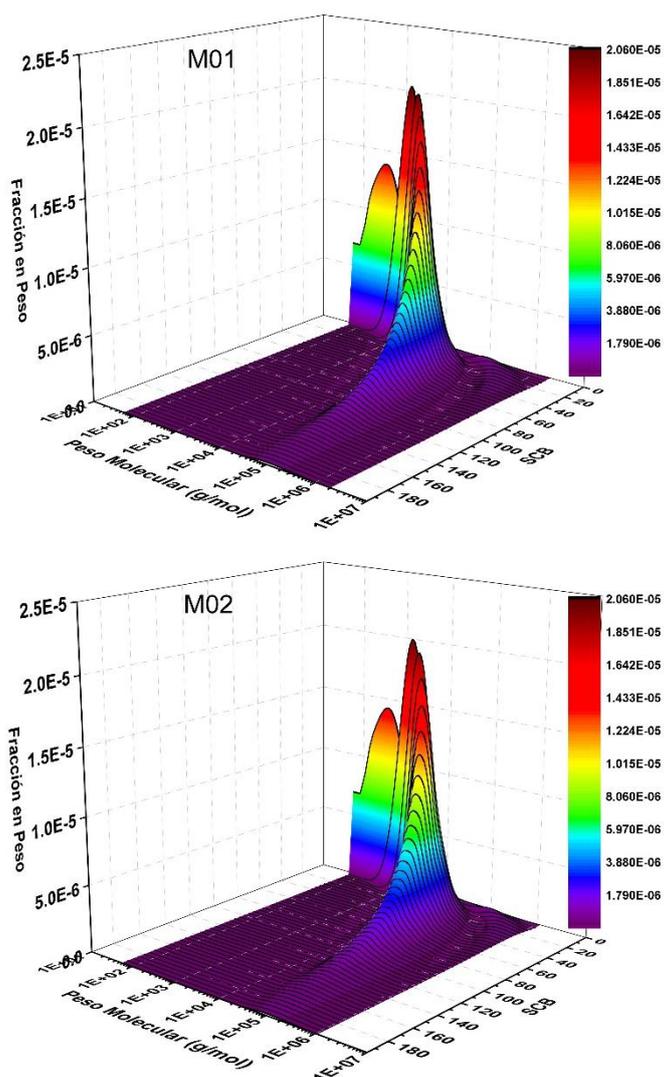
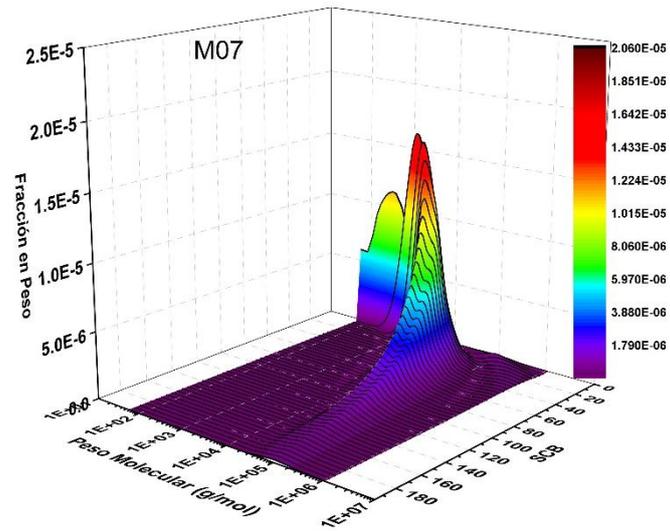
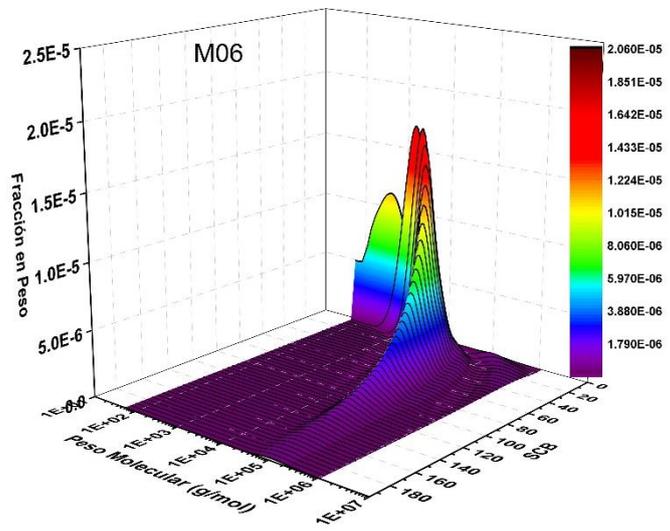
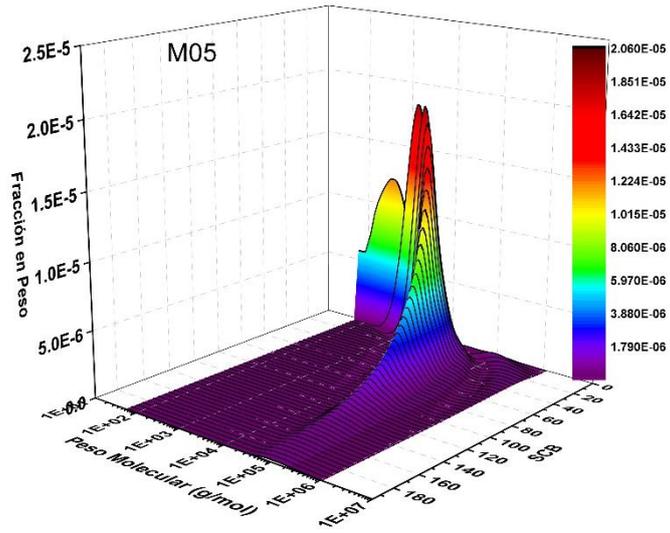


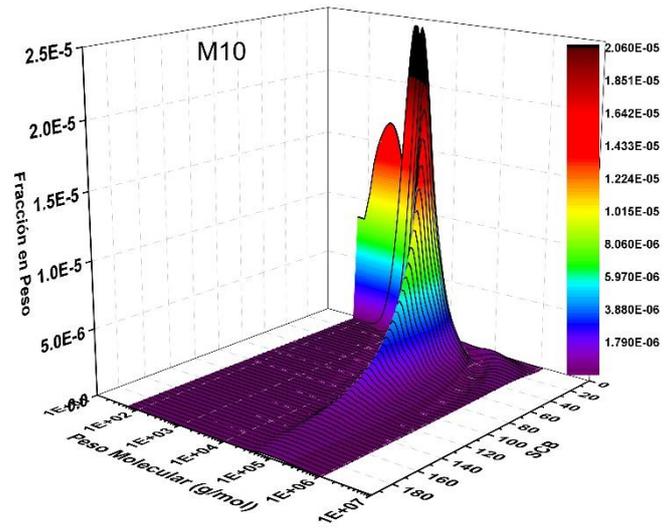
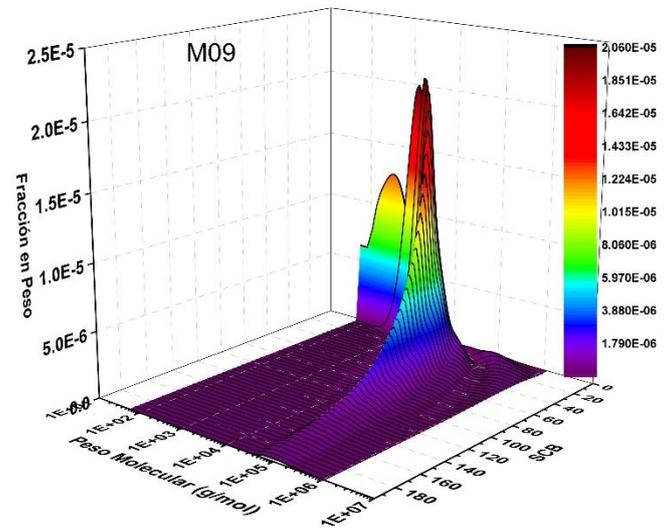
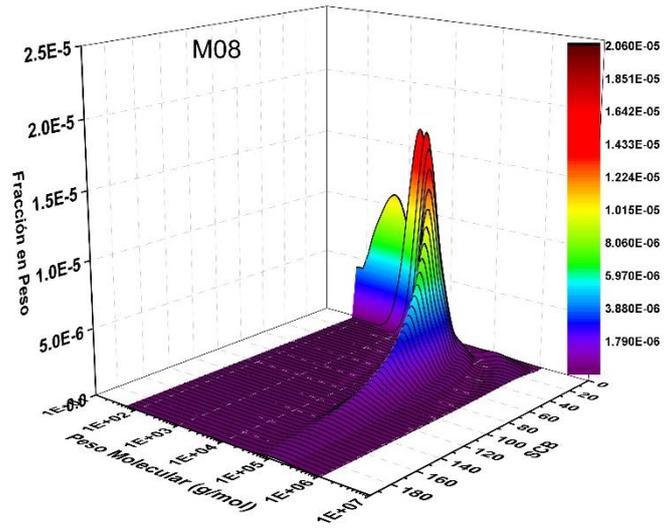
Figura 9. Comparación de las MWD correspondientes a moléculas de polímero con 0, 1, 2, 3 y 4 ramas largas de los distintos casos de operación.

3.1.2. Predicción de la distribución bivariable MWD-SCBD

La Figura 10 reúne las MWD-SCBD del LDPE obtenido a la salida del reactor para cada una de las condiciones operativas detalladas en la Tabla 4. Se puede decir que la mayoría de las cadenas del LDPE que se obtienen en los diversos casos tienen menos de 50 SCB en su estructura. Si bien existen moléculas con mayor cantidad de ramas cortas su concentración resulta muy baja. A bajo contenido de SCB, las MWD, a un dado contenido de SCB fijo, también sufren un corrimiento hacia pesos moleculares altos a medida que el número de ramas aumenta. Este comportamiento es de esperarse ya que las cadenas más largas tienen un mayor tiempo de vida y, por lo tanto, mayor probabilidad de participar en reacciones de *backbiting*. El corrimiento a altos pesos moleculares ocurre hasta un cierto valor de SCB (aproximadamente 50) por encima del cual, la ubicación de los picos de las distribuciones no cambia de manera significativa.







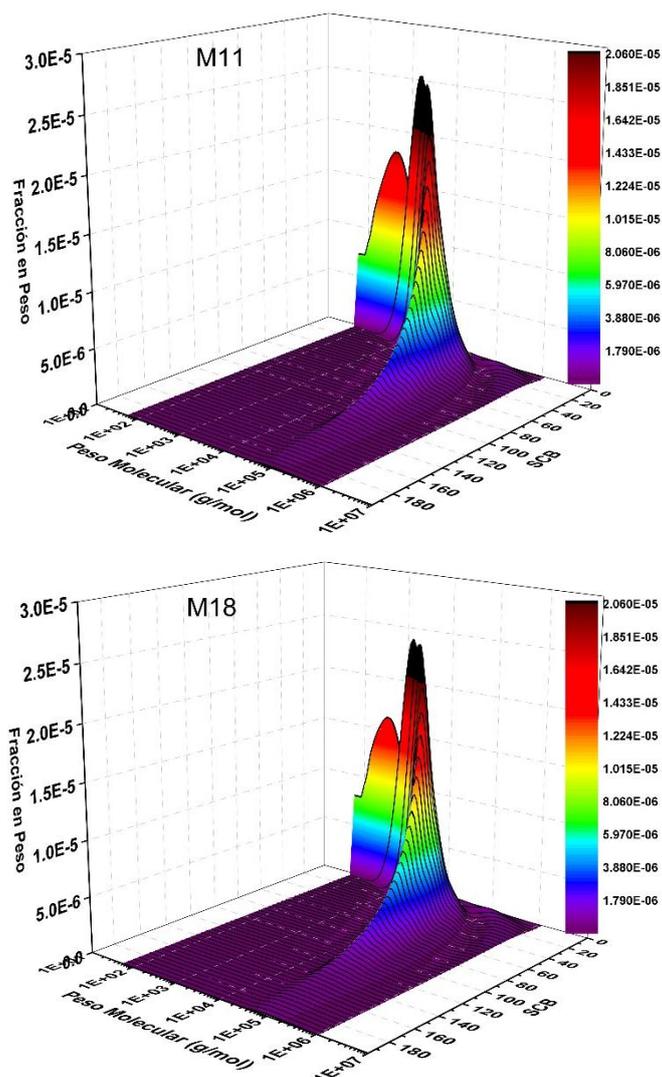
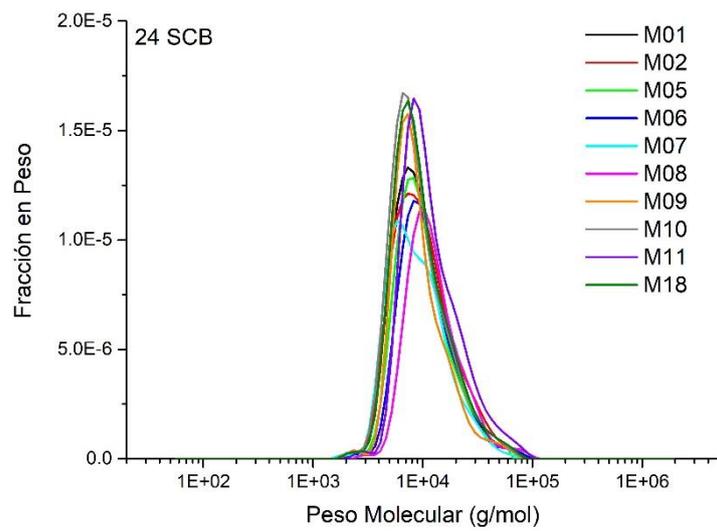
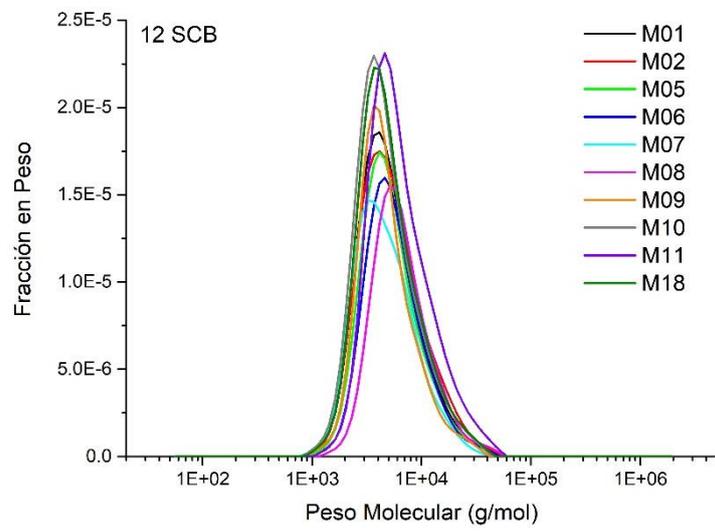
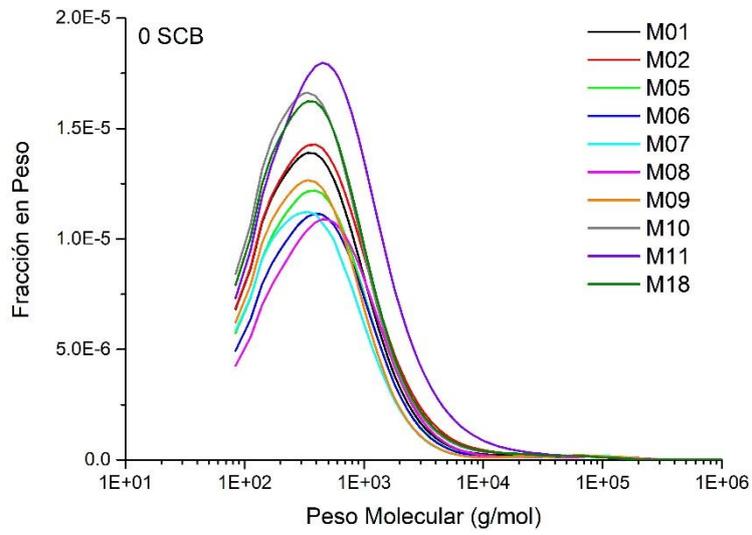


Figura 10. Predicción de la MWD-SCBD a la salida el reactor correspondiente a los casos de operación M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18.

La Figura 11 compara las MWD que corresponden a cortes a valores fijos de SCB de las distribuciones bivariantes de la Figura 10. Dichos valores fijos fueron elegidos de forma representativa. En la parte superior de la figura se encuentran las MWD de moléculas de polímero lineales (sin ramificaciones), luego las MWD de moléculas con 12 ramas cortas, las MWD de moléculas con 24 ramas cortas y, finalmente, las MWD de moléculas con 32 y 40 ramas cortas. Se puede observar que las muestras M10, M11 y M18 son las que muestran una mayor fracción en peso de ramas cortas en su estructura molecular, mientras que las muestras M06, M07 y M08, las que menos. En particular, la muestra M07 muestra la presencia de un hombro de alto peso molecular a medida que el contenido de SCB aumenta.



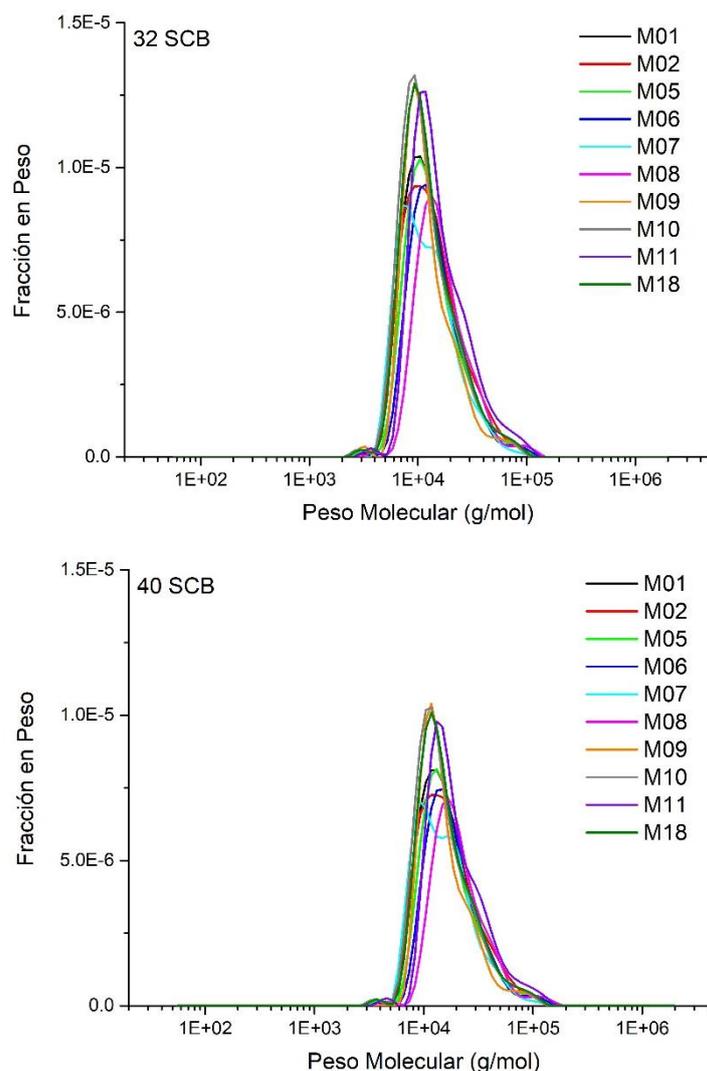


Figura 11. MWD correspondientes a moléculas de polímero con 0, 12, 24, 32 y 40 ramas cortas para los distintos casos de operación.

3.1.3. Predicción de propiedades moleculares en polímeros ramificados

Otra propiedad de interés que describe a los polímeros altamente ramificados es la distribución de densidad de ramificaciones. Esta propiedad se puede expresar de diversas maneras. Una de las más utilizadas es el número de LCB o SCB cada 1000 átomos de carbono como función del peso molecular, $LCB/1000C(m)$ o $SCB/1000C(m)$, respectivamente. Las predicciones de dichas variables, correspondiente a cada uno de los casos operativos analizados, se muestran en las Figuras 12 y 13. En la primera se puede ver que las muestras con mayor contenido de ramificaciones largas corresponden a las de los casos M10 y M18, seguidas de las de los casos M11 y M09. Por otra parte, en la Figura 13, se observa que entre las muestras con mayor contenido de

ramificaciones cortas se encuentran las de los casos M07 y M10, seguidas de los casos M01, M02 y M09.

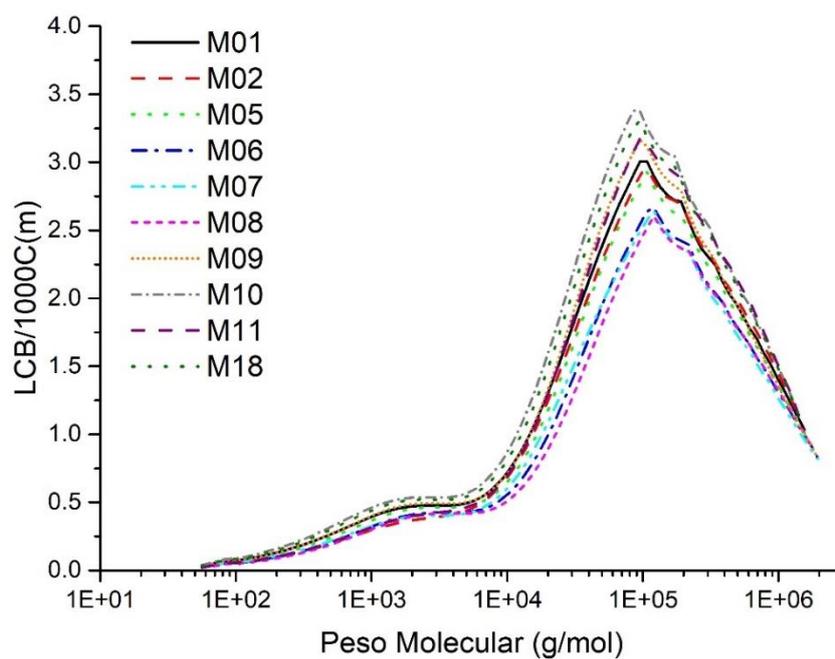


Figura 12. Número de ramas largas cada 1000 átomos de carbono como función del peso molecular para los casos operativos M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18.

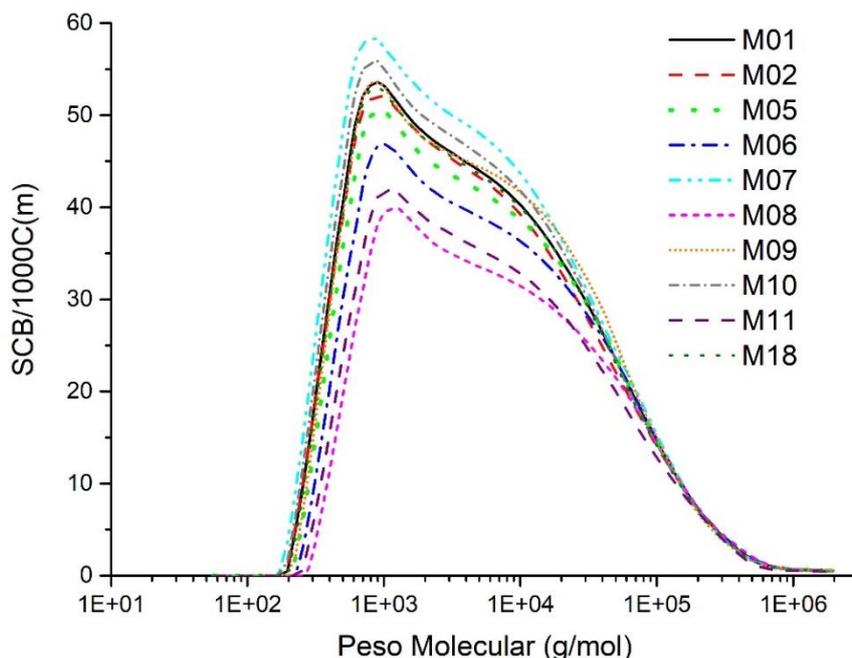


Figura 13. Número de ramas cortas cada 1000 átomos de carbono como función del peso molecular para los casos operativos M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18.

Es interesante notar que, aunque el contenido total de ramificaciones (largas o cortas) aumenta con el peso molecular, la densidad de ramificaciones tiene un máximo. Esto implica que, a partir de ese punto, el aumento del peso molecular ocurre más rápido que la incorporación de ramificaciones, lo que lleva a una disminución de la densidad de las mismas. Sobre este particular existe cierto grado de controversia en la literatura. Específicamente, la forma que la curva de LCB/1000C(m) debería presentar ha sido debatida. Por un lado, Hutchinson⁹⁸ encontró, mediante modelos teóricos, que para LDPE producido en un reactor CSTR dicha curva aumenta hasta un cierto valor de peso molecular, a partir del cual se mantiene en un valor constante. En ese trabajo se evaluó cómo la forma en que se incluye la reacción de β -escisión en el mecanismo de polimerización puede llegar a generar modificaciones sobre la densidad de ramificaciones. Sin embargo, no se hallaron cambios en la tendencia encontrada. Este autor comparó sus resultados con datos experimentales reportados en la literatura,⁹⁹ pero solo logró reproducirlos correctamente cuando consideró la presencia de cadenas con hasta 100 ramas largas dentro de sus cálculos. Por otra parte, Kim y col.⁵¹ encontraron que para un reactor CSTR la curva de densidad de ramificaciones asciende

de forma monótonica. En el caso particular de la síntesis de LDPE en reactores tubulares, los mismos autores también encontraron que la densidad de ramificaciones a altos pesos moleculares alcanza un valor constante, lo cual concuerda con otros trabajos teóricos del mismo tipo de reactor.^{35, 64} Otros autores como Axelson y col.¹⁰⁰ y Iedema y col.⁴⁷ presentaron datos experimentales de este tipo de curva para LDPE producido en reactores tubulares, los cuales muestran que la densidad de LCB presenta un máximo. Los resultados obtenidos en esta tesis concuerdan con estos últimos resultados. Es evidente que el modo en que ciertas variables, como el tipo de reactor, el mecanismo cinético considerado y por supuesto las condiciones de operación modifican la curva de densidad de LCB aún se encuentra en estudio. Existen menos reportes en la literatura acerca de la curva de SCB/1000C(m). La Figura 13 también muestra un aumento inicial rápido de la densidad de ramificaciones cortas, seguido de una disminución lenta en un rango intermedio de pesos moleculares. Pladis y col.¹⁰¹ quienes estudiaron esta curva para LDPE producido en reactores tubulares, encontraron resultados similares.

La Figura 14 muestra el número promedio de LCB por molécula n_w calculado mediante la ecuación (111). Se puede ver que en todos los casos operativos el número promedio de LCB aumenta con el peso molecular, debido al hecho de que las moléculas más largas permiten una mayor cantidad de ramificaciones en su estructura.

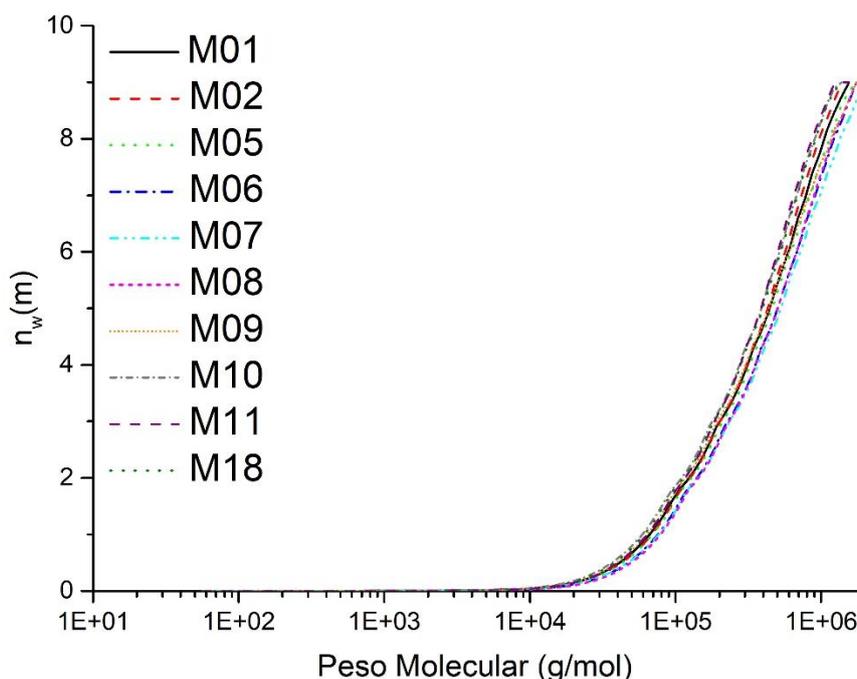


Figura 14. Número promedio de ramas largas por molécula como función del peso molecular para los distintos casos operativos M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18.

Una variable que se encuentra relacionada con n_w es el índice de ramificación, g . Este índice comúnmente se utiliza para reflejar el grado de ramificaciones largas presentes en polímeros altamente ramificados como el LDPE. La Figura 15 muestra dicho parámetro, obtenido a través de la ecuación (110), como función del peso molecular para cada una de las muestras analizadas. La forma general de las curvas concuerda con reportes de LDPE producidos en reactores tubulares y autoclaves.¹⁰² Asimismo, concuerda con las tendencias teóricas encontradas por Neuhaus y col.⁶⁷ a través de un modelo discretizado de un reactor autoclave, y por Pladis y col.¹⁰¹ a través de un modelo MC de un reactor tubular. Como se mencionó en el capítulo 2, g se define como la relación entre el radio medio de giro de una molécula ramificada (\bar{S}_0^{2r}) de un dado peso molecular, y el radio medio de giro de una molécula lineal del mismo peso molecular (\bar{S}_0^{2l}). A medida que el contenido de ramificaciones de una molécula aumenta, es esperable que su \bar{S}_0^{2r} disminuya, con lo que el valor de g también disminuye. Esta tendencia se puede observar claramente en la Figura 15. A bajos pesos moleculares, donde el contenido de ramificación es nulo, g toma un valor unitario; mientras que a

medida que el peso molecular aumenta, g disminuye indicando un aumento del contenido de ramificaciones. Como se puede ver en la Figura 14 el número promedio de ramificaciones aumenta con el peso molecular por lo que, en consecuencia, el índice de ramificación disminuye con esta variable. Si bien la diferencia entre las distintas muestras de LDPE es sutil, se puede notar que las muestras M10, M11 y M18 presentan menores valores de g , mostrando un mayor contenido de ramificaciones largas, en concordancia con lo observado en la Figura 12.

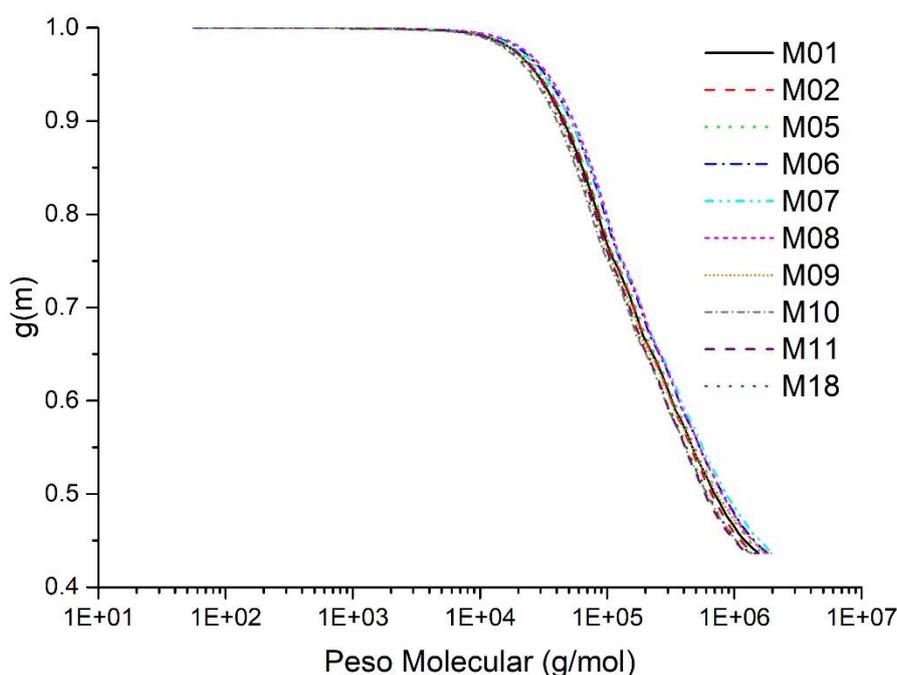


Figura 15. Índice de ramificación como función del peso molecular para los casos de operativos M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18.

3.2. Efecto de las variaciones de condiciones operativas sobre las propiedades moleculares

El modelo determinístico del reactor tubular se utilizó con el fin de estudiar los efectos de la variación de ciertas condiciones operativas sobre las propiedades moleculares del polímero. En particular, se consideró la variación del caudal de agente de transferencia de cadena en la alimentación principal y los caudales de iniciador en las alimentaciones laterales. Tanto la temperatura como la presión de entrada, las alimentaciones principales de oxígeno y monómero y las temperaturas de operación de las distintas

zonas de camisa se mantuvieron idénticas a aquellas reportadas en la Tabla 4 para el caso de operación M01. En primer lugar, se varió el caudal de la alimentación principal de agente de transferencia de cadena. Específicamente, se realizó una reducción del cincuenta por ciento y un aumento del cien por ciento del caudal con respecto al correspondiente caudal reportado para el caso de operación M01 en la Tabla 4. Luego, ambos caudales laterales de iniciador se variaron en un cincuenta por ciento por encima y por debajo de los correspondientes caudales laterales reportados para el caso de operación M01 en la Tabla 4. Cabe destacar que también se evaluó el efecto de la variación de dichas condiciones operativas sobre algunas propiedades reológicas del polímero, resultados que se analizarán en el capítulo 5.

3.2.1. Variación del caudal principal de agente de transferencia de cadena (S)

La Figura 16 compara las MWD correspondientes a los distintos caudales principales de agente de transferencia de cadena considerados. Se puede observar que al aumentar el caudal de agente de transferencia se produce un incremento en la altura de los picos de las distribuciones, acompañado de un leve corrimiento hacia pesos moleculares menores. Como es sabido, el agente de transferencia ayuda a controlar el crecimiento de las cadenas y, por lo tanto, la MWD debido a que reacciona con los radicales vivos los cuales se convierten en polímero muerto y un nuevo, y más corto, radical en crecimiento. Como se muestra en la ecuación (19) de la Tabla 1, la reacción de transferencia de cadena ocurre cuando el agente produce una abstracción de hidrógeno de una cadena radicalaria, la cual se convierte en una molécula de polímero muerto, dando lugar a un radical vivo de longitud uno. A medida que el caudal principal de agente de transferencia aumenta, la velocidad de la reacción de transferencia al agente también aumenta, elevando la concentración de moléculas más cortas de polímero muerto. Esto conduce a un aumento de la proporción de radicales de bajo peso molecular, aunque el número total de radicales existentes permanece constante. Como se puede ver en la ecuación (10) de la Tabla 1, la cantidad neta de radicales no cambia cuando se lleva a cabo esta reacción. Sin embargo, la concentración de moléculas de polímero muerto más cortas se incrementa debido al aumento de la velocidad de reacción.

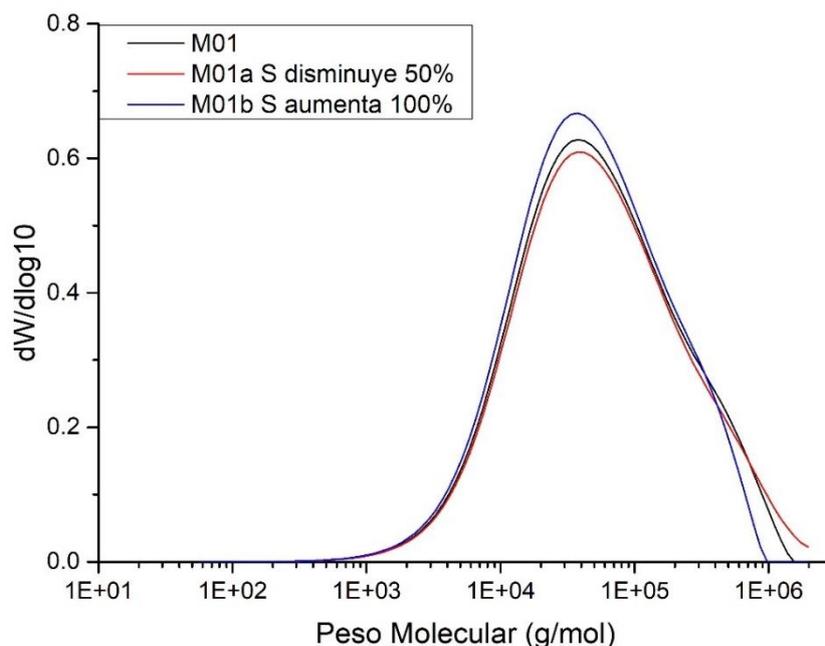


Figura 16. Comparación de las MWD obtenidas para los distintos caudales de agente de transferencia utilizados. M01: caso base descrito en la Tabla 4 (línea negra); M01a: se utiliza la mitad de caudal de agente de transferencia que en M01 (línea roja); M01b: se utiliza el doble de caudal de agente de transferencia que en M01 (línea azul).

Los valores de \overline{M}_n y \overline{M}_w para cada condición operativa analizada se detallan en la Tabla 6. Los mismos se obtienen a través del método de los momentos como se describe en el capítulo 2. Se puede ver que ambos parámetros disminuyen a medida que el caudal de solvente en la alimentación principal aumenta. El \overline{M}_w se ve afectado en mayor medida por la disminución en el tamaño molecular, pero el \overline{M}_n también se reduce por el aumento en el número total de moléculas. Los cambios sobre \overline{M}_n y \overline{M}_w se correlacionan de forma coherente con el corrimiento hacia la izquierda de la cola de alto peso molecular de las MWD, y también con el pequeño corrimiento de los máximos de las MWD en la misma dirección.

Tabla 6. Pesos moleculares promedio y conversión de monómero obtenidos para el caso base M01, para los distintos caudales de solvente (M01a y M01b), y para los distintos caudales de iniciadores (M01c y M01d).

Caso Operativo	\overline{M}_w	\overline{M}_n	Conversión
M01	162 942	21 602	25.8
M01a	203 254	22 515	25.8
M01b	116 145	19 976	25.9
M01c	182 147	29 737	22.0
M01d	152 079	17 638	28.3

En las Figuras 17, 18 y 19 se grafican los momentos de orden 0, 1 y 2 (μ_0 , μ_1 y μ_2) de las moléculas de polímero muerto como función de la longitud axial para cada uno de los valores de caudal de agente de transferencia analizados. Como se puede observar en la Figura 17, el momento de orden 0 del polímero aumenta con la concentración de agente de transferencia debido al aumento del número total de moléculas de polímero que se producen. Por otro lado, el momento de orden 1 del polímero (Figura 18), prácticamente no sufre variación con respecto a los cambios de caudal de agente de transferencia. Esto se debe a que, cuando ocurre la reacción de transferencia de cadena, no cambia el número neto de radicales en la mezcla de reacción. Por lo tanto, el número de unidades monoméricas que se consumen es la misma. Sin embargo, éstas se encuentran repartidas en un número mayor de moléculas más cortas. Como se puede observar en la Tabla 6, como la cantidad de unidades monoméricas que se consumen es la misma, la conversión también lo es. Finalmente, el momento de orden 2 del polímero, de la Figura 19, muestra una disminución con el aumento del caudal de agente de transferencia.

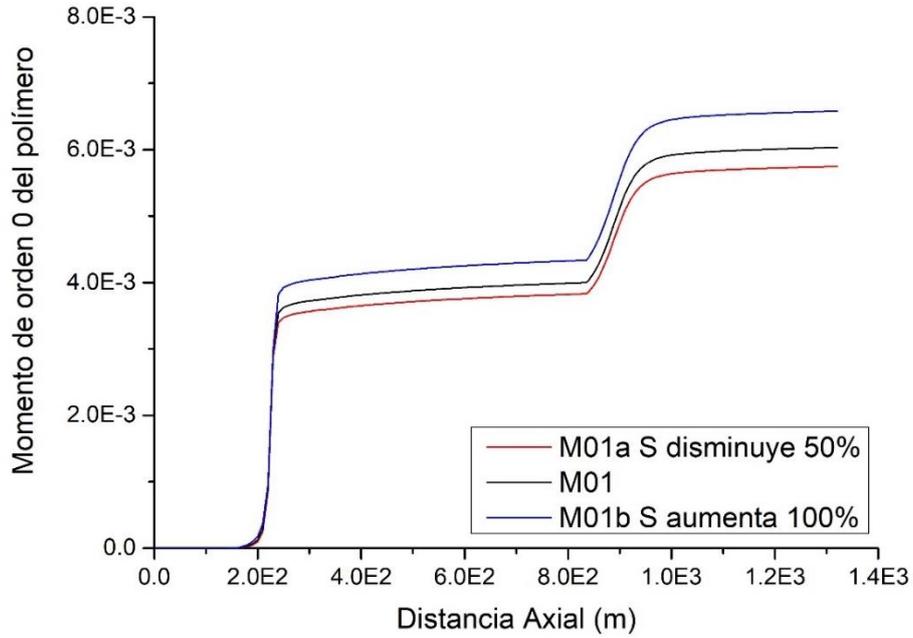


Figura 17. Momento de orden 0 del polímero en función de la distancia axial, obtenido para distintos caudales de agente de transferencia.

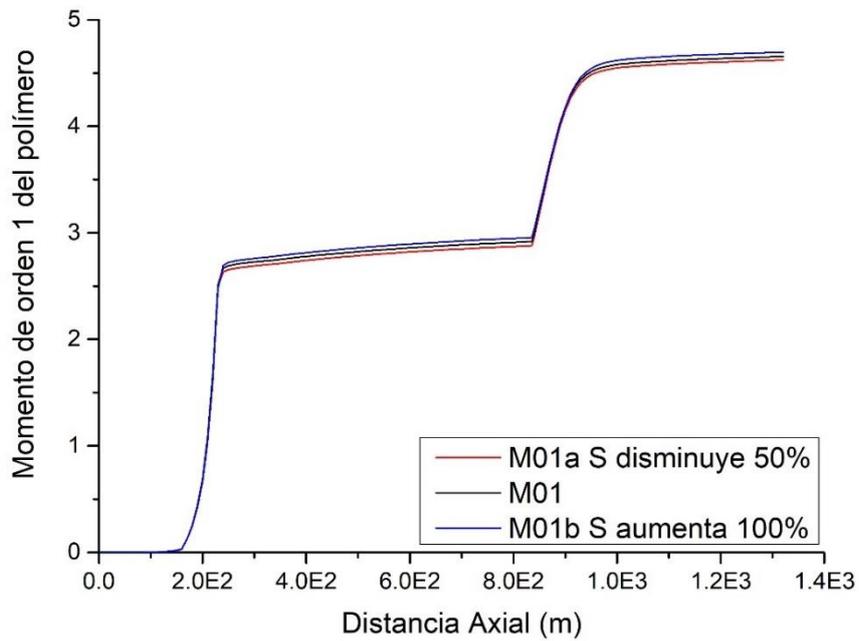


Figura 18. Momento de orden 1 del polímero en función de la distancia axial, obtenido para distintos caudales de agente de transferencia.

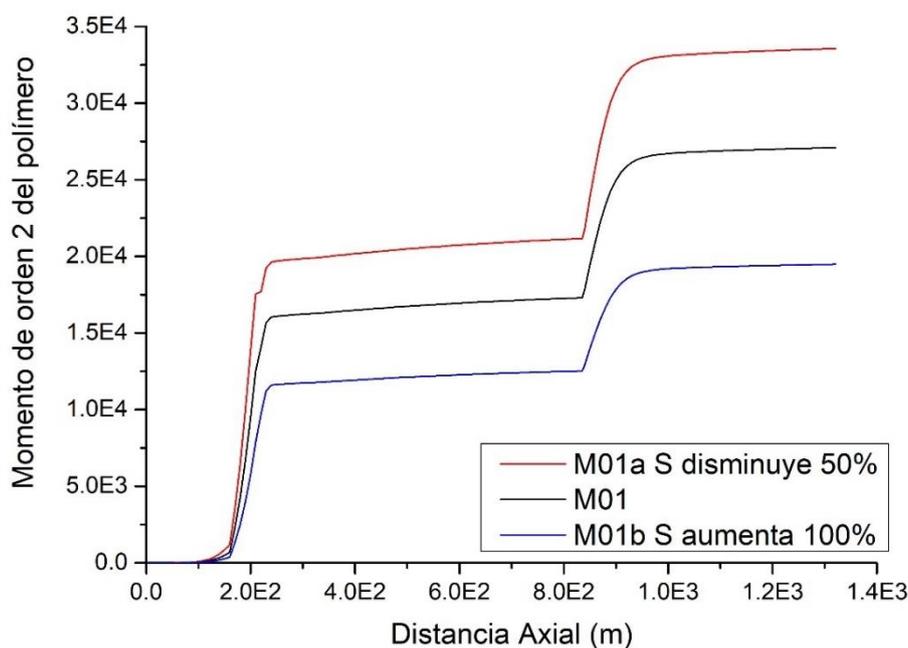


Figura 19. Momento de orden 2 del polímero en función de la distancia axial, obtenido para distintos caudales de agente de transferencia.

La Figura 20 muestra las curvas de LCB/1000C como función del peso molecular correspondiente a los distintos caudales de agente de transferencia de cadena analizados. Esta variable no se ve tan afectada por los cambios en la concentración de agente de transferencia, como sí ocurrió en el caso de la MWD. Igualmente existe un ligero aumento de la concentración de LCB con el aumento de la concentración de agente de transferencia. Un aumento de la concentración de agente de transferencia es sinónimo de una mayor cantidad de moléculas de polímero muerto y, en consecuencia, una mayor probabilidad de que ocurran eventos de transferencia de cadena al polímero, lo cual resulta en la creación de material más ramificado. Una tendencia similar se refleja en la Figura 21 donde se grafica g , también como función del peso molecular. Según su definición un valor de g cercano a la unidad indica que las moléculas se vuelven menos ramificadas. Aunque el efecto de la variación de caudal de agente de transferencia de cadena para esta variable también es muy sutil, se ve una ligera disminución de los valores de las curvas de g con el aumento de la concentración del agente de transferencia. De manera global, se puede concluir que un aumento en el caudal de solvente a la entrada del reactor produce una reducción en el peso molecular de las cadenas acompañada por un aumento muy leve en el contenido de ramificaciones.

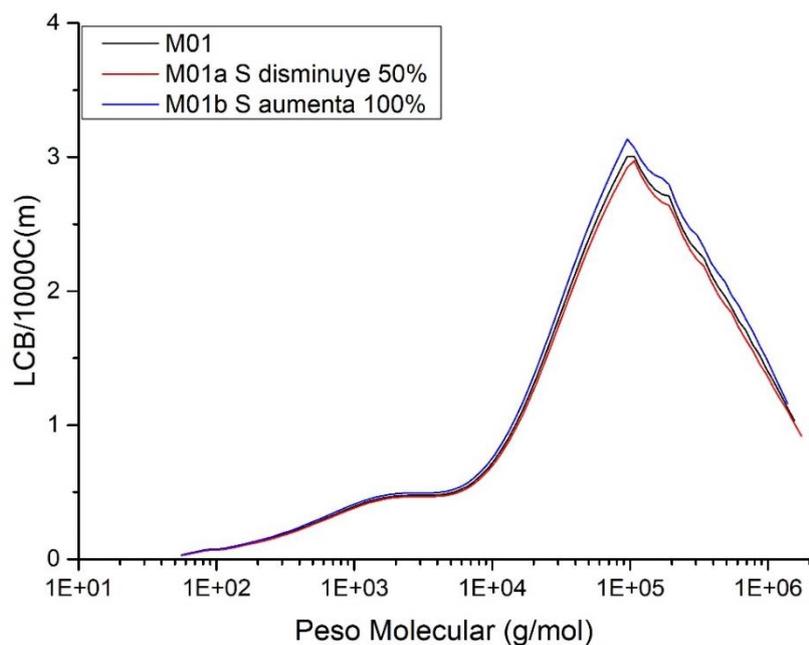


Figura 20. Curvas del número de ramas largas cada 1000 átomos de carbono obtenidas para los distintos caudales de agente de transferencia utilizados. M01: caso base descrito en la Tabla 4 (línea negra); M01a: se utiliza la mitad del caudal de agente de transferencia de cadena que en M01 (línea roja); M01b: se utiliza el doble del caudal de agente de transferencia de cadena que en M01 (línea azul).

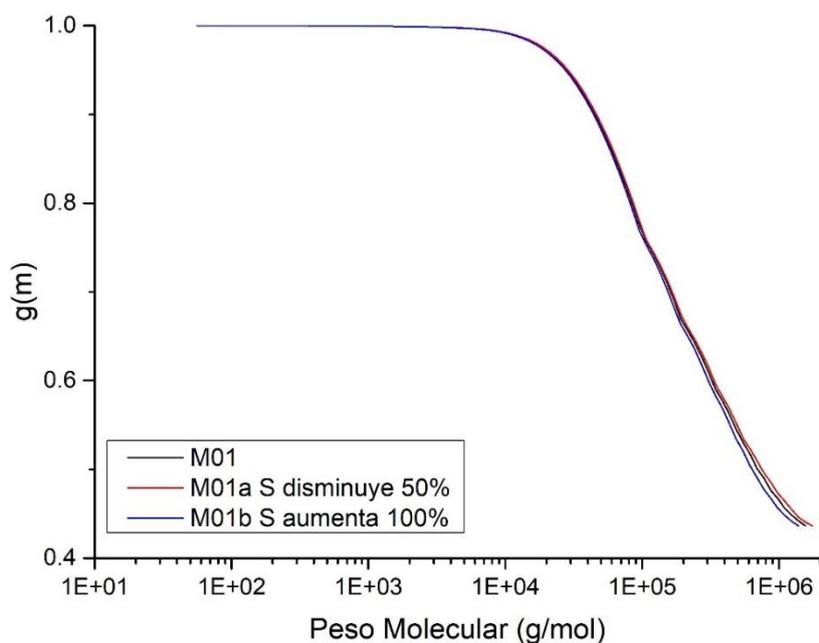


Figura 21. Curvas del índice de ramificación obtenidas para los distintos caudales de agente de transferencia utilizados. M01: caso base descrito en la Tabla 4 (línea negra); M01a: se utiliza la mitad del caudal de agente de transferencia de cadena que en M01

(línea roja); M01b: se utiliza el doble del caudal de agente de transferencia de cadena que en M01 (línea azul).

3.2.2. Variación de los caudales laterales de iniciador (I_1 , I_2)

A continuación, se analizarán los efectos de la variación de ambos caudales laterales de iniciador. En primer lugar, en la Figura 22 se muestran los efectos de cambios en las mencionadas variables en la MWD. A medida que ambos caudales laterales de iniciador aumentan, las MWD muestran una disminución del máximo acompañado de un corrimiento a bajos pesos moleculares. Como es sabido, una mayor concentración de iniciador a lo largo del reactor implica un mayor número de radicales en crecimiento y, por lo tanto, la velocidad de polimerización es mayor. Esto resulta en un aumento en la conversión, tal como se puede apreciar en la Tabla 6 y en la Figura 23. Como el número de cadenas que compiten por el mismo monómero disponible es mayor, su longitud termina siendo menor. Puede notarse en la Tabla 6 que los valores de \overline{M}_n y \overline{M}_w se corren a valores más bajos a medida que la concentración de iniciadores aumenta.

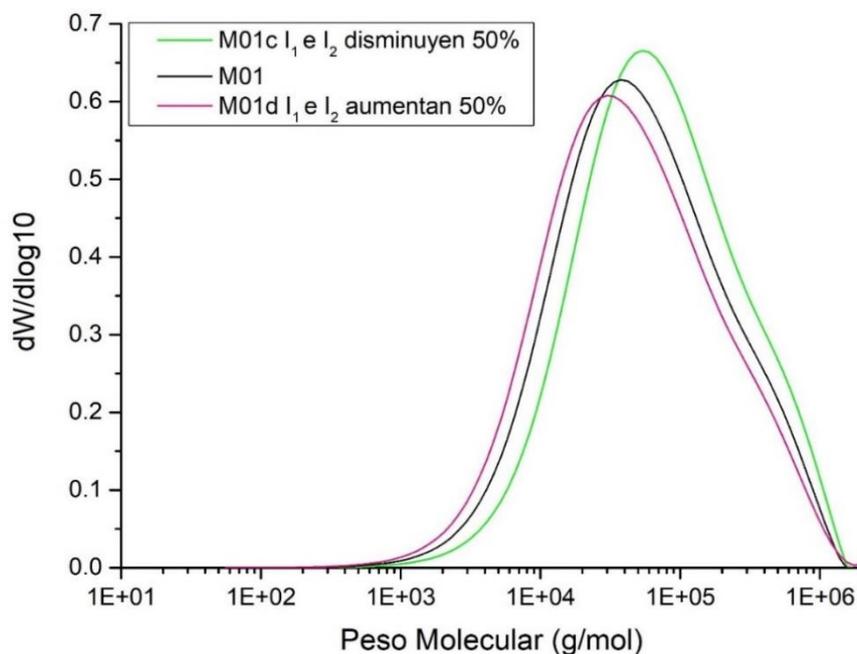


Figura 22. Comparación de las MWD obtenidas para los distintos caudales laterales de iniciador utilizados. M01: caso de operación de referencia de la Tabla 4 (línea negra); M01c: se utiliza la mitad del caudal de iniciador en cada alimentación lateral que en M01 (línea verde); M01d: se utiliza un 50% más de caudal en cada alimentación que en M01 (línea roja).

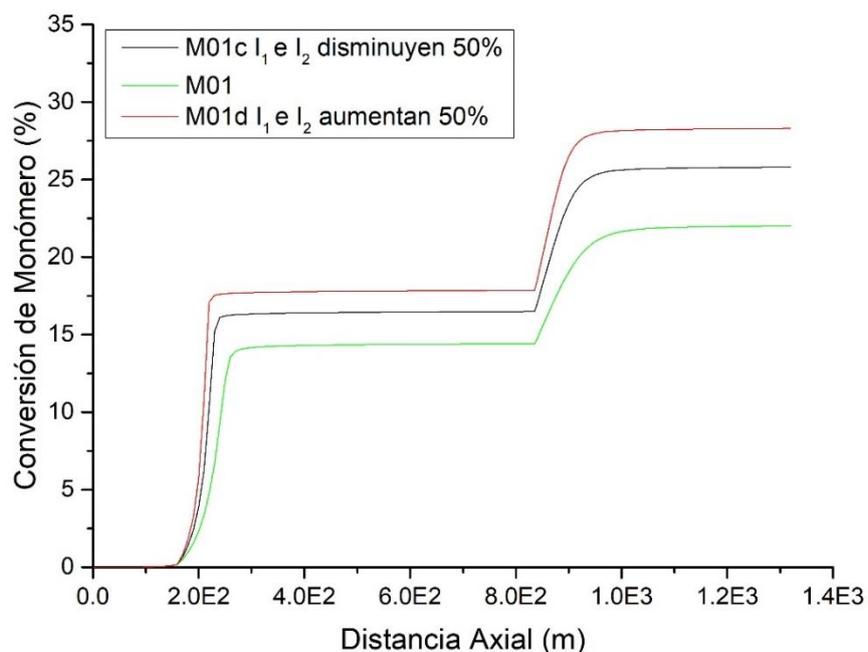


Figura 23. Conversiones de monómero obtenidas para los distintos caudales laterales de iniciador utilizados. M01: caso de operación de referencia de la Tabla 4 (línea negra); M01c: se utiliza la mitad del caudal de iniciador en cada alimentación lateral que en M01 (línea verde); M01d: se utiliza un 50% más de caudal en cada alimentación que en M01 (línea roja).

En la Figura 24, Figura 25 y Figura 26 se grafican los momentos de orden 0, 1 y 2 (μ_0 , μ_1 y μ_2) de las moléculas de polímero muerto como función de la longitud axial, para los distintos caudales laterales de iniciador utilizados. En la Figura 24 se ve que el momento de orden 0 se incrementa con el aumento del caudal de iniciador, lo que refleja el aumento de la cantidad de moléculas de polímero producidas por la mayor disponibilidad de radicales de iniciación. Por otro lado, el momento de orden 1 (Figura 25) también se incrementa con el aumento del caudal de iniciador. Este momento representa las unidades de monómero que pasan a formar parte de cadenas poliméricas. El aumento del caudal de iniciador genera una mayor cantidad de radicales y, por consiguiente, una mayor velocidad de polimerización. Esto se traduce directamente en un aumento del momento de orden 1, es decir, una mayor cantidad de moléculas de monómero reaccionadas. Asimismo, en la Figura 26 también se observa un aumento del momento de orden 2 con el caudal de iniciador.

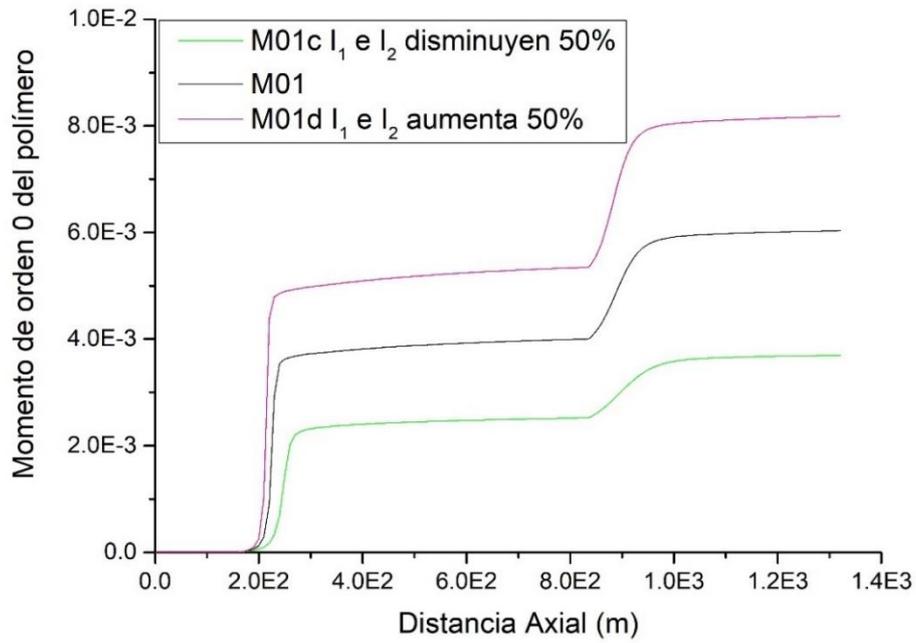


Figura 24. Momento de orden 0 del polímero en función de la distancia axial, obtenido para distintos caudales laterales de iniciador.

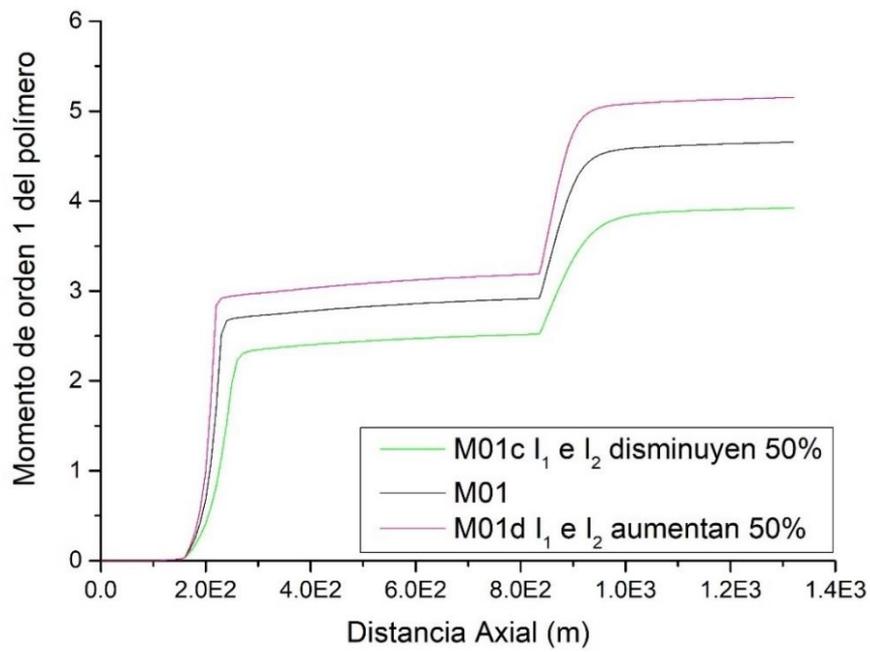


Figura 25. Momento de orden 1 del polímero en función de la distancia axial, obtenido para distintos caudales laterales de iniciador.

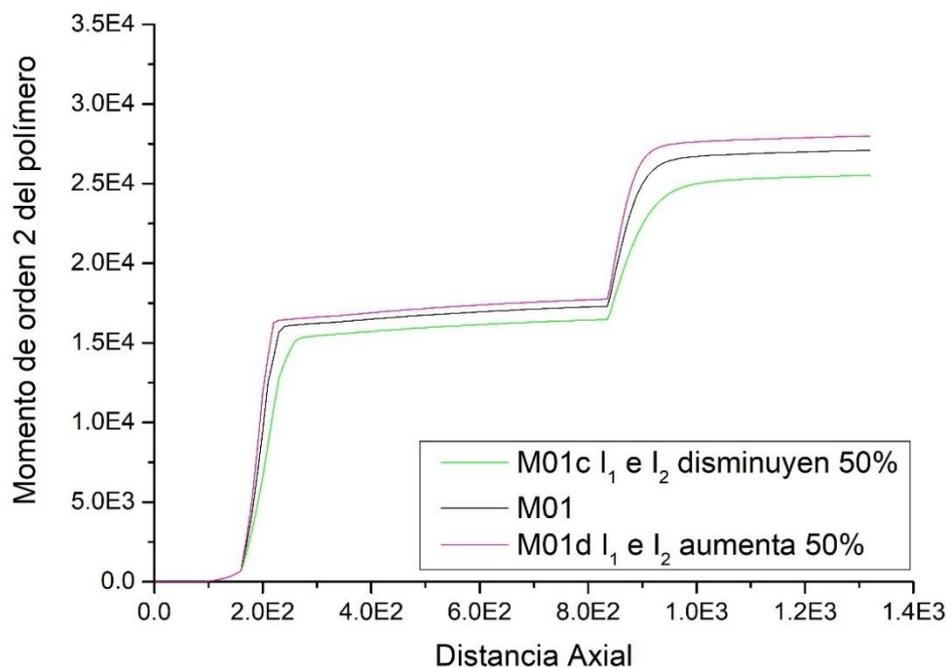


Figura 26. Momento de orden 2 del polímero en función de la distancia axial, obtenido para distintos caudales laterales de iniciador.

Aquí también el contenido de ramificaciones se describe a través de las curvas de LCB/1000C (Figura 27) y g (Figura 28) como función del peso molecular. La primera variable tiende a aumentar a medida que ambos caudales laterales de iniciador aumentan. Adicionalmente, se registra un pequeño corrimiento de los máximos de estas curvas hacia bajos pesos moleculares. En la Figura 28 se puede observar el efecto de la variación de caudales de iniciador sobre las curvas de g . Esta propiedad tiende a decrecer a medida que la concentración de iniciador aumenta. Una mayor concentración de iniciador significa que la concentración de radicales en crecimiento también será mayor; por lo tanto, habrá una mayor probabilidad de que ocurran eventos de transferencia al polímero, lo que resultará en la creación de material más ramificado. La mayor presencia de ramificaciones se ve reflejada en una disminución de las curvas de g . En resumen, se puede decir que existe una disminución general de los pesos moleculares del polímero, acompañada por un aumento del contenido de ramificaciones, como consecuencia del aumento de caudal de iniciador en ambas alimentaciones laterales.

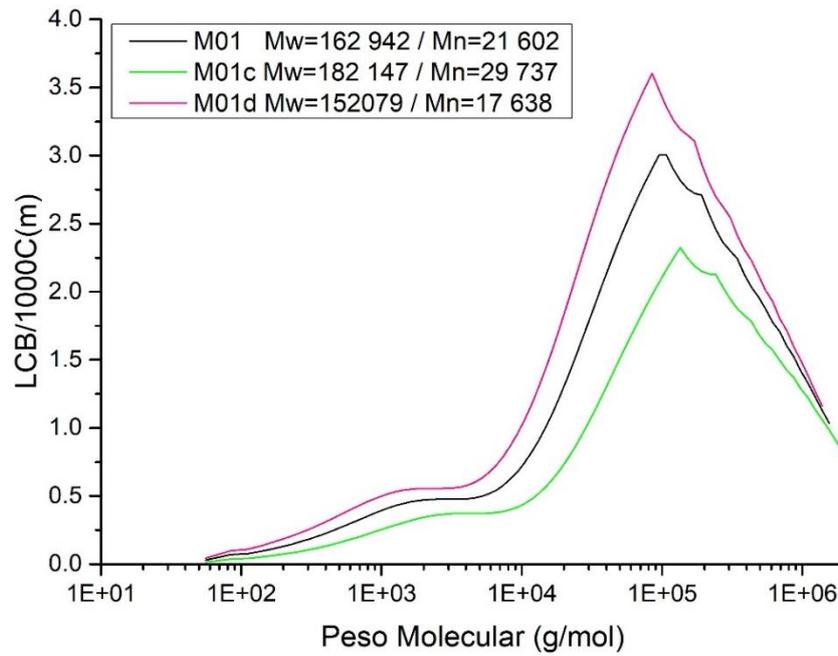


Figura 27. Curvas del número de ramas largas cada 1000 átomos de carbono obtenidas para los distintos caudales laterales de iniciador utilizados. M01: caso de operación de referencia de la Tabla 4 (línea negra); M01c: se utiliza la mitad del caudal de iniciador en cada alimentación lateral que en M01 (línea verde); M01d: se utiliza un 50% más de caudal en cada alimentación que en M01 (línea roja).

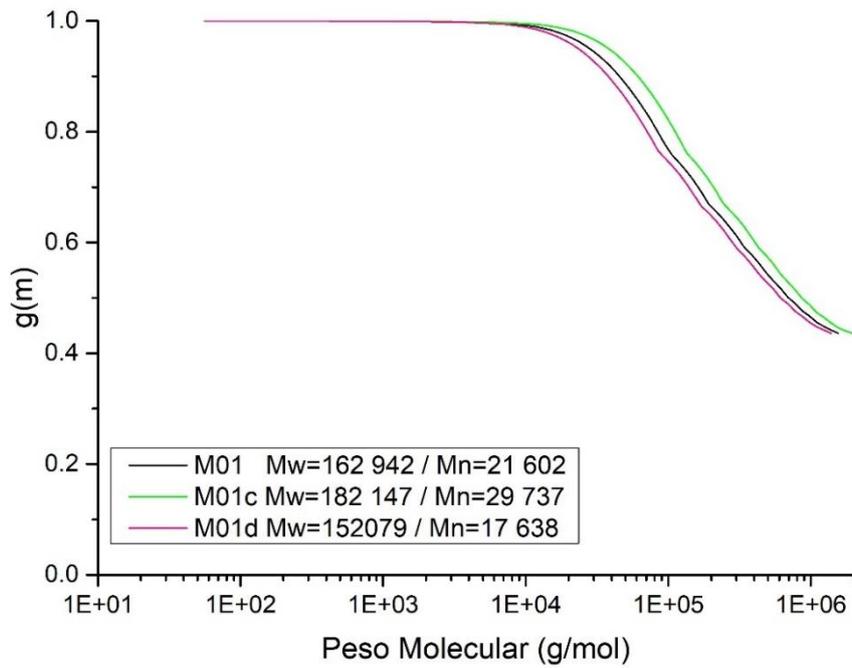


Figura 28. Curvas del índice ramificación obtenidas para los distintos caudales laterales de iniciador utilizados. M01: caso de operación de referencia de la Tabla 4 (línea negra); M01c: se utiliza la mitad del caudal de iniciador en cada alimentación lateral que en M01 (línea verde); M01d: se utiliza un 50% más de caudal en cada alimentación que en M01 (línea roja).

Capítulo 4

Contenido	4.1. Introducción a los modelos reológicos
	4.2. Modelos basados en aproximaciones empíricas
	4.2.1. Descripción del modelo empírico utilizado
	4.3. Modelos basados en teorías moleculares
	4.3.1. Principales modelos reológicos aplicados a polímeros altamente ramificados
	4.4. Descripción del modelo molecular utilizado
	4.5. Modelos matemáticos para el cálculo del índice de fluencia (MI)

4.1. Introducción a los modelos reológicos

Las mediciones reológicas son ampliamente utilizadas en la industria polimérica por varios motivos. En primer lugar, actúan como una conexión entre la microestructura del polímero y las propiedades de uso final, permitiendo generar una especie de huella digital que caracteriza al polímero. Adicionalmente, estas mediciones son relativamente rápidas, la mayoría de ellas son fáciles de tomar, tienen un costo relativamente bajo y pueden describir de forma precisa propiedades de procesamiento específicas. En general, ofrecen una forma de comunicación eficiente entre el productor y el usuario final del producto polimérico.

Un laboratorio industrial moderno puede emplear diferentes métodos para la caracterización del producto polimérico con el objetivo de realizar un control de calidad como por ejemplo la reometría rotacional, capilar o extensional, que permiten obtener información de la performance que tendrá el polímero durante el procesamiento final. Sin embargo, existen dos tipos de mediciones reológicas que son esenciales durante el desarrollo del producto y el control de calidad: la viscosidad de corte (también llamada curva de flujo o viscosidad de corte, $\eta(\dot{\gamma})$) y el índice de fluencia (MI).¹⁰³ Este último parámetro ha ganado gran popularidad, ya que ofrece una forma rápida, fácil y de bajo costo de caracterizar a un polímero y la *performance* del proceso. Sin embargo, el MI tiene la desventaja de que polímeros con distinta microestructura, por ejemplo, distribuciones de pesos moleculares o de ramificaciones, pueden presentar un mismo valor de esta propiedad. A pesar de esta limitación, este parámetro se utiliza como forma de identificación de un producto y su medición se suele realizar de forma continua en el sitio de producción.

La industria polimérica tiene un interés permanente en desarrollar métodos que permitan tanto comprender y describir las características estructurales de las moléculas de polímero como su relación con las propiedades de uso final del mismo, permitiendo de esta forma un desarrollo más eficiente de los productos poliméricos. Los modelos matemáticos constituyen una gran herramienta de apoyo, ya que se pueden utilizar tanto para mejorar la comprensión del proceso en sí, como para el diseño de estrategias de producción, optimización del proceso y entrenamiento del personal. En los últimos

años, se ha manifestado un gran interés en la predicción de propiedades de flujo del polímero. Por lo tanto, el desarrollo de un modelo que conecte la microestructura del polímero con sus propiedades reológicas resulta de gran importancia industrial.

En la presente tesis se buscó implementar modelos reológicos que permitieran la predicción de algunas de las propiedades de flujo del LDPE en estado fundido utilizando como dato de entrada información sobre la estructura molecular del polímero. Para ello, en primera instancia se realizó una revisión bibliográfica de las principales teorías reológicas desarrolladas hasta la actualidad y de los tipos de modelos matemáticos encontrados, haciendo especial distinción sobre la información molecular que requieren como dato de entrada, y a qué tipo de molécula polimérica son aplicables. De esta forma, se pudo hacer una selección de dos modelos reológicos, con distintos enfoques, que se adaptaban a la información molecular disponible para el LDPE.

4.2. Modelos basados en aproximaciones empíricas

Los fluidos complejos, como los poliméricos, se encuentran sometidos a las mismas leyes termodinámicas y principios de conservación que los fluidos simples, y en cuanto a su flujo, obedecen los principios universales de conservación de masa, cantidad de movimiento y energía. Sin embargo, para aplicar estas ecuaciones es necesario acoplar una ecuación constitutiva que describa la relación entre las tensiones y el movimiento del fluido, que surge del balance de cantidad de movimiento. Dichas ecuaciones constitutivas son en general empíricas y describen la relación entre las tensiones y el campo de velocidad del fluido. En el caso de los fluidos simples homogéneos incompresibles, esta ecuación es conocida como la Ley de Newton de Viscosidad. Los fluidos newtonianos presentan una relación lineal entre la tensión y la velocidad de deformación. Esta linealidad está dada por la viscosidad, parámetro constante que caracteriza el comportamiento de un fluido newtoniano en flujo. En cambio, las expresiones matemáticas que describen la dinámica de fluidos no newtonianos son, en la mayoría de los casos, mucho más complejas.¹⁰⁴ En la literatura se pueden distinguir dos enfoques principales en el desarrollo de los modelos reológicos. Por un lado, existe un enfoque empírico, en el que se describen observaciones experimentales con modelos continuos. El comportamiento viscoelástico de los polímeros se describe aplicando una

ecuación constitutiva apropiada que relaciona la tensión con la deformación de las moléculas. Para un fluido no newtoniano, esta relación es no lineal y no existe una expresión estándar universalmente válida para todos los fluidos en todas las condiciones de flujo. El otro enfoque se basa en teorías de dinámica molecular. Sin embargo, aún hoy no se ha terminado de consolidar una teoría completa que describa el comportamiento reológico de todos los fluidos no newtonianos.

En el caso particular del LDPE, su comportamiento reológico ha sido descrito utilizando ecuaciones constitutivas desarrolladas tanto para flujos de corte como extensionales. La mayoría de ellas se basan en teorías moleculares. Aunque estas teorías ofrecen una descripción realística del flujo complejo del polímero en estado fundido, usualmente su aplicación a nivel industrial puede ser poco práctica. En primer lugar, requieren una gran capacidad de cómputo debido a la cantidad de información referida a las moléculas que componen la mezcla polimérica que es necesario almacenar. En segundo lugar, la utilización de toda esta información en el cálculo del comportamiento reológico requiere altos tiempos de cálculo, incompatibles con predicciones rápidas durante el proceso de producción. Por su parte, los enfoques empíricos representan una solución ingenieril rápida y fácil de implementar en el desarrollo de herramientas predictivas en el ámbito industrial, aunque su aplicación muchas veces se encuentre restringida a un polímero en particular, bajo ciertas condiciones de flujo. Su rapidez de aplicación y bajo requerimiento computacional hacen a los enfoques empíricos atractivos desde el punto de vista industrial. En la literatura existen diversos modelos empíricos que describen con distinto grado de exactitud el comportamiento observado experimentalmente en fluidos complejos. A continuación, se hará un breve resumen de los más conocidos.

El modelo de la Ley de la Potencia,¹⁰⁵ uno de los más ampliamente aplicados, describe la dependencia de $\eta(\dot{\gamma})$ respecto de la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$), que se suele observar a altas $\dot{\gamma}$ y que resulta de gran importancia en aplicaciones industriales. Su expresión es:

$$\eta(\dot{\gamma}) = m \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (122)$$

donde m y n son los parámetros ajustables del modelo. Cuando $n=1$, el modelo se reduce a la Ley de Newton de Viscosidad para fluidos newtonianos. Si $n < 1$, al fluido se lo

denomina pseudoplástico. Este es el caso de los polímeros fundidos. Por el contrario, si $n > 1$, al fluido se lo denomina dilatante. Este modelo no es capaz de describir la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ a valores bajos de $\dot{\gamma}$, y además no se puede utilizar por sí mismo como herramienta para el análisis de la relación estructura-propiedades finales, ya que los parámetros m y n no están relacionados con ninguna propiedad de la estructura molecular.

Se ha determinado experimentalmente que la mayoría de los polímeros lineales muestran un comportamiento reológico equivalente en la región terminal de la curva de $\eta(\dot{\gamma})$, es decir, a bajas $\dot{\gamma}$. Allí la viscosidad se acerca a un valor constante, denominado viscosidad a velocidad de corte nula (η_0), a medida que $\dot{\gamma}$ disminuye. En esa región domina el comportamiento de las moléculas más grandes en una muestra de polímero fundido, por lo que todos los polímeros lineales presentan el mismo comportamiento reológico, el cual se encuentra relacionado con su peso molecular. La viscosidad η_0 se relaciona con el peso molecular M_w (para polímeros uniformes) o con el $\overline{M_w}$ para polímeros dispersos, mediante las siguientes relaciones:²²

$$\begin{aligned} \eta_0 &= \alpha M_w^\chi \text{ uniformes} \\ \eta_0 &= \alpha (\overline{M_w})^\chi \text{ dispersos} \end{aligned} \quad (123)$$

Los valores del parámetro α se han determinado para distintos tipos de polímeros. En cuanto al exponente χ se ha determinado que para polímeros con M_w (o $\overline{M_w}$) menor a un valor de peso molecular crítico M_c , el valor del exponente es $\chi = 1$, mientras que si M_w (o $\overline{M_w}$) es mayor a M_c , $\chi \approx 3.4 - 3.7$.

Otro de los modelos más utilizados es el de Carreau-Yasuda.^{106, 107} Este modelo se caracteriza por ser lo suficientemente versátil como para describir una amplia gama de resultados de $\eta(\dot{\gamma})$ en todo el rango de velocidades de deformación. Su expresión es:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{(n-1)}{a}} \quad (124)$$

El parámetro n es equivalente al exponente de la ley de la potencia en la ecuación (122) y determina la pendiente de la curva de viscosidad a altas $\dot{\gamma}$, a es un parámetro adimensional que afecta la curvatura en la región de transición a bajas velocidades de deformación y λ es un tiempo de relajación. Existen otros modelos cuya aplicación se ha

dato en casos más puntuales, como por ejemplo el modelo de Cross,¹⁰⁸ que también describe toda la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ y posee cuatro parámetros ajustables.

4.2.1. Descripción del modelo empírico utilizado

Los modelos empíricos vistos hasta el momento prácticamente no incluyen en su formulación información sobre la estructura molecular del polímero como, por ejemplo, pesos moleculares promedio, MWD o distribución de ramificaciones. Se ha estudiado ampliamente que dichas propiedades moleculares influyen de forma directa en el comportamiento reológico,^{109, 110} por lo que su incorporación como dato de entrada en modelos empíricos puede mejorar notablemente las predicciones de propiedades reológicas como $\eta(\dot{\gamma})$. Un ejemplo interesante de este tipo de modelos es el desarrollado por Bersted¹¹¹ En el mismo se describe la transición de la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ desde la zona terminal de viscosidad constante (también llamada región de comportamiento newtoniano) a bajas $\dot{\gamma}$ hasta la zona de dependencia potencial (no newtoniana) a altas $\dot{\gamma}$, que usualmente presentan los polímeros. El autor asume una dependencia simplificada entre η y $\dot{\gamma}$ representada por los perfiles asintóticos (líneas rectas) de la Figura 29 (experimentalmente, la transición entre el comportamiento newtoniano y el no newtoniano no está tan bien definido, y estaría representado por las zonas curvas de los perfiles de $\eta(\dot{\gamma})$ mostrados en esa figura). El comportamiento asumido por Bersted¹¹¹ se basa en la relación presentada en la ecuación (123), entre η_0 y M_w en el caso de polímeros uniformes. El mismo implica que, a cualquier velocidad de corte $\dot{\gamma}$, existe un único valor de peso molecular, denominado $M_{c\ Bersted}$, tal que los polímeros que poseen un peso molecular mayor a $M_{c\ Bersted}$, como por ejemplo M_2 , presentarán un comportamiento no newtoniano a la velocidad de corte $\dot{\gamma}$, mientras que los polímeros que posean un peso molecular menor a $M_{c\ Bersted}$, como por ejemplo M_1 , estarán en una región de comportamiento newtoniano a esa velocidad de corte. Además, de la Figura 29 surge que un polímero uniforme de peso molecular M mayor que $M_{c\ Bersted}$ a esa velocidad de corte tendrá una viscosidad igual a $(\eta_0)_{M_{c\ Bersted}}$, y que un polímero uniforme de peso molecular M menor que $M_{c\ Bersted}$ tendrá una viscosidad igual a $(\eta_0)_M$, es decir:

$$\eta_M(\dot{\gamma}) = \begin{cases} (\eta_0)_{M_{cBersted}}(\dot{\gamma}) = \alpha (M_{cBersted}(\dot{\gamma}))^z & M \geq M_{cBersted}(\dot{\gamma}) \\ (\eta_0)_M(\dot{\gamma}) = \alpha M^z & M < M_{cBersted}(\dot{\gamma}) \end{cases} \quad (125)$$

Se asume que $(\eta_0)_{M_{cBersted}}$ varía con $\dot{\gamma}$ como se indica en la línea negra de la Figura 29. Esta variación es la misma que la relación entre η y $\dot{\gamma}$ para $M \geq M_{cBersted}$ (ecuación (125)).

Tanto el valor de $M_{cBersted}$ como el de $(\eta_0)_{M_{cBersted}}$ variarán de acuerdo con el valor de $\dot{\gamma}$ considerado, tal como se indica con la línea gruesa de la Figura 29. Esta variación es la misma que se obtendría aplicando la Ley de la Potencia descrita en la ecuación (122).

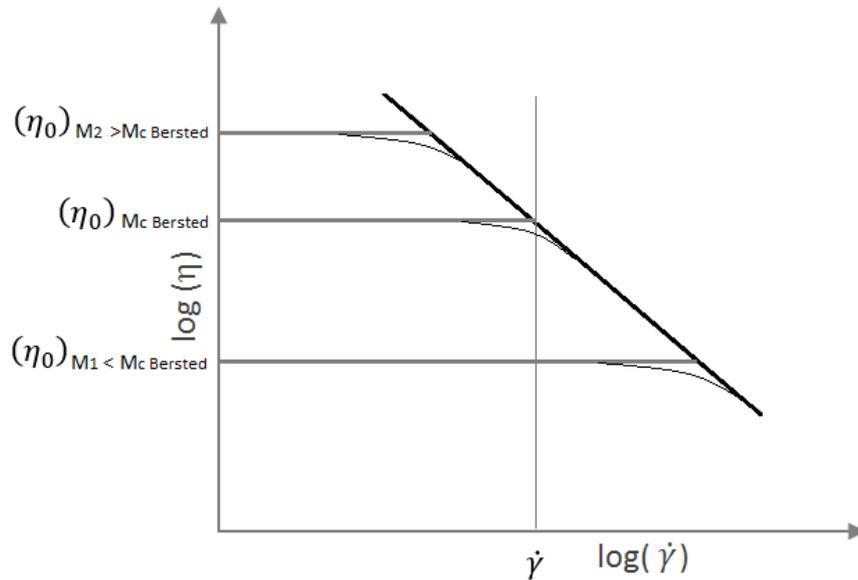


Figura 29. Curvas de viscosidad de corte en función de la velocidad de deformación de polímeros con distinto peso molecular M_1 , $M_{cBersted}$ y M_2 .

En esencia, $M_{cBersted}$ actúa como un límite variable que depende únicamente de la velocidad de corte y divide a las moléculas según su peso molecular en dos clases: aquellas con peso molecular menor a $M_{cBersted}$, que tienen un comportamiento newtoniano, y aquellas con peso molecular mayor a $M_{cBersted}$, que presentan un comportamiento no newtoniano y tendrían una viscosidad equivalente a un material de peso molecular $M_{cBersted}$ el cual tiene una viscosidad igual a $(\eta_0)_{M_{cBersted}}$.

En el caso de polímeros dispersos también se asume que existe para cada valor de $\dot{\gamma}$ un peso molecular $M_{c\ Bersted}$ por debajo del cual las moléculas con menor peso molecular contribuirán a la viscosidad como normalmente lo hacen. En cambio, las moléculas con peso molecular mayor a $M_{c\ Bersted}$ contribuirán a la viscosidad en proporción a su fracción en peso, pero como si su peso molecular fuera $M_{c\ Bersted}$. Se asume que esta partición es independiente de la MWD de la muestra.

Entonces, para predecir la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ de polímeros dispersos en todo el rango de velocidades de corte, es necesario conocer de antemano la relación entre η_0 y el peso molecular. Se han reportado en la literatura varias formas de esta relación, obtenidas a través de la correlación de datos experimentales. Bersted¹¹¹ utiliza una de las más estudiadas, la cual presenta la siguiente forma general:

$$\log(\eta_0) = C_1 + C_2 \log(\overline{M}_w) + C_3 \log\left(\frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w}\right) \quad (126)$$

siendo \overline{M}_z el peso molecular promedio z. De acuerdo con las suposiciones de Bersted,¹¹¹ descritas en el párrafo anterior, este expresa $\eta(\dot{\gamma})$ como:

$$\log(\eta(\dot{\gamma})) = C_1 + C_2 \log(\overline{M}_w^*(\dot{\gamma})) + C_3 \log\left(\frac{\overline{M}_z^*(\dot{\gamma})}{\overline{M}_w^*(\dot{\gamma})}\right) \quad (127)$$

donde

$$\overline{M}_w^*(\dot{\gamma}) = \sum_{i=1}^{i=c\ Bersted-1} w_i M_i + \sum_{i=c\ Bersted}^{i=\infty} w_i M_{c\ Bersted}(\dot{\gamma}) = \sum_{i=1}^{i=c\ Bersted-1} w_i M_i + M_{c\ Bersted}(\dot{\gamma}) \sum_{i=c\ Bersted}^{i=\infty} w_i \quad (128)$$

$$\overline{M}_z^*(\dot{\gamma}) = \sum_{i=1}^{i=c\ Bersted-1} w_i M_i^2 + (M_{c\ Bersted}(\dot{\gamma}))^2 \sum_{i=c\ Bersted}^{\infty} w_i / \sum_{i=1}^{i=c\ Bersted-1} w_i M_i + M_{c\ Bersted}(\dot{\gamma}) \sum_{i=c\ Bersted}^{\infty} w_i \quad (129)$$

w_i y M_i representan la fracción en peso y el peso molecular de la molécula i , respectivamente. Los parámetros C_1 , C_2 y C_3 de la ecuación (127) son los mismos que se obtienen de la relación experimental de la ecuación (126). Para determinar la relación entre $M_{c\ Bersted}$ y $\dot{\gamma}$ es necesario contar con datos experimentales de la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ en función de $\dot{\gamma}$ en conjunto con la MWD de una dada muestra de polímero. Con esta información se pueden utilizar las ecuaciones (127) a (129) para hallar la función de

$M_{c\ Bersted}$ que mejor ajusta a los datos experimentales. Una vez conocida la relación de $M_{c\ Bersted}$ con $\dot{\gamma}$, las ecuaciones (127) a (129) se pueden utilizar para predecir la curva de viscosidad de corte $\eta(\dot{\gamma})$ de cualquier otra muestra de polímero (de la misma naturaleza química) cuya MWD sea conocida. Uno de los criterios utilizados por el autor para determinar si es posible extender los conceptos planteados inicialmente para polímeros uniformes al caso de polímeros dispersos con diversas MWD, es que la relación encontrada entre $M_{c\ Bersted}$ y $\dot{\gamma}$ debe ser la misma para todas las muestras de polímero de la misma naturaleza química.

El modelo descrito predice que la viscosidad tendrá un comportamiento newtoniano a velocidades de corte tales que el valor de $M_{c\ Bersted}$ para esa velocidad de corte sea mayor al peso molecular más grande de la MWD. Por lo tanto, si se iguala el mayor peso molecular hallado experimentalmente en la MWD al valor $M_{c\ Bersted}$, de la función $M_{c\ Bersted}(\dot{\gamma})$, se puede predecir a qué velocidad de corte comenzaría el comportamiento no newtoniano.

Es interesante notar que el modelo de Bersted¹¹¹ no hace referencia explícita a los tiempos de relajación de las moléculas como sí los hacen las teorías de índole molecular sobre las cuales se discutirá más adelante en este mismo capítulo. Sin embargo, suponer que $M_{c\ Bersted}$ representa un límite superior de peso molecular a partir del cual el comportamiento es no newtoniano, se puede relacionar con los mecanismos de relajación de las moléculas. Esta división de la MWD entre las moléculas que presentan un comportamiento newtoniano y aquellas que no, implica que el grupo de moléculas no newtonianas no llega a relajarse en la escala de tiempo del experimento. En consecuencia, el peso molecular $M_{c\ Bersted}$ representa el peso molecular más grande que se puede relajar en el tiempo dado por una determinada velocidad de corte.

El modelo de Bersted¹¹¹ tampoco hace referencia directa a los entrelazamientos moleculares como tales. Sin embargo, se puede hacer un análisis del significado físico del modelo en términos de entrelazamientos. Como ya mencionamos, $M_{c\ Bersted}$ se define como el peso molecular más grande que puede presentar un comportamiento newtoniano a una dada velocidad de corte $\dot{\gamma}$. En términos de entrelazamientos, el comportamiento no newtoniano se atribuye a la incapacidad de las moléculas de reacomodarse hacia una nueva situación de equilibrio, por lo que $M_{c\ Bersted}$

representaría el mayor peso molecular que puede reentrelazarse completamente a una dada velocidad de corte. Las moléculas más largas que $M_{c\ Bersted}$ también pueden reentrelazarse, pero no de forma completa.

Alternativamente, el autor desarrolló los mismos conceptos vistos hasta el momento, pero partiendo de otra relación entre η_0 y el peso molecular:

$$\log(\eta_0) = A + B \log(\overline{M}_w) \quad (130)$$

Como se mencionó anteriormente, el modelo de Bersted¹¹¹ requiere de un parámetro dependiente de la velocidad de corte, denominado $M_{c\ Bersted}$, el cual divide los pesos moleculares de una muestra de polímero en dos clases. Cada especie molecular individual contribuirá a la viscosidad en base a su fracción en peso en la mezcla. Por lo tanto, se puede expresar la viscosidad a cualquier velocidad de corte como:

$$\log(\eta(\dot{\gamma})) = A + B \log(\overline{M}_w^*(\dot{\gamma})) \quad (131)$$

donde,

$$\overline{M}_w^*(\dot{\gamma}) = \sum_{i=1}^{i=c\ Bersted-1} w_i M_i + M_{c\ Bersted}(\dot{\gamma}) \sum_{i=c\ Bersted}^{i=\infty} w_i \quad (132)$$

Este modelo, entonces, tiene dos parámetros de ajuste fijos, A y B, y un tercer parámetro de ajuste dependiente de la velocidad de corte, $M_{c\ Bersted}(\dot{\gamma})$.

Con el fin de extender el modelo de Bersted¹¹¹ para su aplicación a polímeros dispersos ramificados Pedersen y col.¹¹² introdujeron el concepto del radio medio de giro (\overline{S}_0^2) en los cálculos de $\eta(\dot{\gamma})$. Se ha determinado experimentalmente que, en el caso de polímeros lineales, el radio medio de giro $\overline{S}_{0,linear}^2|_M$ es proporcional al peso molecular M de una dada molécula.¹¹³ Para los polímeros ramificados, el radio medio de giro $\overline{S}_{0,ramif}^2|_M$ se puede establecer a partir de la definición del índice de ramificación g :

$$g = \frac{\overline{S}_{0,ramif}^2|_M}{\overline{S}_{0,linear}^2|_M} \quad (133)$$

Luego considerando la proporcionalidad de $\overline{S}_{0,linear}^2|_M$ con M :

$$\bar{S}_{0,ramif}^2 \Big|_M \propto gM \quad (134)$$

Estos autores¹¹² partieron de una relación conocida entre la viscosidad a velocidad de corte nula y el peso molecular para polímeros dispersos, representada en la ecuación (130), pero propusieron utilizar el radio medio de giro en lugar del peso molecular promedio en el cálculo de $\eta(\dot{\gamma})$. Si bien la definición del radio medio de giro que se muestra en la ecuación (133) es utilizada en soluciones diluidas Pedersen y col.¹¹² presentaron evidencia experimental que apoya su utilización para el cálculo de propiedades reológicas. Teniendo en cuenta la relación de la ecuación (134) y aplicando los conceptos desarrollados por Bersted¹¹¹ propusieron entonces la siguiente relación entre la viscosidad de corte, el peso molecular y g :

$$\log \eta(\dot{\gamma}) = A + B \log \left(\overline{gM} \right)_w^* (\dot{\gamma}) \quad (135)$$

donde $\left(\overline{gM} \right)_w^* (\dot{\gamma})$ se define como:

$$\left(\overline{gM} \right)_w^* (\dot{\gamma}) = \sum_1^{c_{Bersted}-1} w_i g_i M_i + \left(gM \right)_{c_{Bersted}} (\dot{\gamma}) \sum_{c_{Bersted}}^{\infty} w_i \quad (136)$$

La ecuación (136) considera que las moléculas con un valor de $gM(\dot{\gamma})$ mayor que $\left(gM \right)_{c_{Bersted}} (\dot{\gamma})$ contribuyen a la viscosidad con un valor de $gM(\dot{\gamma})$ igual a $\left(gM \right)_{c_{Bersted}} (\dot{\gamma})$. Además, en dicha ecuación w_i representa la MWD expresada en términos de la fracción en peso de la molécula i , M_i es el peso molecular de la molécula i y g_i es el índice de ramificación de la molécula i . Al igual que el modelo de Bersted¹¹¹ este modelo tiene dos parámetros de ajuste fijos, A y B, y un tercer parámetro de ajuste dependiente de la velocidad de corte, $\left(gM \right)_{c_{Bersted}} (\dot{\gamma})$. Estos parámetros se pueden ajustar empleando información de la MWD, de la curva de g en función del peso molecular y de la curva $\eta(\dot{\gamma})$ utilizando las ecuaciones (135) y (136).

En esta tesis se aplica el modelo de Pedersen y col.¹¹² descrito en las ecuaciones (135) y (136) para predecir la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ de diversas muestras de LDPE. En base a los resultados reportados por Pedersen y col.¹¹², la relación entre $\left(gM \right)_{c_{Bersted}}$ y $\dot{\gamma}$ se modeló como:

$$\left(gM_{c,Bersted}\right)(\dot{\gamma}) = C \dot{\gamma}^D \quad (137)$$

Adicionalmente, se propuso en esta tesis una modificación a la ecuación (135) en la que se considera al parámetro A (llamado A' con esta modificación) como una función lineal de \overline{M}_w :

$$A' = A'_1 + A'_2 \overline{M}_w \quad (138)$$

Esta relación fue introducida de forma indirecta por Bersted y col.⁵ cuando estudiaron muestras de HDPE con pequeñas concentraciones de LCB en su estructura. Los autores concluyeron que, en este tipo de polímeros, tanto el modelo para polímeros lineales como el de polímeros ramificados resultaban incapaces de predecir de forma adecuada la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ experimental. Es por eso que se propuso que las muestras de polímero con un grado bajo de LCB en su estructura fueran representadas como una mezcla de moléculas lineales y ramificadas, combinando ambos modelos. De dicha combinación resulta una relación entre el parámetro A' y el peso molecular.

4.3. Modelos basados en teorías moleculares

Los modelos reológicos empíricos descriptos tienen su contraparte en modelos derivados de teorías moleculares, aplicadas en principio a polímeros uniformes flexibles. Lo más destacable de los modelos derivados de teorías moleculares es que permiten establecer y analizar la dependencia de los parámetros del modelo con propiedades moleculares, como pesos moleculares promedio, MWD, LCBD, índice de ramificación, entre otros. Debido a que los polímeros se encuentran formados por cadenas de unidades monoméricas, el movimiento de una unidad o de segmentos de unidades afectará el movimiento del resto de la molécula. Es por eso que los enfoques de modelizado a nivel molecular se basan en describir los procesos que ocurren con la molécula cuando es sometida a un cierto flujo, teniendo en cuenta las características de su estructura molecular y cómo es la interacción con las demás moléculas que la rodean.

Un aspecto importante para resaltar es que los polímeros tienen un comportamiento distintivo según su peso molecular esté por encima o por debajo de un peso molecular crítico ($M_{critico}$). Este es el peso molecular por encima del cual se comienzan a dar

entrelazamientos entre las moléculas, lo cual genera restricciones al movimiento de las mismas aumentando la resistencia a fluir. Por lo tanto, los modelos moleculares planteados en la literatura se pueden clasificar entre aquellos que fueron derivados para su aplicación a soluciones diluidas (peso molecular del polímero $<M_{critico}$) o a soluciones entrelazadas (peso molecular del polímero $>M_{critico}$). Rouse¹¹⁴ fue el primero en modelizar la viscoelasticidad lineal de soluciones diluidas de polímeros, sin tener en cuenta interacciones intermoleculares. El modelo de Rouse¹¹⁴ considera que la macromolécula puede pensarse como una cadena con N segmentos iguales y que cada segmento puede modelizarse como un resorte infinitamente extensible que une esferas idénticas, en las cuales está repartida la masa de la molécula. El modelo considera que, al someter a una molécula a flujo, la misma estará afectada solo por dos fuerzas: la fuerza de arrastre hidrodinámico, que se relaciona con la velocidad relativa de cada esfera con respecto al solvente que la rodea, y la fuerza restaurativa del resorte. El modelo de Rouse predice que el tiempo de relajación terminal del polímero ($\tau_{rouse}(M)$) es proporcional al cuadrado del peso molecular (M) y se interpreta como el tiempo que necesita una cadena no entrelazada para relajarse luego de una tensión aplicada. Este proceso de relajación incluye un gran número de modos (i). Luego de un tiempo $\tau_{rouse}(M)/i^2$, las cadenas con peso molecular M/i ya se encuentran relajadas. La teoría de Rouse¹¹⁴ fue extendida por Zimm¹¹⁵ con el fin de incluir procesos relacionados con el movimiento térmico, también conocido como movimiento browniano y la interacción hidrodinámica, es decir, el efecto que produce el movimiento de una esfera sobre las otras.

Sin embargo, los modelos mencionados anteriormente solo consideran el caso idealizado de una molécula polimérica no entrelazada suspendida en un solvente. Se han desarrollado otras metodologías de cálculo para el caso de que las moléculas sean más largas y estén entrelazadas. En la literatura existen diversas publicaciones que abordan el modelizado matemático del comportamiento viscoelástico de polímeros entrelazados en términos de la microestructura de los mismos. En particular, varios modelos matemáticos han sido desarrollados para predecir el comportamiento reológico de polímeros lineales en estado fundido, en términos de la MWD. Estos modelos se basan en la teoría del tubo y de reptación propuestas por De Gennes¹¹⁶ y

por Doi y col.¹¹⁷ Dichas teorías plantean que las restricciones topológicas que siente una cadena polimérica cualquiera, llamada cadena de prueba, en una mezcla entrelazada por parte de sus vecinas son equivalentes a aquellas restricciones que generaría la presencia de un tubo ficticio alrededor del contorno de la cadena. Dentro de ese tubo ficticio la cadena de prueba es libre de moverse en forma longitudinal a lo largo de su contorno, pero no puede moverse de forma tangencial a él más allá de un valor característico de diámetro del tubo. Los segmentos finales de la cadena sí son capaces de moverse libremente, generando continuamente nuevas configuraciones, ya que pueden explorar sus alrededores sin restricciones. Cuando se le agrega el movimiento térmico browniano a este enfoque, se propone que las cadenas lineales se mueven por difusión a lo largo del contorno del tubo, movimiento conocido como reptación.

Al imponer una deformación rápida sobre la mezcla polimérica, el tubo ficticio se deforma y la subsecuente relajación hacia el equilibrio ocurre por cambios en la configuración del tubo que rodea la cadena de prueba. Por un movimiento de serpenteo hacia atrás y hacia adelante, la cadena de prueba vacía parte del tubo original y la tensión relacionada con esas porciones de tubo es liberada. En otras palabras, la cadena es forzada a relajar su tensión por reptación. La tensión que no se ha relajado en el sistema se representa por el módulo de relajación ($G(t)$), y es proporcional a la fracción del tubo original que aún permanece ocupada por la cadena a un dado tiempo t . El $G(t)$ resultante presenta un *plateau* a tiempos intermedios y una disminución exponencial a tiempos más largos, cuando la cadena escapa de su tubo original.¹¹⁸ Una dada cadena reequilibra su configuración por su reptación fuera del tubo ficticio original hacia un tubo nuevo, proceso que se encuentra dominado por un tiempo de reptación característico. De acuerdo con lo desarrollado por De Gennes¹¹⁶ y por Doi y col.¹¹⁷ mediante la aplicación de las teorías de reptación y el tubo es posible calcular el comportamiento reológico de cadenas de polímero lineales en términos de su MWD.

Aunque este enfoque ha sido ampliamente utilizado y aceptado, presenta algunas limitaciones. Por un lado, la reptación pura como la describe De Gennes¹¹⁶ simplifica demasiado la verdadera dinámica de las cadenas lineales en la mezcla fundida.¹¹⁹ Además de la difusión de una cadena en un tubo ficticio, existen otros mecanismos de relajación que cumplen un rol importante y que no han sido incluidos.¹¹⁹ Esos

mecanismos tienden a acelerar la relajación de tensión de la cadena. Su omisión genera algunas fallas en las predicciones de esta teoría. Por ejemplo, ésta predice que el tiempo que le toma a la cadena difundir fuera del tubo inicial es proporcional al peso molecular al cubo. Sin embargo, los datos experimentales muestran que dicha dependencia es en realidad proporcional al peso molecular elevado a la 3.4 aproximadamente.^{120, 121} Posteriormente, se encontró que el origen de esta diferencia proviene de otro proceso de relajación que es más rápido que la reptación. Este proceso se denominó “fluctuaciones de la longitud del contorno”.¹²² Este proceso se describe como el movimiento de los segmentos finales de la cadena hacia el interior del tubo, vaciando parte del final del mismo, debido al movimiento browniano. Cuando uno de los finales de cadena es empujado hacia afuera ocupa un nuevo segmento de tubo y parte de la tensión asociada con el final del tubo original se pierde. Entonces, la longitud del contorno de la cadena fluctúa alrededor de un valor promedio. Doi¹²¹ realizó el primer cálculo de este mecanismo y analizó su efecto sobre la reptación. Posteriormente, se realizaron diferentes estimaciones acerca de este efecto.¹²³

Otro mecanismo de relajación importante es la llamada “liberación de restricciones”.¹²⁴ En las soluciones poliméricas entrelazadas, la duración de los obstáculos que generan los entrelazamientos es finita, lo cual conlleva a una cierta liberación de estas restricciones.¹²⁵ Este mecanismo no fue tenido en cuenta en la teoría original del tubo. Cuando se estudió por primera vez este fenómeno, De Gennes¹²⁶ lo denominó “reorganización del tubo”. También se lo ha denominado con el término “renovación del tubo”, lo cual ha llevado a confusiones debido a que la reptación de la cadena dentro del tubo también conduce a la renovación del mismo. La “liberación de restricciones” se puede modelizar a través de la teoría de la doble reptación^{127, 128} o, alternativamente, mediante una relajación del tipo Rouse del tubo.^{129, 130} Otro mecanismo introducido posteriormente, consecuencia de la liberación de restricciones, fue el denominado “dilatación del tubo”. El mismo surge de considerar que, si el tiempo que le toma a una cadena explorar el volumen entre obstáculos es mayor que el tiempo de vida de dichos obstáculos, entonces se vuelven irrelevantes para la dinámica de la cadena. Esta idea se propuso en primera instancia como alternativa al tratamiento de la reorganización del tubo y luego fue reconocida como un proceso independiente.¹³¹

En el régimen viscoelástico lineal, los modelos de De Gennes¹¹⁶ y Doi y col.¹¹⁷ solo predicen de forma cuantitativa el comportamiento de flujo de polímeros entrelazados lineales sometidos a flujo de corte, mientras que el modelo no es capaz de predecir el *strain-hardening* en el comienzo de flujos extensionales. Esto ha llevado a la introducción de un mecanismo de relajación denominado “liberación de la restricción convectiva”,¹³² así como de mecanismos de “estiramiento de la cadena”, al régimen viscoelástico no lineal del modelo.^{117, 132}

La teoría de la doble reptación de Tsenoglou¹³³ y de Des Cloizeaux¹²³ también ha sido empleada para describir la dependencia de las propiedades viscoelásticas de polímeros lineales con la MWD. En ella se describen a los entrelazamientos entre cadenas como eventos binarios. Cuando un entrelazamiento desaparece, se produce la liberación de una restricción debido a que el segmento final de cualquiera de las dos cadenas que forma el entrelazamiento pasa a través de él, liberándolo. Este proceso puede tener dos efectos: por un lado, las velocidades de relajación longitudinales se ven aumentadas en comparación con la reptación simple, y por el otro, el rango de frecuencias (o de forma equivalente el rango de tiempos) se ve ampliado.

Una limitación importante de las teorías descritas se relaciona con la naturaleza dispersa de los polímeros sintéticos que se utilizan comercialmente. En los sistemas poliméricos dispersos, hay macromoléculas con diferentes masas molares y diferentes topologías. Debido a que las teorías de reptación y del tubo han sido desarrolladas para muestras idealizadas uniformes, fue necesario incluir reglas de mezclado que midan las contribuciones de las cadenas con distinta longitud y la interacción entre ellas. Wasserman y col.¹³⁴ presentaron algunas reglas de mezclado para predecir propiedades viscoelásticas de polímeros lineales entrelazados. Allí se asume que el $G(t)$ de muestras uniformes es una función conocida del peso molecular en la región terminal y de *plateau*:

$$G(t) = G_N^0 F(t, M) \quad (139)$$

donde G_N^0 es el módulo de *plateau* y $F(t, M)$ es la función de relajación de las moléculas con peso molecular M en el tiempo t . La primera regla de mezclado propuesta fue una regla de mezclado lineal, derivada de la teoría de Doi y col.¹¹⁷ en la que el estrés con el

que contribuye cada cadena es proporcional al número de entrelazamientos por cadena y a la fracción del tubo original que aún se encuentra ocupada en el tiempo t . El $G(t)$ de la muestra polimérica se estima como la suma de las funciones de relajación de las cadenas poliméricas con distinto peso molecular, multiplicada por su correspondiente fracción en peso ($w(M)$):

$$G(t) = G_N^0 \left(\int_0^{\infty} F(t, M) w(M) dM \right) \quad (140)$$

En general, este tipo de regla solo permite predecir cualitativamente el comportamiento reológico, y en muchos casos falla totalmente. Se estima que las contribuciones a la relajación de las moléculas que forman el entorno de una molécula dada son significativas. Por eso, la ecuación (140) se ha modificado para incluir el efecto de la renovación del tubo debido a los procesos de liberación de restricciones. La teoría de la doble reptación tiene en cuenta estos efectos, por lo que se la utiliza con frecuencia^{128, 134} aunque también existen otros enfoques complementarios propuestos.^{130, 131, 135} La idea esencial que se plantea es que el estrés es proporcional a la fracción de los entrelazamientos originales que todavía permanecen como tales en un tiempo t . Las cadenas aún se mueven por reptación, pero el estrés asociado a cada punto de entrelazamiento se libera tan pronto como cualquier extremo de cadena pasa a través de él. Esta regla de mezclado derivada de la teoría de la doble reptación consiste en estimar el $G(t)$ de la muestra polimérica como la suma de las funciones de relajación de las cadenas poliméricas con distinto peso molecular, mediante la siguiente ecuación:

$$G(t) = G_N^0 \left(\int_0^{\infty} F(t, M)^{1/2} w(M) dM \right)^2 \quad (141)$$

Las reglas de mezclado lineal (ecuación (140)) y cuadrática (ecuación (141)) se pueden formular como casos especiales de una regla de mezclado más general:^{136, 137}

$$G(t) = G_N^0 \left(\int_0^{\infty} F(t, M)^{1/\beta} w(M) dM \right)^\beta \quad (142)$$

donde β es un parámetro que caracteriza el comportamiento del mezclado.

Con respecto a las funciones de relajación ($F(t, M)$), se han propuesto diferentes expresiones matemáticas que incluyen diferentes mecanismos de relajación de las moléculas uniformes dentro de una mezcla. Basándose en la teoría básica de difusión por reptación, se fueron incorporando varias mejoras a los mecanismos de relajación como las mencionadas fluctuaciones en la longitud del tubo y los mecanismos de liberación de restricciones. Entre las funciones de relajación más utilizadas se encuentran: *single exponential function*,¹³³ *step function*,¹³⁸ *stretched exponential function*,¹³⁹ la función teórica de Des Cloizeaux¹²³ y la función empírica BSW.¹³⁹

De esta forma, se lograron desarrollar modelos que pueden predecir la viscoelasticidad del polímero en función de su MWD. Sin embargo, no ha sido posible determinar cuál de todos los modelos desarrollados para polímeros lineales entrelazados ofrece el mejor resultado. Leonardi y col.¹³⁷ utilizaron la regla de mezclado general descrita en la ecuación (142) para realizar una comparación de la capacidad predictiva, en el caso de polímeros lineales dispersos, de varias funciones de relajación derivadas de distintos modelos reológicos. Entre ellas, se puede mencionar la función de relajación de Benallal y col.,¹⁴⁰ la del modelo de Carrot y col.¹⁴¹ la del modelo de Mead¹⁴² y la aproximación de Maier y col.¹³⁶ Se llegó a la conclusión de que solo los modelos que toman en cuenta los efectos de la renovación del tubo, son capaces de describir correctamente el comportamiento de diversas especies poliméricas.

Entre los modelos basados en la teoría del tubo y reptación para polímeros lineales entrelazados se puede mencionar el modelo de Marrucci y col.¹⁴³ quienes desarrollaron una ecuación constitutiva diferencial que incluye el efecto de la doble reptación y efectos de la liberación de restricciones convectiva, así como relajación de Rouse para polímeros lineales entrelazados uniformes. También, la versión monomodo del modelo de Likhtman y col.¹⁴⁴ que se derivó como una aproximación diferencial simplificada del modelo Graham y col.¹⁴⁵ que vincula el efecto de la liberación de restricciones convectiva a la dinámica Rouse del tubo. Este último modelo tiene en cuenta el efecto de liberación de restricciones convectiva, así como los mecanismos de reptación y retracción de cadena.

Por otro lado, Milner y col.^{146,122} propusieron modelos para predecir propiedades viscoelásticas lineales de polímeros lineales y estrella uniformes. Su teoría para los

polímeros lineales combina reptación, fluctuaciones a la longitud del tubo y procesos de relajación de Rouse. Sus modelos para polímeros estrella uniformes y bidispersos combinan fluctuaciones de la longitud del tubo junto con procesos de la renovación del tubo denominados “dilución dinámica”. Adicionalmente, propusieron una teoría para mezclas de polímeros lineales y estrella uniformes. Sin embargo, es necesario extender esta teoría a polímeros totalmente dispersos. Pattamaprom y col.¹³⁵ desarrollaron el llamado, “*dual constraint model*” en el cual un tratamiento aproximado de los procesos de relajación de restricciones combina la doble reptación y la dilución del tubo. Posteriormente, Pattamaprom y col.¹⁴⁷ extendieron este último modelo incorporando fluctuaciones de la longitud del tubo de tiempos rápidos^{122, 146} y liberación de restricciones de Rouse¹²⁵ en polímeros dispersos comparando los resultados con datos experimentales.

Como se pudo ver hasta el momento, existe una variedad de modelos reológicos basados en los mismos principios generales derivados de las teorías del tubo y de reptación. Sin embargo, la aplicabilidad de dichos modelos depende del grado de desarrollo que presenten. Algunos solo incluyen los conceptos básicos que representan los principales mecanismos de relajación, mientras que otros incorporan otros mecanismos más complejos. La mayoría de ellos han sido derivados para su aplicación a polímeros uniformes o mezclas arbitrarias de polímeros de distinto peso molecular cuya concentración es conocida. Por esta razón, su aplicación a muestras poliméricas industriales dispersas se vuelve compleja. Adicionalmente, los modelos reológicos vistos hasta el momento requieren de información detallada tanto de la estructura molecular del polímero (pesos moleculares promedio o MWD) como información reológica (por ejemplo, de las curvas de $G(t)$, del módulo elástico (G') o del módulo viscoso (G'')) que permita ajustar los parámetros necesarios para una correcta predicción de las propiedades reológicas. Es por eso que la aplicación de los mismos dependerá principalmente del tipo de polímero que se desea modelar y de la información experimental que se dispone del mismo.

4.3.1. Principales modelos reológicos aplicados a polímeros altamente ramificados

Hasta el momento, se han descrito varios enfoques reológicos que no tienen en cuenta la presencia de ramificaciones los cuales han derivado en diversos modelos matemáticos de variada complejidad. En general, estos modelos se plantean, desarrollan y testean para la predicción de propiedades reológicas de polímeros lineales uniformes, de estructura molecular controlada y bien caracterizada. Luego, se extienden para su aplicación al caso de polímeros lineales dispersos y, en última instancia, al caso de polímeros ramificados como el LDPE. La presencia de las ramificaciones largas les otorga a estos polímeros propiedades reológicas que difieren apreciablemente de aquellos lineales, o con ramas lo suficientemente cortas como para no entrelazarse, lo que introduce una mayor complejidad a los modelos matemáticos existentes.

En los polímeros ramificados, la reptación se encuentra bastante restringida y solo se pueden alcanzar nuevas configuraciones de cadena por un proceso mucho más lento llamado retracción de los brazos (o ramas).¹⁴⁸ En este caso, la reconfiguración de la cadena, luego de aplicada una tensión, ocurre de forma jerárquica comenzando rápidamente por los extremos de los brazos y terminando por los segmentos de cadena adyacentes a los puntos de ramificación. Los puntos de ramificación rara vez son alcanzados por los extremos libres de los brazos, lo cual indica que existe una amplia gama de tiempos de relajación a lo largo de cada brazo de ramificación. Una vez que los extremos de los brazos se retraen completamente hasta el punto de ramificación, estos puntos se vuelven móviles, activando así retracciones más profundas. Posteriormente, la relajación de un dado segmento de la cadena principal de un polímero ramificado depende de la distancia curvilínea¹¹⁶ a uno de los extremos finales de la cadena, que eventualmente realice una retracción y se desentrelace. La predicción de la relajación de la tensión de una mezcla fundida compleja se reduce al cálculo de los tiempos de relajación de los brazos y de todos los segmentos dentro de la cadena principal. Esto se ha logrado en los casos de polímeros dispersos con estructuras ramificadas simples y controladas.

En lo que sigue del presente capítulo, se hará una descripción más detallada de los modelos matemáticos desarrollados para polímeros ramificados que han aplicado esta

teoría. Con respecto a la predicción de propiedades viscoelásticas de polímeros ramificados, existe un número reducido de publicaciones en la literatura.¹⁴⁹⁻¹⁵¹ Esto se debe principalmente al número extremadamente grande de posibles configuraciones de las cadenas poliméricas que deben ser consideradas para calcular las propiedades viscoelásticas del polímero fundido. Debido a que las propiedades de flujo de los polímeros ramificados dependen en gran medida de las características de dichas ramas (tipo, número, longitud y ubicación a lo largo de la cadena), el conocimiento de la topología de las ramificaciones y su relación con el comportamiento viscoelástico es un aspecto clave en el cálculo de diversas propiedades reológicas. Por este motivo, se han realizado numerosas modificaciones a la teoría de reptación y del tubo con el fin de incorporar mecanismos de relajación que representen el comportamiento de las ramificaciones largas presentes en estas moléculas. Entre las más importantes se encuentran el mecanismo de liberación de restricciones, la fluctuación del camino primitivo y la retracción de brazo. Estas modificaciones han sido desarrolladas solo para algunos tipos de moléculas como estrellas uniformes, *H-shaped*, peine y *cayley-tree*; así como en mezclas de polímeros estrella y lineales.^{146, 151-153} Estos avances han fomentado el interés en el desarrollo de un modelo del tubo general que pueda predecir la respuesta reológica de polímeros ramificados con distribuciones de peso molecular arbitrarias y arquitecturas con ramificaciones complejas, tal como presentan los polímeros comerciales.

El mecanismo de la dilución dinámica del tubo, donde la parte ya relajada de la cadena polimérica ramificada actúa como un solvente para la porción no relajada, es una forma eficiente de integrar el efecto de las ramas largas, cuya relajación es rápida, a la relajación de los segmentos de la cadena principal, más lentos.¹⁵³ Se considera que este mecanismo es vital dentro de la teoría de la dinámica de polímeros ramificados. Existen otras dos suposiciones que se realizan comúnmente dentro de las teorías del tubo para moléculas ramificadas. Por un lado, las moléculas ramificadas se relajan de forma jerárquica. Es decir, el segmento de cadena principal entre dos puntos de ramificación se vuelve móvil solo después de que la relajación de los brazos (ramas) está completa. Si se utiliza este concepto en conjunto con la dilución del tubo el segmento de cadena principal, que se relaja más lento, se puede modelar como una cadena efectiva lineal

que se relaja por reptación. Por otro lado, se considera que los puntos de ramificación contienen una fuerza de arrastre adicional que representa las ramas ya relajadas. Por lo tanto, la dinámica de relajación final de estas moléculas está controlada por la reptación de la cadena principal con cierta fricción concentrada en los puntos de ramificación.

El comportamiento viscoelástico usualmente se describe cualitativamente usando una ecuación constitutiva acorde que pueda describir el comportamiento tanto en flujo de corte como en flujos elongacionales simultáneamente. Una de las ecuaciones que ha sido muy utilizada es la del modelo multimodo *pom-pom*. Este modelo fue desarrollado por McLeish y col.¹⁵¹ para un polímero con ramificaciones largas idealizado cuyas ramas son cadenas laterales unidas a ambos extremos de un segmento de cadena central. Este modelo se basa en una aproximación empírica de la compleja arquitectura molecular polimérica. Consiste en una mezcla de modelos de moléculas más simples: las llamadas moléculas *pom-pom*.^{151, 154} Sin embargo, el modelo requiere estimar cuatro parámetros mediante datos experimentales tanto de viscosidad elongacional como de corte para cada uno de los modos o tipo de molécula *pom-pom* con distinto número de ramas. Es por eso que la capacidad predictiva de este modelo se ve limitada a ciertos casos puntuales.¹⁵⁵⁻¹⁵⁷ El modelo *pom-pom* fue originalmente planteado para la descripción de las propiedades reológicas del LDPE comercial que puede presentar un comportamiento *strain-hardening* en flujo extensional y *strain-softening* en flujo de corte. Una de las características más importantes en este tipo de moléculas ramificadas es la presencia de múltiples puntos de ramificación en la misma molécula. Debido a estos puntos, existen segmentos de cadena que se encuentran entre dos puntos de ramificación y que no tienen extremos libres. Se cree que dichos segmentos moleculares producen las propiedades de *strain-hardening* en flujos extensionales de LDPE. Dichas moléculas se comportan de forma distinta que, por ejemplo, las moléculas estrella. Estas últimas poseen un solo punto de ramificación y cada brazo es un extremo libre. Bajo flujo los extremos libres permiten que estas ramificaciones se retraigan rápidamente liberando el estrés. Por lo tanto, este tipo de arquitectura es demasiado simple como para generar el efecto de *strain-hardening*.¹⁵¹

Los últimos desarrollos en el campo de la predicción de propiedades viscoelásticas de polímeros altamente ramificados presentan un enfoque molecular.¹⁵⁸ Por ejemplo, el

denominado modelo jerárquico¹⁵⁹ se basa, al igual que el modelo *pom-pom*, en la naturaleza jerárquica de la relajación en polímeros ramificados y ha sido utilizado para calcular el comportamiento reológico de mezclas de moléculas lineales, estrella y peine; así como también de muestras de polietileno producido por catalizadores metalocénicos. El modelo jerárquico tiene en cuenta mezclas que contienen moléculas lineales, estrella y peine, pero no estructuras moleculares con ramificaciones más complejas, como por ejemplo moléculas donde hay ramas sobre ramas. Por lo tanto, la estructura más general que se considera es de una molécula peine con funcionalidad tres en el punto de ramificación. Según este modelo las moléculas se relajan de forma jerárquica, desde sus extremidades hasta el interior, en una serie de etapas. En el caso de una molécula peine, por ejemplo, primero los brazos más cortos se relajan completamente y son convertidos en puntos friccionales, los cuales ralentizan el movimiento del resto de la molécula, pero se considera que efectivamente ya no existen cuando se encuentran completamente relajados. Cuando uno de estos brazos es eliminado por su completa relajación se produce la unión de los segmentos de cadena principal adyacentes al punto de ramificación. Este nuevo segmento de cadena más largo sigue permaneciendo inmóvil. Posteriormente se relajan los brazos más largos con el mismo mecanismo descrito, pero también ralentizados por la fricción agregada de los brazos ya perdidos. Una vez que todos los brazos se han relajado, se puede considerar a la molécula como lineal la cual se relaja por fluctuaciones de los segmentos finales y reptación.

Otro de los enfoques desarrollados es el llamado modelo *branch-on-branch*,¹⁶⁰ el cual se basa en la teoría del tubo y su extensión para polímeros entrelazados. Este modelo tiene un planteamiento similar al modelo jerárquico. Sin embargo, también es capaz de incluir la presencia de estructuras con ramas sobre ramas. Si bien ambos modelos poseen muchos puntos en común difieren en ciertos algoritmos computacionales usados para evaluar la dinámica de la retracción de los brazos, el cálculo de la fricción del punto de ramificación una vez que colapsan los brazos laterales y el tiempo de reptación de las cadenas lineales. Como consecuencia, los parámetros de los modelos que se necesitan para obtener un buen ajuste a los datos experimentales son diferentes para cada caso. El modelo *branch-on-branch* difiere de los demás métodos en varios

aspectos. En primer lugar, este modelo es capaz de tratar arquitecturas que presenten ramas sobre ramas. Esta cuestión se resuelve mediante la incorporación de una forma apropiada de almacenar datos sobre la estructura molecular. En segundo lugar, se trata con mayor profundidad cómo se ve afectada la relajación de la cadena principal del polímero por la relajación de las ramas laterales pegadas a él. Además, incorpora una nueva estrategia para tener en cuenta la fricción adicional de los brazos laterales y su ubicación a lo largo de la cadena principal. En tercer lugar, usa un enfoque diferente para describir el tiempo de reptación de las moléculas lineales. Finalmente, se incluyó la relajación rápida de Rouse a las fluctuaciones de los finales de cadena con un algoritmo más rápido y eficiente.

Los modelos jerárquico y *branch-on-branch* son modelos computacionales basados en la teoría del tubo desarrollados para predecir la reología lineal de mezclas generales de polímeros dispersos ramificados. Ambos modelos se desarrollaron en el marco de la misma teoría el tubo, pero con distinta implementación numérica y expresiones de los mecanismos de relajación. Los avances realizados en la teoría el tubo en estos modelos al incorporar los mecanismos de las fluctuaciones del camino primitivo, la retracción de brazos y la liberación de restricciones en el modelo original de De Gennes¹¹⁶ y de Doi y col.¹¹⁷, han permitido realizar predicciones cuantitativas de las propiedades reológicas de algunas muestras de polímeros bien caracterizadas. Estos avances han motivado el deseo de desarrollar un modelo del tubo general que pueda predecir la respuesta reológica de polímeros ramificadas con distribuciones de peso molecular y estructuras arbitrarias como las de los polímeros comerciales.¹⁶¹

4.4. Descripción del modelo molecular utilizado

Si bien las mejoras que se han incorporado al modelo original de reptación y del tubo han permitido obtener excelentes predicciones del comportamiento reológico de polímeros ramificados dispersos una de las principales cuestiones a su aplicación radica en la cantidad de información detallada sobre la estructura molecular de la que se debe disponer. Además, a pesar de que existen modelos matemáticos capaces de predecir estructuras moleculares al detalle a partir de las condiciones de polimerización, la información experimental para verificar dichas predicciones no siempre se encuentra

disponible, ni es fácil de obtener. Adicionalmente, la capacidad de cómputo necesaria para almacenar la información requerida y el tiempo posterior de cálculo se vuelven considerablemente elevados. Es por eso que en la presente tesis se eligió implementar modelos reológicos que se adapten a la información molecular disponible y tengan el potencial de realizar predicciones ingenieriles rápidas y sencillas, dentro de un rango de tiempo acotado a los tiempos de producción industrial, sin perder la exactitud en la capacidad predictiva.

El desarrollo de la presente tesis se enfocó en la utilización de un modelo molecular en particular que, si bien fue desarrollado para polímeros lineales entrelazados, también mostró potencial para la predicción de propiedades reológicas de polímeros ramificados.¹⁶² La ventaja en la utilización de este tipo de modelo, en comparación a los modelos basados en teorías moleculares desarrollados para polímeros ramificados, reside en la menor complejidad de las ecuaciones que lo componen, ya que las mismas no incluyen ciertos procesos de relajación relacionados con la presencia ramificaciones, y en el menor requerimiento de información molecular, ya que solo utiliza como dato de entrada la MWD del polímero.

El modelo, denominado “modelo de reptación por difusión dependiente del tiempo” (TDD),^{123, 163} es uno de los más completos en cuanto a los mecanismos de relajación que incluye. Basándose en las teorías de De Gennes¹¹⁶ y Doi y col.¹¹⁷ propone que la relajación de una molécula de polímero ocurre dentro de una red fija de obstáculos a través de un movimiento de difusión dependiente del tiempo que se incorpora a través del coeficiente de difusión ($D(t)$). Inmediatamente después de la aplicación de una tensión de corte ocurre una relajación rápida del tipo Rouse mientras que a tiempos posteriores domina la reptación.

Entonces, el módulo de relajación ($G(t)$) del polímero se obtiene como la suma de un módulo de relajación por reptación ($G_{Rept}(t)$) y de un módulo de relajación de Rouse ($G_{Rouse}(t)$):

$$G(t) = G_{Rept}(t) + G_{Rouse}(t) \quad (143)$$

De acuerdo con Tsenoglou¹³³ y Des Cloizeaux¹²⁸ y la teoría de la doble reptación, $G_{Rept}(t)$ de un polímero lineal se relaciona con la MWD, expresada como fracción en peso $w(M)$ de las moléculas con peso molecular M , a través de la siguiente regla de mezclado:

$$G_{Rept}(t) = G_N^0 \left(\int_{M_e}^{\infty} \left[F_{TDD}^{double\ rept}(t, M) \right]^{1/\beta} w(M) dM \right)^\beta \quad (144)$$

En esta ecuación, G_N^0 es el módulo de *plateau*, M_e el peso molecular de entrelazamientos y β el exponente de la teoría de la doble reptación. Esta teoría fija el valor de este exponente en 2. El módulo de *plateau* G_N^0 se deriva de la teoría de elasticidad de las gomas. Se pueden encontrar en la literatura valores de este parámetro para distintos grados de polietileno,¹²⁰ a partir de los cuales se puede obtener el valor de M_e a través de la siguiente relación:

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (145)$$

Aquí, ρ es la densidad, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura del polímero fundido.

En la ecuación (144) $F_{TDD}^{double\ rept}(t, M)$ es la función de relajación de las moléculas con peso molecular M que se obtiene por:

$$F_{TDD}^{double\ rept}(t, M) = F_{TDD}(t, M)^\beta \quad (146)$$

donde $F_{TDD}(t, M)$ describe los procesos de relajación, así como la transición entre ellos:

$$F_{TDD}(t, M) = \left(\frac{8}{\pi^2} \sum_{p\ odd} \frac{1}{p^2} \exp(-p^2 U(t, M)) \right)^\beta \quad (147)$$

$F_{TDD}(t, M)$ es una función de relajación derivada asumiendo una red fija de entrelazamientos y, por lo tanto, despreciando los procesos de liberación de restricciones. Estos procesos se incluyen mediante la teoría de la doble reptación incorporando el exponente β en la ecuación (146).

La función $U(t, M)$ incluye dos términos: el primero representa la relajación por reptación, tal como fue propuesta por Doi y col.¹¹⁷ y el segundo representa la

contribución a la relajación dada por las fluctuaciones en la longitud del tubo alrededor de su valor de equilibrio:

$$U(t, M) = \frac{t}{\tau_{rept}} + \frac{M^*}{M} g\left(\frac{M t}{M^* \tau_{rept}}\right) \quad (148)$$

siendo

$$g\left(\frac{M t}{M^* \tau_{rept}}\right) = -\left(\frac{M t}{M^* \tau_{rept}}\right) + \left(\frac{M t}{M^* \tau_{rept}}\right)^{0.5} \left[\left(\frac{M t}{M^* \tau_{rept}}\right) + \left(\pi \left(\frac{M t}{M^* \tau_{rept}}\right)\right)^{0.5} + \pi \right]^{0.5} \quad (149)$$

y

$$\tau_{rept} = K_{rept} M^3 \quad (150)$$

La importancia del término de las fluctuaciones en la ecuación (148) está dada por el valor del parámetro M^* . El otro parámetro del modelo es la constante de reptación K_{rept} , que determina el tiempo de reptación τ_{rept} en la ecuación (150).

Por otro lado, como ya se explicó anteriormente, cuando las moléculas de polímero no se encuentran restringidas por los entrelazamientos debido a que su peso molecular es menor al $M_{critico}$, sus procesos de relajación surgen solamente de la fricción de los monómeros y se modelan mediante la teoría de Rouse.¹¹⁴ En el caso de los polímeros entrelazados, los procesos de relajación que ocurren mucho antes que la reptación también se encuentra dominados por el mecanismo de Rouse.¹⁶⁴ Sin embargo, los modos de relajación de Rouse perpendiculares al tubo no pueden ocurrir en moléculas con peso molecular mayor a M_e , debido a la presencia de entrelazamientos. Los segmentos de cadena polimérica, que se encuentran entre entrelazamientos, sienten las restricciones impuestas por el tubo, por lo que solo se pueden considerar los modos de relajación de Rouse longitudinales. Esta situación se representa mediante la ecuación:

$$F_{Rouse}(t, M) = \sum_{p=N}^{\infty} \frac{1}{N} \exp\left(\frac{-p^2 t}{\tau_{Rouse}(M)}\right) + \frac{1}{3} \sum_{p=1}^N \frac{1}{N} \exp\left(\frac{-p^2 t}{\tau_{Rouse}(M)}\right) \quad (151)$$

El primer término de esta ecuación representa el proceso de relajación de Rouse de la cadena completa, restringido a subcadenas menores a M_e , mientras que el segundo término considera los modos más lentos, pero solo en la dirección longitudinal (por eso se incluye el factor de 1/3). Aquí, $N = M/M_e$ y el tiempo de relajación de Rouse es:

$$\tau_{Rouse} = K_{Rouse} M^2 \quad (152)$$

donde K_{rept} es un parámetro del modelo a ajustar. El módulo, G_{Rouse} , se estima utilizando una regla de mezclado lineal:¹⁶⁴

$$G_{Rouse}(t) = G_N^0 \left(\int_{M_e}^{\infty} F_{Rouse}(t, M) w(M) dM \right) \quad (153)$$

Existen otras referencias en la literatura acerca del tratamiento de la relajación de Rouse.^{137, 141} Sin embargo, consideran todos los modos de relajación de las subcadenas con peso molecular M_e . No tienen en cuenta el hecho de que estas subcadenas, en realidad, son parte de una cadena más larga.

El módulo de relajación calculado mediante la ecuación (143), se puede utilizar para calcular los módulos elástico (G') y viscoso (G''). Un procedimiento para este cálculo es a través de las aproximaciones de Schwarzl:¹⁶⁵

$$\begin{aligned} G'(\omega) \approx & G(t) - 0.142[G(4t) - G(8t)] + 0.717[G(2t) - G(4t)] \\ & + 0.046[G(t) - G(2t)] + 0.099[G(t/2) - G(t)] \\ & + 0.103[G(t/4) - G(t/2)] + 0.0010[G(t/8) - G(t/4)] \\ & + 0.00716[G(t/16) - G(t/8)] + 0.000451[G(t/64) - G(t/32)] \end{aligned} \quad (154)$$

$$\begin{aligned} G''(\omega) \approx & -0.470[G(2t) - G(4t)] + 0.1674[G(t) - G(2t)] \\ & + 0.198[G(t/2) - G(t)] + 0.620[G(t/4) - G(t/2)] \\ & + 0.012[G(t/8) - G(t/4)] + 0.172[G(t/16) - G(t/8)] \\ & + 0.043[G(t/64) - G(t/32)] + 0.0108[G(t/256) - G(t/128)] \end{aligned} \quad (155)$$

donde t representa al tiempo y ω la frecuencia, ambas relacionadas por: $\omega = 1/t$.

Finalmente, se puede estimar la viscosidad compleja η^* como función de la frecuencia ω :

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{1}{\omega} (G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2)^{1/2} \quad (156)$$

Mediante la regla de Cox-Merz¹⁶⁶ se puede estimar $\eta(\dot{\gamma})$ como:

$$\eta(\dot{\gamma}) \approx \eta^*(\omega) \Big|_{\dot{\gamma}=\omega} \quad (157)$$

La información sobre la estructura molecular que requiere este modelo es la MWD expresada en términos de la fracción en peso $w(M)$. Además, el modelo reológico posee tres parámetros que deben ser ajustados: M^* , K_{rept} y K_{Rouse} .

Van Ruymbeke y col.¹⁶⁴ compararon varios modelos de reptación para polímeros lineales bien entrelazados, entre ellos el modelo TDD, y testearon las predicciones con datos experimentales de los módulos dinámicos de distintas muestras de poliestireno. En principio, según la teoría de la doble reptación, el exponente de la regla de mezclado de la ecuación (144) es $\beta = 2$. Sin embargo, estos autores encontraron mayor consistencia con los resultados experimentales cuando se tomó $\beta = 2.25$. Este valor, un poco más elevado, se puede relacionar con la existencia de algunos entrelazamientos que involucran más de dos cadenas de polímero. Otros autores^{131, 167} confirmaron el valor de β obtenido por Van Ruymbeke y col.¹⁶⁴ Los mejores resultados fueron obtenidos con el modelo TDD (ecuación (147)) asociado con la doble reptación (ecuación (144) y (146)), sumando el proceso de relajación de Rouse descrito por la ecuación (151).

Las concentraciones extremadamente bajas de LCB (menos de 0.1/1000C) no son fáciles de detectar por métodos cromatográficos o espectroscópicos como la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y la resonancia magnética nuclear (NMR). Por el contrario, los métodos reológicos son muy sensibles a la presencia de ramificaciones.⁶ Con esa motivación, varios autores han intentado utilizar la reología para caracterizar polímeros con bajos niveles de ramificaciones. Se sabe que a bajas concentraciones las LCB producen un aumento de η_0 , así como también un comportamiento pseudoplástico más pronunciado y una mayor elasticidad de la mezcla.^{7, 168-170} Van Ruymbeke y col.¹⁷¹ utilizaron el modelo TDD con la doble reptación y el proceso de relajación de Rouse para obtener la MWD a partir de datos del $G(t)$ de varios polímeros lineales entrelazados. Si bien el modelo fue desarrollado para polímeros lineales, utilizaron las predicciones del

modelo TDD para su comparación con datos experimentales de $G(t)$, con el fin de detectar niveles bajos de ramificaciones en HDPE obtenidos por catalizadores Ziegler-Natta, Phillips y metallocénicos. Posteriormente, Van Ruymbeke y col.¹⁶² aplicaron el modelo TDD junto con la doble reptación para predecir el $G(t)$, y subsecuentemente G' y G'' de muestras de HDPE sintetizadas a través de diferentes catalizadores. En este caso, determinaron que la inclusión del proceso de relajación de Rouse no producía mejoras significativas en los resultados obtenidos. En el caso de las muestras que presentaron algún nivel considerable de LCB se encontraron discrepancias significativas de las predicciones con datos experimentales en la zona terminal de las curvas de G' y G'' . Esto denota que la sensibilidad del método es alta debido a que detecta que las muestras con LCB presentan otros modos de relajación. Sin embargo, los mismos se encuentran más allá de su capacidad de predicción.

4.5. Modelos matemáticos para el cálculo del índice de fluencia (MI)

La medición del MI fue inventada por W.G-Oakes en la Imperial Chemical Industries (ICI) en Inglaterra durante los inicios de la producción de polietileno a escala industrial. Su función original era proveer a los productores de un índice funcional de procesabilidad y control de calidad.¹⁷² En la actualidad, este parámetro se sigue utilizando con ese propósito durante la producción de una amplia variedad de termoplásticos y se ha posicionado como el parámetro preferido a nivel industrial por su rápida y simple determinación.¹⁷³ El MI se define como el peso de polímero en gramos que puede fluir en un lapso de 10 minutos a través de un capilar de longitud y diámetro específicos por la acción de una presión aplicada a través de un peso muerto¹⁰³ bajo condiciones especificadas en la norma ASTM D1238.¹⁷⁴ Dicha norma establece los detalles de las condiciones del ensayo para los polímeros más comúnmente utilizados. Las mismas incluyen temperaturas, entre 125 a 300 °C, y diferentes cargas aplicadas, de entre 0.325 a 21.6 kg, dando lugar a presiones de entre 0.46 a 30.4 kg/cm². Estas especificaciones se eligieron de forma tal que los valores de MI se concentren en un rango de 0.15 a 25 g/10 min con el fin de obtener resultados confiables.

La posibilidad de fabricar distintos grados de un mismo polímero dentro de un único reactor de polimerización ha permitido a los fabricantes preparar polímeros con

características específicas adecuadas para diversos campos de aplicación. Los distintos grados de polímero, en general, presentan valores de densidad y MI diferentes. Esto resulta de manipulaciones controladas de los reactivos y las condiciones de reacción que conducen a polímeros con diferentes MWD y niveles de ramificación. Aunque el MI es un buen indicador de qué uso final se le puede dar a un grado determinado de polímero no es una propiedad fundamental del mismo. Es un parámetro definido empíricamente que se encuentra críticamente influenciado por las condiciones de medición, además de las propiedades físicas y la estructura molecular del polímero.

Aunque el MI es un parámetro popular la información que proporciona debe ser considerada con precaución. Existen diversas desventajas en cuanto a la naturaleza del parámetro en sí mismo y en cuanto a las condiciones de su medición. La primera y más importante, es que es posible que existan dos polímeros con el mismo valor de MI que muestren diferentes desempeños durante su procesado o en el producto final que constituyan. Sin embargo, es un valor que aún resulta útil para distinguir distintos grados de un polímero con igual naturaleza química, producidos mediante la misma tecnología de polimerización. El MI representa un único punto de la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ a relativamente bajas $\dot{\gamma}$ y temperaturas. Además, debido a que los valores de estas dos variables a los que se mide el MI difieren sustancialmente de aquellas condiciones encontradas en procesos de mayor escala, los resultados muchas veces no se correlacionan directamente con el comportamiento durante el procesado. Por ejemplo, se han encontrado algunos casos en que hay insensibilidad del MI con la MWD, a pesar de que diversos estudios han probado la relación directa entre estos dos parámetros. Esto se debe al hecho de que la variación en la MWD normalmente afecta el comportamiento en flujo a muy bajos (10^{-1} s^{-1}) o muy altos (10^4 s^{-1}) valores de $\dot{\gamma}$, mientras que el MI se mide a velocidades intermedias.¹⁷⁵ En cuanto a su medición, es un parámetro muy sensible a las condiciones en que se realiza, especialmente en los polímeros con MI bajo, y muchas veces lo que ocurre es que los flujos que se miden no siempre se encuentran en estado estacionario. A pesar de estas desventajas, la medición del MI es ampliamente utilizada a nivel industrial y resulta prácticamente imposible producir o seleccionar una poliolefina sin especificar el MI. Este parámetro continúa siendo un parámetro fácil y rápido de obtener a través de un equipo barato y fácil de manejar.

A lo largo de los años se ha encontrado que el MI se correlaciona bien con algunos parámetros moleculares y también con características reológicas como η_0 , $\eta(\dot{\gamma})$, la elasticidad y la energía de activación (E_a), entre otras.¹⁷² Es más, la estabilidad del polímero durante el procesado, su reprocesabilidad, el comportamiento durante el llenado de un molde en el moldeo por inyección y otros fenómenos de procesado pueden ser ajustados a través del MI. Lo más frecuente ha sido intentar correlacionar el MI con datos del peso molecular para distintas clases de polímeros.^{172, 176, 177} Debido a que los productores de polímeros son capaces de medir bien el valor del $\overline{M_w}$, resulta atractivo establecer una relación para el MI con esta propiedad molecular. Sin embargo, este tipo de correlaciones se pueden aplicar únicamente al polímero para el cual fueron obtenidas, ya que no tienen en cuenta información fundamental sobre la naturaleza química o la arquitectura molecular del material.

El MI usualmente se correlaciona con el $\overline{M_w}$ o la MWD en el caso de polímeros lineales, usando datos experimentales y planteando modelos empíricos como el propuesto por Bremner y col.¹⁷⁷ Este simple modelo, que muestra una relación lineal entre $1/\text{MI}$ y el $\overline{M_w}$ elevado a un exponente junto con sus posteriores variaciones fueron extremadamente exitosos. Por lo tanto, constituyen un estándar para la predicción del MI en la simulación de procesos de producción de poliolefinas. En este sentido, Shenoy y col.¹⁰³ utilizaron datos de MI de distintas muestras de LDPE para generar curvas maestras de $\eta(\dot{\gamma})$ que sean independientes del grado del polímero. Este autor encontró que generando curvas de $\eta(\dot{\gamma}) * \text{MI}$ en función de $\dot{\gamma}/\text{MI}$, es posible obtener una curva maestra de un dado polímero independiente del grado del mismo, pero dependiente de las condiciones de obtención del MI. Adicionalmente, se desarrollaron ecuaciones para obtener, a partir de un dado valor de MI calculado a una cierta condición de carga y temperatura, su valor equivalente bajo otras condiciones de dichas variables. De esta forma, se propuso un método efectivo para estimar la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ de una resina a una temperatura dada a partir de su MI, como una herramienta para los casos en que solo se disponga de este dato durante el procesado de una poliolefina.

Otro parámetro molecular que influye de forma significativa en el MI es la presencia de LCB. Como ya se ha discutido, la presencia de ramificaciones afecta el comportamiento del polímero en estado fundido y las viscosidades en solución. El principal efecto de las

ramas largas es una reducción del tamaño molecular, el cual se mide mediante el \bar{S}_0^2 .¹⁷⁸ La presencia de ramificaciones produce una reducción de los grados de libertad de la molécula, por lo que se reduce el volumen libre. La forma molecular también se ve afectada cuando el número de puntos de ramificación aumenta y su posición dentro de la molécula se modifica. De esta forma, el valor del MI resulta afectado. Existen varias publicaciones que reportan relaciones entre el \bar{M}_w y el MI tanto para polietilenos lineales como para polietilenos metalocénicos con estructuras ramificadas. Los resultados en el caso de estos últimos han mostrado que el MI depende de la densidad de ramificaciones y su frecuencia.^{110, 170, 179, 180}

Rodríguez-Hernández y col.¹⁸¹ recolectaron información de la MWD, el \bar{M}_w y el grado de ramificación de varias muestras de PE de distintos productores comerciales. De esta forma, graficaron la variación de $1/\text{MI}$ como función del \bar{M}_w para HDPE lineal y encontraron que existe una tendencia general del MI a disminuir con el aumento del peso molecular, comportamiento que coincide con el encontrado por otros autores.^{177, 182} Sin embargo, cuando se trata de LDPE, no se encuentra la tendencia lineal esperada entre estos dos parámetros. Una forma comúnmente propuesta en la literatura de considerar el efecto de las ramificaciones es afectar al \bar{M}_w por el índice de ramificación g . Varios autores¹⁸¹⁻¹⁸³ han encontrado una relación casi lineal entre $1/\text{MI}$ y $\bar{M}_w g^b$, donde b es un exponente a ajustar. Cabe destacar que estas relaciones difieren según el tipo de tecnología de producción (tubular o autoclave) por lo que cuando se tratan de aplicar a otros conjuntos de datos distintos de los que se utilizaron para su ajuste, en general dan resultados poco satisfactorios. Solo Azmi y col.¹⁸⁴ recolectaron datos de MI, \bar{M}_w y g de varios autores logrando encontrar una relación adecuada para todo el conjunto de datos de LDPE. La relación entre el MI y otros parámetros relacionados con las ramificaciones también fue estudiada por Pilati y col.¹⁷⁶ quienes utilizaron el promedio en peso del grado de ramificación. Por su parte, Shenoy y col.¹⁷² realizaron un resumen de distintas relaciones del MI con \bar{M}_n , MWD, η_0 y la viscosidad en solución para distintos polímeros.

Debido a los avances en el área de modelizado matemático de propiedades moleculares, se puede predecir la MWD e incluso la LCBD cada vez con mayor exactitud. Por lo tanto, es natural el interés en predecir el MI a partir de estas variables. Cuando se plantea la

oportunidad de modelizar o predecir los valores de MI en tiempo real, uno de los cuestionamientos que surge es por qué no solo medirlo experimentalmente. La respuesta depende de los tiempos particulares del proceso. La medición experimental se podría realizar en procesos con tiempos de residencia grandes en el reactor o con dinámicas de proceso muy lentas, pero, en la mayoría de los casos, el tiempo requerido para tomar la muestra y realizar la medición resulta mayor que el tiempo de residencia del producto dentro del reactor. Esto no permite hacer correcciones en el producto en tiempo real durante su producción. Es por eso que el desarrollo de un modelo matemático para predecir el MI posee un gran potencial de utilización.

Durante los últimos años, se han intentado desarrollar modelos matemáticos que describan el flujo dentro del medidor de MI, también conocido como meltindero, el cual es básicamente un reómetro terminado en un capilar corto. Estos modelos utilizan como dato de entrada más importante la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ trasladando la información reológica al valor correspondiente de MI. En la literatura se pueden encontrar dos clases de modelos: aquellos que utilizan elementos finitos, y aquellos que utilizan correlaciones ingenieriles y aproximaciones empíricas.

En general, la predicción del MI utilizando el primer enfoque ha sido poco utilizada por dos razones principales: en primer lugar, el tiempo de cómputo es muy alto y, en segundo lugar, requieren como datos de entrada ecuaciones constitutivas de viscosidad de las que usualmente no disponen los productores de polímero. Existen pocos antecedentes del uso de este tipo de modelos. Touloupidis y col.²² utilizaron el software comercial ANSYS Poly-flow 15.0 que aplica la técnica de elementos finitos para generar la conexión entre la información reológica y el valor del MI. El objetivo era desarrollar un modelo que provea estimaciones rápidas del MI con el mínimo requisito de información de entrada. De esta forma, modelizaron una réplica de un meltindero real cuyas características geométricas son las que se describen en la norma ASTM-D1238.¹⁷⁴ El campo de flujo en el meltindero se modelizó utilizando un modelo viscoelástico provisto por el mismo software, que permite describir las tensiones en los vórtices que se generan en el meltindero, así como también viscosidad extensional.

Los modelos empíricos, por su parte, se basan en realizar una descripción física del flujo del polímero dentro del meltindero. Las características geométricas de este dispositivo

se encuentran reguladas por la norma ASTM-D1238.¹⁷⁴ Según la misma, el meltindero consiste en un barril seguido de un capilar, como se ilustra en la Figura 30. El polímero se carga dentro de la zona del barril y se calienta hasta la temperatura de operación indicada por la norma. A través de un pistón ubicado en la parte superior del barril se aplica una presión constante sobre la mezcla fundida. Los modelos empíricos también se denominan aproximados debido a que solo hacen una estimación aproximada de la caída de presión a la entrada del capilar.

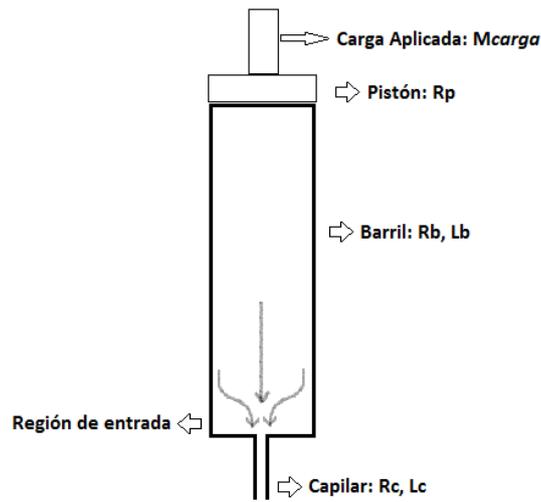


Figura 30. Esquema del medidor de MI o meltindero.

El modelo aproximado de Rohlfiing y col.¹⁸⁵ es el único desarrollado en la literatura. Estos autores consideraron que la caída de presión total en el meltindero es igual a la carga aplicada y que se puede expresar como la suma de las caídas de presión en el barril (P_b), en la región de entrada del capilar (P_e) y en el capilar (P_c):

$$P_b + P_e + P_c = M_{carga} g_{gravedad} / \pi R_p^2 \quad (158)$$

donde $g_{gravedad}$ es la aceleración de la gravedad, M_{carga} la carga aplicada y R_p el radio del pistón.

En el mismo modelo el flujo volumétrico (Q) totalmente desarrollado dentro del barril y del capilar se calcula como:

$$Q = \frac{\pi R_b^3 \dot{\gamma}_{R_b}}{3} - \frac{\pi}{3} \left(\frac{2L_b}{P_b} \right) \int_0^{\dot{\gamma}_{R_b}} (\eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma})^3 d\dot{\gamma} \quad (159)$$

$$Q = \frac{\pi R_c^3 \dot{\gamma}_{R_c}}{3} - \frac{\pi}{3} \left(\frac{2L_c}{P_c} \right) \int_0^{\dot{\gamma}_{R_c}} (\eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma})^3 d\dot{\gamma} \quad (160)$$

donde R_b y R_c son los radios del barril y del capilar, L_b y L_c las longitudes del barril y del capilar y $\dot{\gamma}_{R_b}$ y $\dot{\gamma}_{R_c}$ son las velocidades de corte en la pared del barril y del capilar, respectivamente. Tanto la carga a aplicar como los parámetros geométricos a utilizar se especifican en la norma ASTM D-1238.

Adicionalmente, del planteo de balances de cantidad de movimiento en el barril y en el capilar, en conjunto con la definición de viscosidad, se obtiene:

$$\dot{\gamma}_{R_b} \eta(\dot{\gamma}_{R_b}) = P_b R_b / 2L_b \quad (161)$$

$$\dot{\gamma}_{R_c} \eta(\dot{\gamma}_{R_c}) = P_c R_c / 2L_c \quad (162)$$

Se podría cuestionar que Q no llega a ser un flujo totalmente desarrollado en un capilar relativamente corto como el que se utiliza. Sin embargo, Rohlfing y col.¹⁸⁵ demostraron que considerar la región de entrada al capilar de flujo no desarrollado no genera mejoras importantes en el cálculo del MI.

Además, Rohlfing y col.¹⁸⁵ estimaron P_e , en la entrada del capilar, a través una ecuación desarrollada por Cogswell¹⁸⁶:

$$P_e = \frac{4\sqrt{2}\dot{\gamma}_a}{3(n'+1)} \sqrt{\eta(\dot{\gamma}_a)\eta_e(\dot{\epsilon})} \left(\frac{4n'}{3n'+1} \right)^{(1+n'/2)} \quad (163)$$

donde $\dot{\gamma}_a$ es la velocidad de corte aparente en la pared del capilar, que se obtiene al considerar al fluido como si fuera newtoniano. De la definición de Q en el caso de fluido newtoniano se tiene:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R_c^3} \quad (164)$$

Luego, utilizando la definición de Q en un tubo, Rohlfing y col.¹⁸⁵ obtienen mediante manipulación matemática la ecuación de Weissenberg–Rabinowitsch¹⁸⁷ de donde se puede expresar a $\dot{\gamma}_{R_c}$ como:

$$\dot{\gamma}_{R_c} = \frac{4Q}{\pi R_c^3} \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \log Q}{d \log \tau_{R_c}} \right) \quad (165)$$

Para fluidos cuya curva de $\eta(\dot{\gamma})$ sigue el modelo de la ley de la potencia se deriva de la ecuación anterior una relación entre el caudal volumétrico Q y la pendiente n' de modelar la viscosidad con un modelo de la ley de la potencia en el rango de velocidades de deformación del ensayo:

$$Q = \frac{\pi R_c^3 \dot{\gamma}_{R_c}}{4} \left(\frac{4n'}{3n'+1} \right) \quad (166)$$

Despejando $\dot{\gamma}_{R_c}$ y combinando el resultado con la ecuación (164), se obtiene la siguiente relación:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4}{3+1/n'} \dot{\gamma}_{R_c} \quad (167)$$

Por otro lado, la velocidad de deformación elongacional (también llamada de forma abreviada velocidad elongacional) $\dot{\epsilon}$ se estima como:

$$\dot{\epsilon} = \frac{4\eta(\dot{\gamma}_a)\dot{\gamma}_a}{3(n'+1)P_e} \left[\frac{4n'}{3n'+1} \right]^{n'+1} \quad (168)$$

La viscosidad elongacional $\eta_e(\dot{\epsilon})$ necesaria en la ecuación (163) se estima utilizando la regla de Trouton¹⁸⁸, según la cual:

$$\eta_e(\dot{\epsilon}) \approx k\eta(\dot{\gamma}) \Big|_{\dot{\epsilon}=\dot{\gamma}} \quad (169)$$

Originalmente, se utilizó la constante $k = 3$ para fluidos newtonianos o para polímeros fundidos a bajas velocidades de deformación, más precisamente en la zona de *plateau* newtoniano de la curva de $\eta(\dot{\gamma})$. Sin embargo, esta proporcionalidad entre las curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ y $\eta_e(\dot{\epsilon})$ se puede elevar drásticamente a velocidades de deformación más altas.¹⁸⁹ Idealmente, sería necesario contar con datos experimentales $\eta_e(\dot{\epsilon})$ como función de la velocidad elongacional $\dot{\epsilon}$ con el fin de evitar la utilización de esta aproximación. Sin embargo, no se dispone de dichos datos para ninguna de las muestras analizadas en la presente tesis, por lo que, siguiendo los lineamientos encontrados en la literatura, se utilizó el valor de $k = 10$.¹⁹⁰ Finalmente, resolviendo el sistema no lineal de ecuaciones

(158) a (163) y (167) a (169), se obtienen las variables P_b , P_e , P_c , Q , $\dot{\gamma}_{R_b}$, $\dot{\gamma}_{R_c}$, $\dot{\gamma}_a$, $\dot{\epsilon}$ y n' . Para resolver estas ecuaciones, $\eta(\dot{\gamma}_{R_b})$, $\eta(\dot{\gamma}_{R_c})$, $\eta(\dot{\gamma}_{R_a})$ y $\eta_e(\dot{\epsilon})$ se obtienen de la curva $\eta(\dot{\gamma})$ del polímero, la cual se debe conocer como dato de entrada al modelo de cálculo del MI. Una vez conocido Q , se puede estimar el MI del polímero como:

$$MI = Q\rho \quad (170)$$

donde ρ es la densidad del polímero. Seavey y col.¹⁹⁰ implementaron este modelo para la predicción del MI en PE lineales, utilizando como dato de entrada la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ obtenida por diferentes modelos reológicos generando en todos los casos muy buenos resultados. Posteriormente, Pladis y col.¹⁷ también aplicaron este modelo al cálculo del MI de PE producidos en reactores catalíticos en fase gas. En este caso, el modelo del MI se utilizó para evaluar el efecto de la variación de distintas condiciones operativas sobre este parámetro final.

En la presente tesis se utilizó el modelo desarrollado por Rohlfig y col.¹⁸⁵ introduciendo una modificación en la ecuación de Q . En lugar de utilizar las ecuaciones (159) y (160) derivadas por estos autores, se utilizó directamente la ecuación de Weissenberg–Rabinowitsch¹⁸⁷ (ecuación (165)) suponiendo también que la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ del polímero sigue la ley de la potencia. Entonces, tanto en el barril como en el capilar se obtiene:

$$Q = \frac{\pi R_b^3 \dot{\gamma}_{R_b}}{4} \left(\frac{4n'}{3n'+1} \right) \quad (171)$$

$$Q = \frac{\pi R_c^3 \dot{\gamma}_{R_c}}{4} \left(\frac{4n'}{3n'+1} \right) \quad (172)$$

La utilización de las ecuaciones (171) y (172) en lugar de las ecuaciones (159) y (160) representa una simplificación que facilita la resolución numérica del sistema, ya que se evita la estimación de dos integrales, y adicionalmente se agiliza el tiempo de cómputo.

Capítulo 5

Contenido 5.1. Introducción

5.2. Primer modelo reológico: modelo empírico modificado

5.3. Segundo modelo reológico: modelo teórico de reptación por difusión dependiente del tiempo (TDD)

5.4. Evaluación de la variación de las condiciones operativas sobre la estructura molecular y propiedades reológicas

5.5. Predicción del índice de fluencia del LDPE

5.1. Introducción

En esta tesis se desarrolló un modelo matemático integrado de la producción de LDPE en reactores tubulares de alta presión. Este modelo integrado combina un modelo determinístico que relaciona las condiciones operativas del reactor con las propiedades moleculares del polímero con un modelo reológico capaz de predecir propiedades viscoelásticas del polímero y un modelo empírico para el cálculo del MI. El primer bloque de este modelo integrado, el modelo del reactor, es capaz de predecir propiedades moleculares como las distribuciones bivariadas MWD-LCBD y MWD-SCBD, la distribución de LCB/1000C y g , así como también propiedades moleculares promedio, conversión y todas las variables operativas a lo largo del reactor. Esta información sirve de entrada para el segundo bloque del modelo, el cual predice propiedades viscoelásticas como $\eta(\dot{\gamma})$, G' y G'' (según el modelo reológico que se utilice) del LDPE en estado fundido. La predicción de la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ resulta altamente relevante desde el punto de vista industrial, ya que se utiliza como dato fundamental para el cálculo de un importante parámetro de control de calidad, el MI. La predicción de este último parámetro se obtiene del tercer bloque del modelo integrado.

El modelo se validó con información experimental de LDPE producido bajo las distintas condiciones operativas que se resumen en la Tabla 4 del Capítulo 3. Se dispone de datos experimentales de las curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ de los distintos grados de LDPE correspondientes a cada una de dichas condiciones, las cuales cubren el rango típico de operación de un reactor industrial. Estos datos experimentales se utilizaron para la estimación de los parámetros de cada uno de los dos modelos reológicos ensayados en el segundo bloque del modelo integrado. Las curvas experimentales de $\eta(\dot{\gamma})$ se obtuvieron previamente al desarrollo de esta tesis utilizando un reómetro capilar a tres temperaturas distintas, y en el presente trabajo se unificaron a 190 °C utilizando el principio de superposición tiempo-temperatura. Para ello se utilizó un valor típico del parámetro $\Delta E/R = 4500$ K, donde ΔE es la energía de activación y R la constante de los gases ideales.¹⁹¹ Este valor de temperatura fue elegido debido a que es al que se realiza la medición de MI según la norma ASTM D1238.¹⁷⁴ En este capítulo se presentan las curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ de los distintos grados de LDPE, calculadas con los dos modelos reológicos estudiados, y se evalúa la capacidad predictiva de cada uno por comparación con los datos experimentales de

$\eta(\dot{\gamma})$. Posteriormente, se realiza la predicción del MI para cada una de estas muestras. Además, se evalúa el efecto de la variación del caudal de entrada de agente de transferencia de cadena y de los caudales laterales de iniciadores sobre $\eta(\dot{\gamma})$ y MI.

5.2. Primer modelo reológico: modelo empírico modificado

Como se explicó en el capítulo 4, se utilizó un modelo reológico empírico desarrollado por Pedersen y col.¹¹² para predecir la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ de distintos grados de LDPE. La información molecular requerida por el modelo como dato de entrada es la MWD expresada en fracción en peso w y la distribución del índice de ramificación g . En una primera instancia, se aplicaron las ecuaciones originales ((135), (136) y (137)) planteadas por los autores, y se realizó un ajuste de parámetros para determinar los valores de los parámetros A , B , C y D del modelo. Para llevar a cabo la estimación de parámetros se utilizó el *solver* MAXLKHED incorporado en el software gPROMS (Siemens Process Systems Engineering). Este *solver* de última generación se basa en un método de máxima verosimilitud y ha sido aplicado con éxito a una amplia gama de problemáticas. Provee una estimación simultánea de parámetros del modelo y de parámetros del modelo de varianza, con el cual se tiene en cuenta el error introducido por los elementos de medición de los datos experimentales. En esta tesis se utilizó el modelo de la varianza relativa, en donde el valor de la varianza σ se determina relativo al valor medido z , como $\sigma = k|z|$. El parámetro k se calcula como parte del problema de estimación como una estrategia del *solver* a modo de mejorar el resultado de la estimación.

En la Tabla 7 se resumen los valores resultantes de la estimación de los parámetros del modelo reológico junto con los intervalos de confianza obtenidos para esta estimación. De ahora en adelante, a este conjunto de parámetros obtenidos se los denominará *estimación-A*. Los valores obtenidos se compararon con los reportados por Pedersen y col.¹¹² Estos autores utilizaron valores experimentales de $\eta(\dot{\gamma})$, w y g de distintas muestras de LDPE, y mediante un ajuste a las ecuaciones (135) y (136) encontraron que a 190 °C los parámetros del modelo eran $A=-1.35E+01$ y $B=4.28E+00$. Además, encontraron que la variación $(gM)_{c,Bersted}(\dot{\gamma})$ se puede describir como:

$$\log(gM)_{c,Bersted} = 4.48 - 0.188 \log(\dot{\gamma}) \quad (173)$$

de donde se deduce, al comparar con la ecuación (137), que $C=3.02E+04$ y $D=-1.88E-01$. Se puede observar en la Tabla 7 que estos valores coinciden en orden de magnitud con los hallados en la *estimación-A*, exceptuando al parámetro C en el que se encuentra mayor discrepancia. Posteriormente, Bersted y col.⁵ modelizaron muestras de HDPE levemente ramificado determinando que $A=-3.02E+01$, $B=7.9E+00$ y

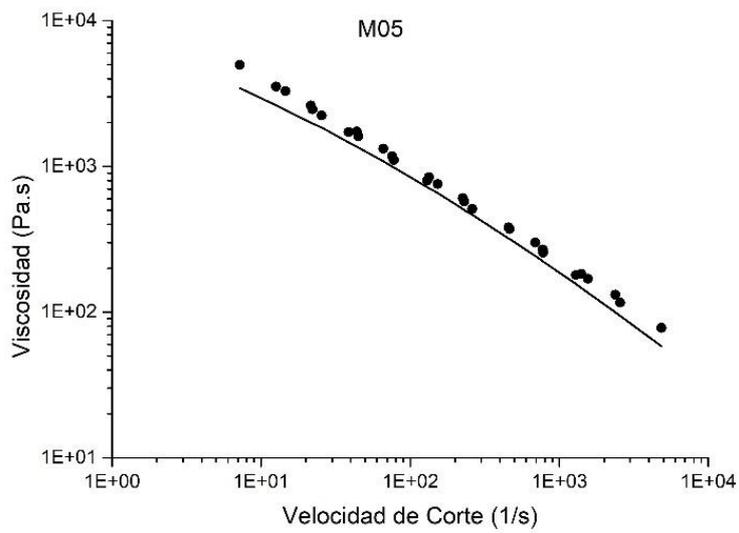
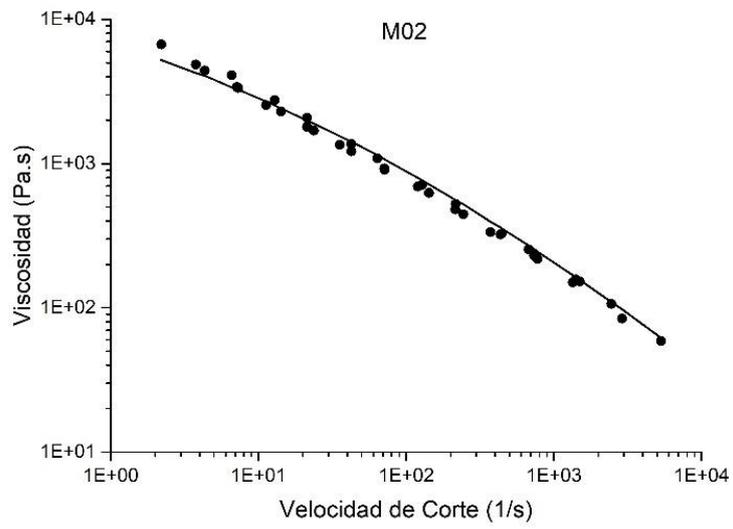
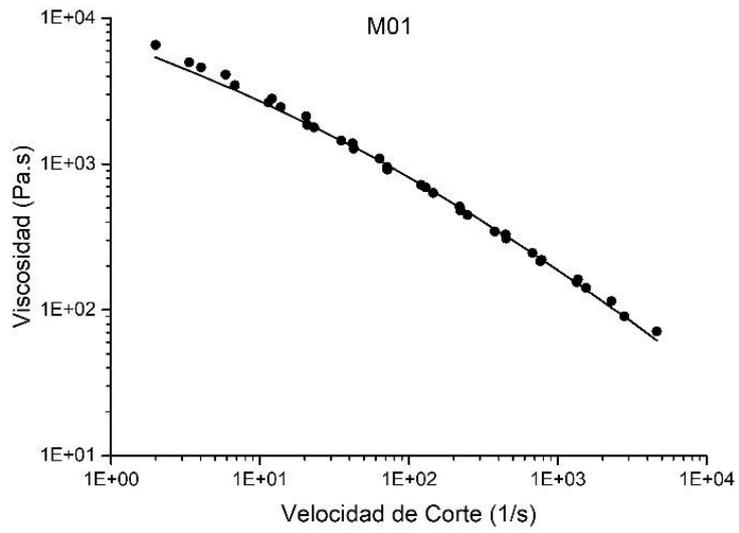
$$\log(gM)_{c,Bersted} = 4.67 - 0.112 \log(\dot{\gamma}) \quad (174)$$

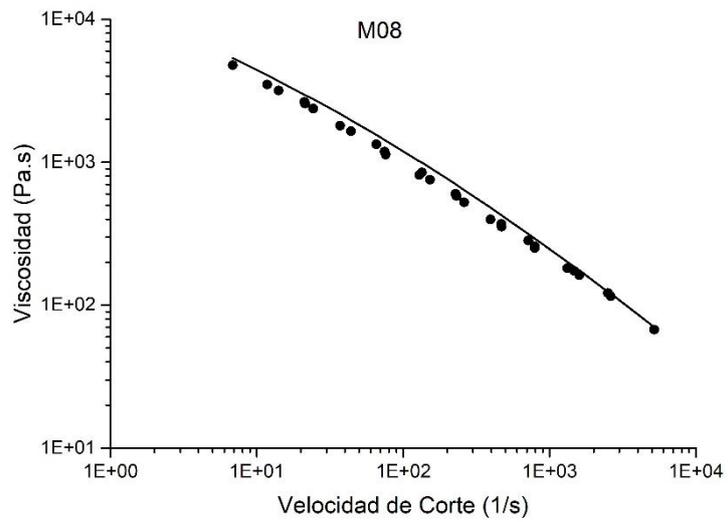
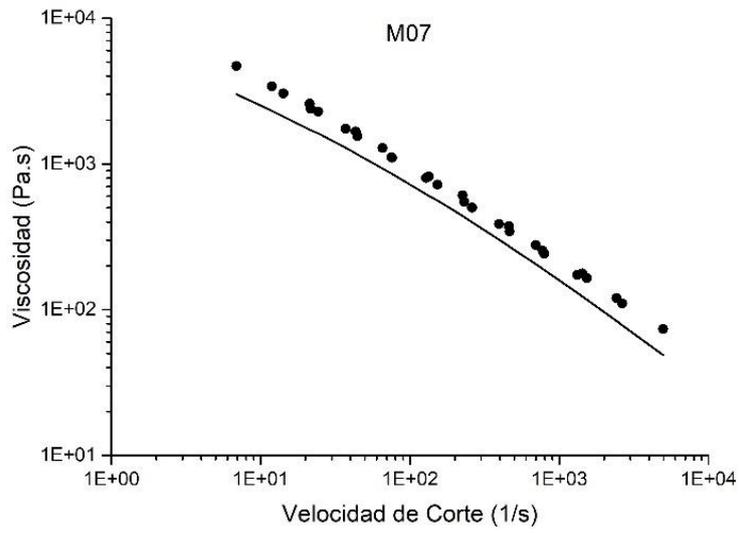
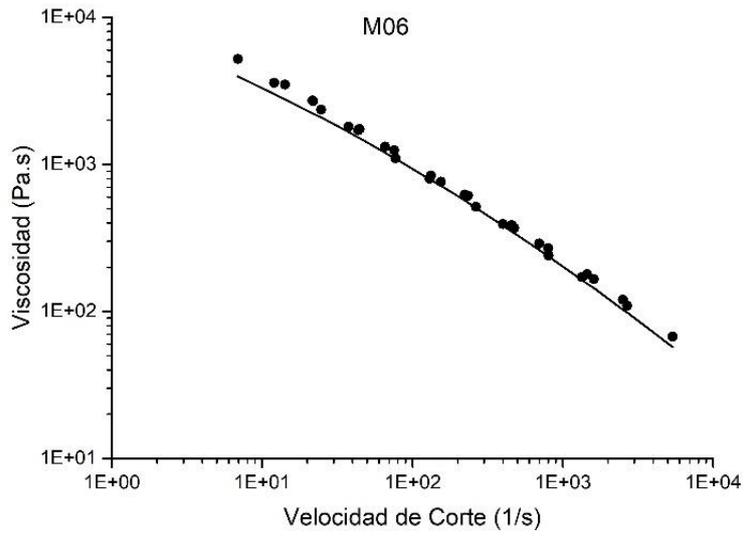
de donde se deduce, al comparar con la ecuación (137), que $C=4.68E+04$ y $D=-1.12E-01$. Se pueden encontrar también valores de estos parámetros de orden de magnitud similar para distintas clases de muestras de LDPE en Wales¹⁹² y en Mendelson y col.¹⁹³

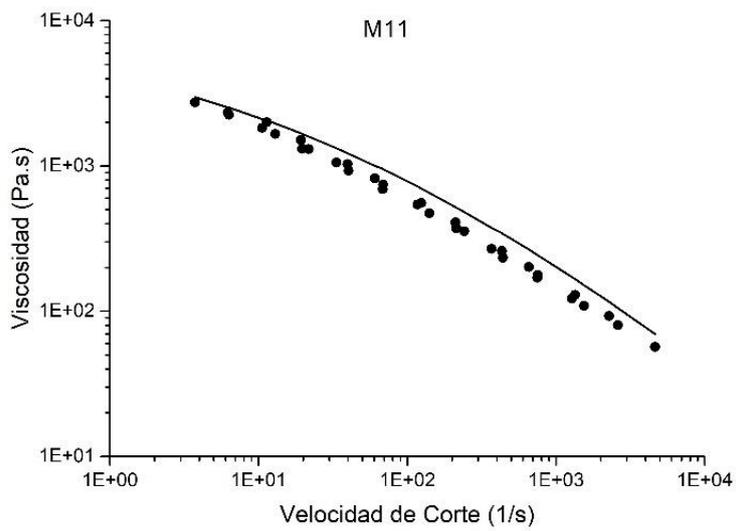
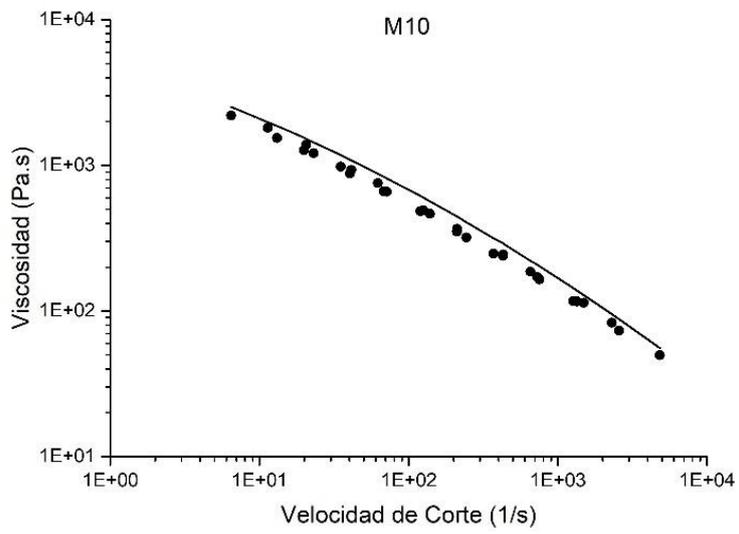
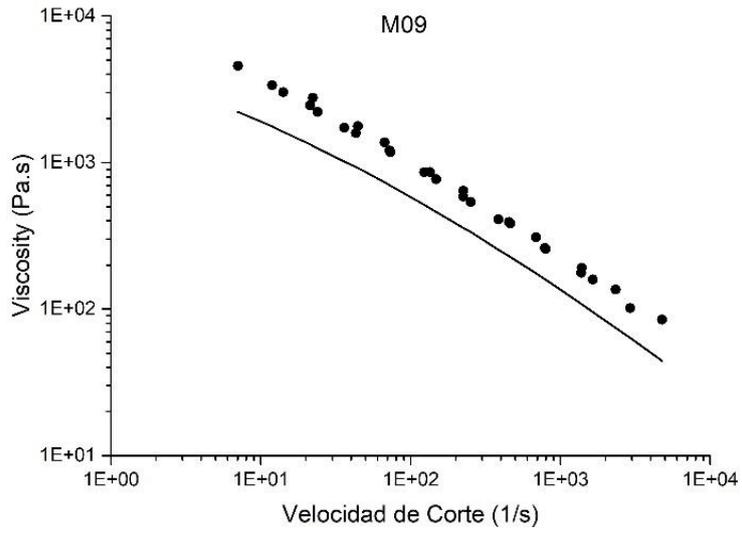
Tabla 7. Valores óptimos de los parámetros del modelo reológico e intervalos de confianza de la *estimación-A*.

Parámetros del Modelo	Valor Óptimo	Intervalo de Confianza		
		90 %	95 %	99 %
A (ecuación 135)	-1.65E+01	1.81E+00	2.16E+00	2.85E+00
B (ecuación 135)	4.22E+00	4.02E-01	4.79E-01	6.31E-01
C (ecuación 137)	2.16E+05	3.98E+04	4.75E+04	6.25E+04
D (ecuación 137)	-2.46E-01	2.59E-02	3.09E-02	4.07E-02
k	3.98E-02	3.48E-03	4.15E-03	5.47E-03

La Figura 31 compara las predicciones del modelo, obtenidas con los parámetros determinados en la *estimación-A*, con datos experimentales. En general, se obtienen predicciones aceptables de las curvas de viscosidad, aunque se pueden apreciar discrepancias significativas en las muestras M05, M07, M09 y M11. Con el fin de mejorar las predicciones del modelo, se introdujo una modificación, descrita por la ecuación (138), en la cual se reemplaza el parámetro A por el parámetro A' el cual es una función lineal de $\overline{M_w}$. El valor de $\overline{M_w}$ que se emplea es el calculado con el modelo del reactor. Se llevó a cabo una nueva estimación de parámetros para esta adaptación del modelo, con el fin de encontrar los valores apropiados de B , C , D y A'_1 y A'_2 . En la Tabla 7 se resumen los resultados de esta nueva estimación a la cual se denominó *estimación-B*.







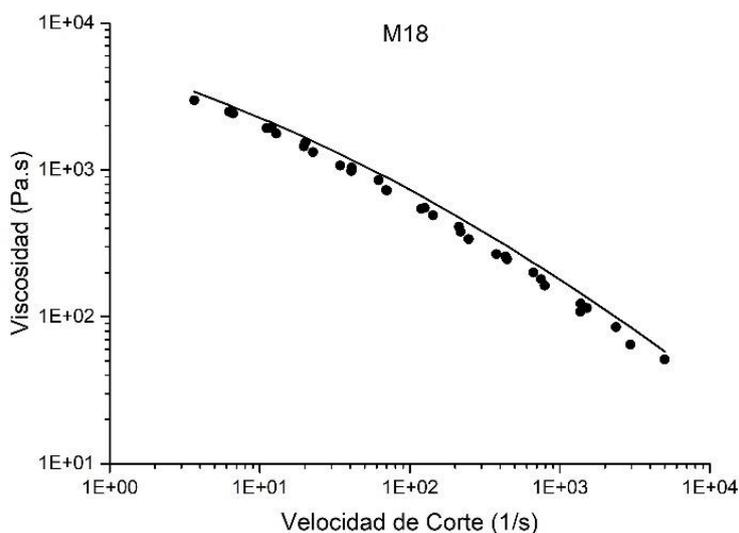


Figura 31. Comparación de las curvas de viscosidad de corte en función de la velocidad de corte (línea sólida) con datos experimentales (puntos) correspondiente a los casos operativos M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18 para el modelo empírico de la *estimación-A*.

Tabla 8. Valores óptimos de los parámetros del modelo reológico e intervalos de confianza de la *estimación-B*.

Parámetros del Modelo	Valor Óptimo	Intervalo de Confianza		
		90 %	95 %	99 %
A'_1 (ecuación 138)	-1.47E+01	1.29E+00	1.54E+00	2.03E+00
A'_2 (ecuación 138)	1.95E-06	7.56E-08	9.02E-08	1.19E-07
B (ecuación 135)	3.97E+00	3.02E-01	3.60E-01	4.74E-01
C (ecuación 137)	6.88E+04	8.51E+03	1.01E+04	1.34E+04
D (ecuación 137)	-1.94E-01	1.54E-02	1.83E-02	2.42E-02
k	1.51E-02	1.31E-03	1.56E-03	2.05E-03

En la Figura 32 se detalla la tendencia hallada para el parámetro $(gM)_{c,Bersted}$, como función de $\dot{\gamma}$, la cual se encuentra descrita por la ecuación (137) y los parámetros correspondientes de la para el modelo empírico de la *estimación-A*.

Tabla 8. Se puede apreciar la tendencia descendente del parámetro $(gM)_{c,Bersted}$ con el aumento de $\dot{\gamma}$. Esto se puede relacionar con el hecho de que a medida que aumenta

$\dot{\gamma}$ las moléculas que presentan un comportamiento newtoniano (a un valor de $\dot{\gamma}$ fijo) son cada vez más cortas, por lo tanto, el parámetro $(gM)_{c,Bersted}$ disminuye.

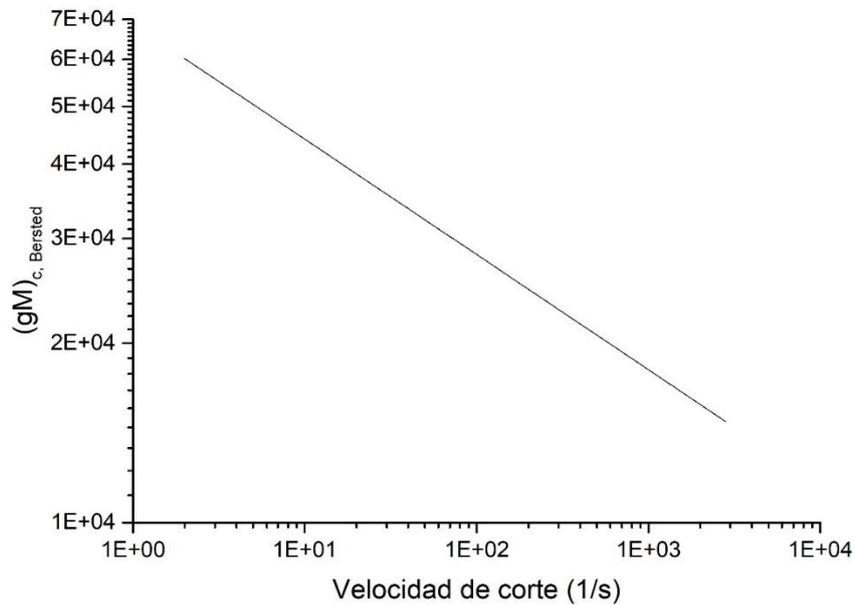
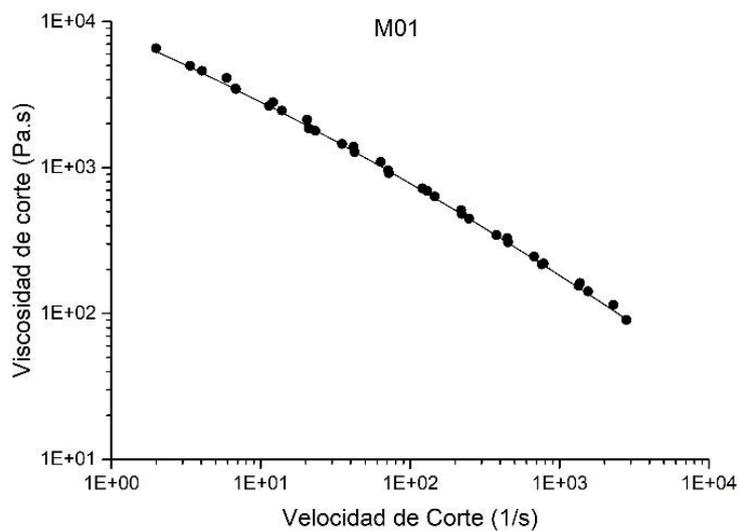
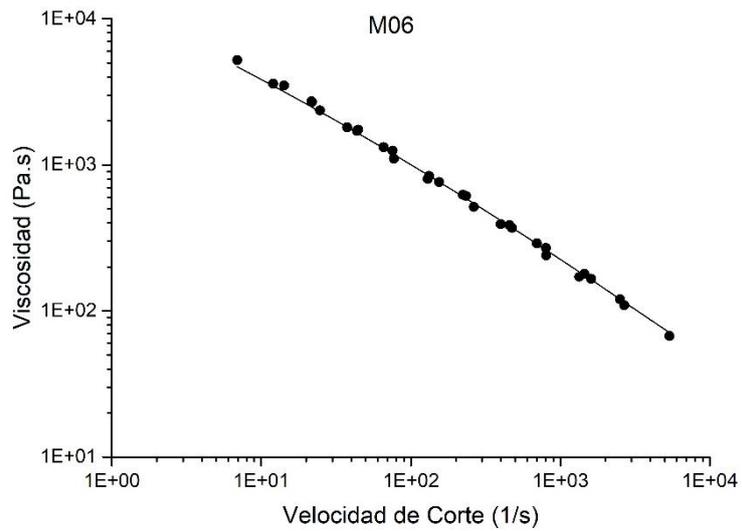
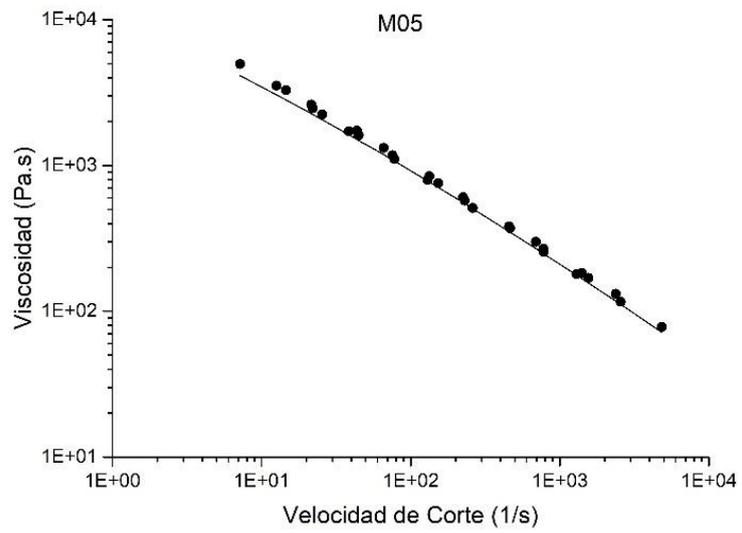
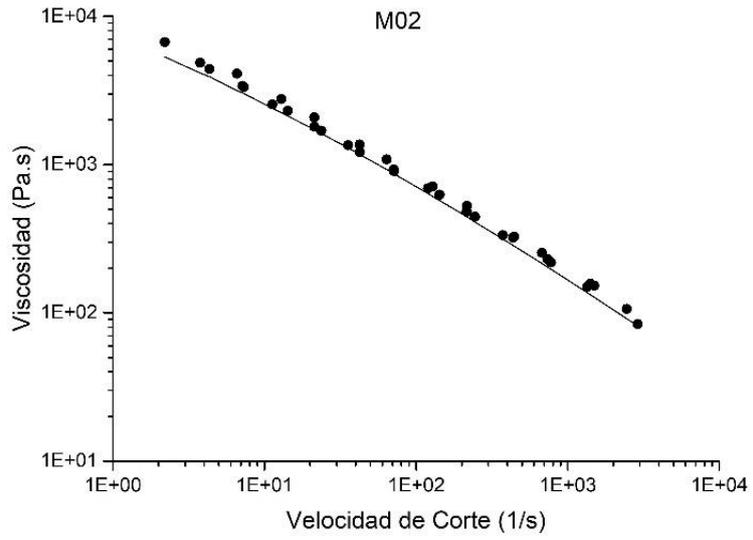
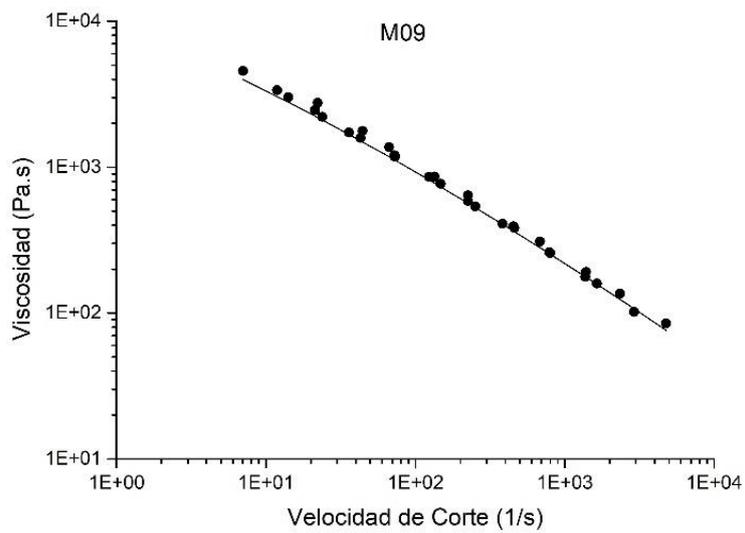
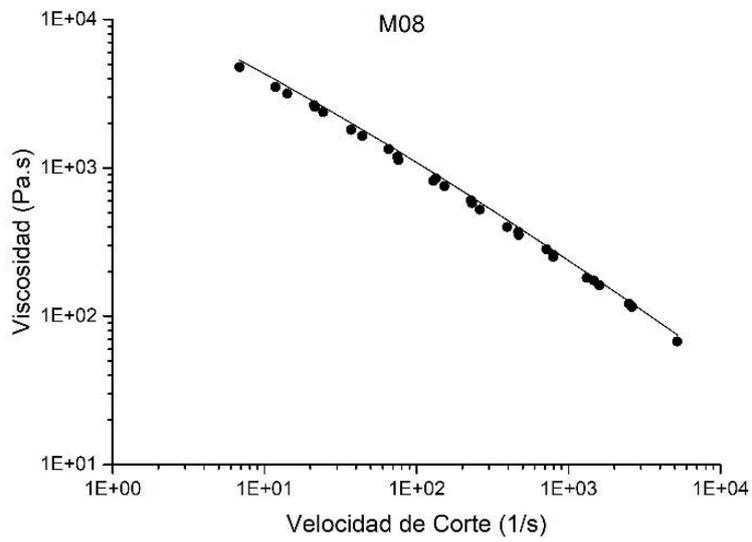
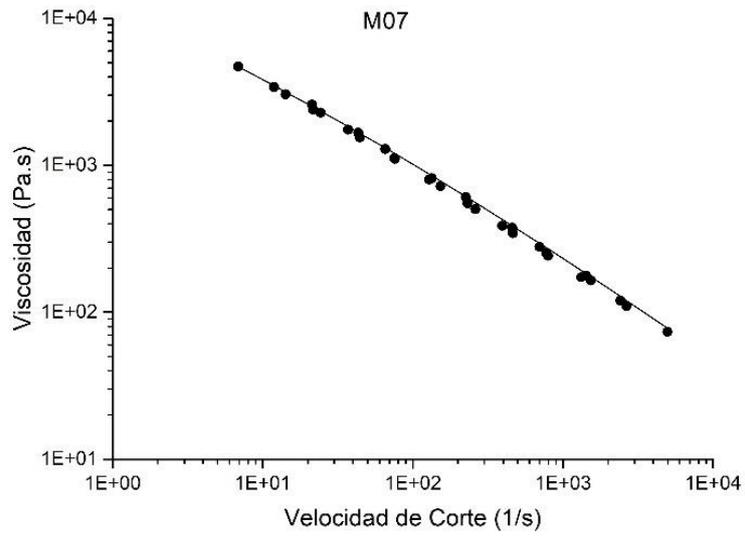


Figura 32. Variación del parámetro $(gM)_{c,Bersted}$ con la velocidad de corte.

En la Figura 33 se comparan las nuevas predicciones del modelo con los datos experimentales. Las muestras M05, M07, M09 y M11, para las cuales no se habían obtenido buenos resultados en la *estimación-A*, revelan una mejora considerable en la predicción de las curvas de $\eta(\dot{\gamma})$. La predicción para el resto de las muestras sigue siendo muy buena, tal como sucedía en la *estimación-A*.







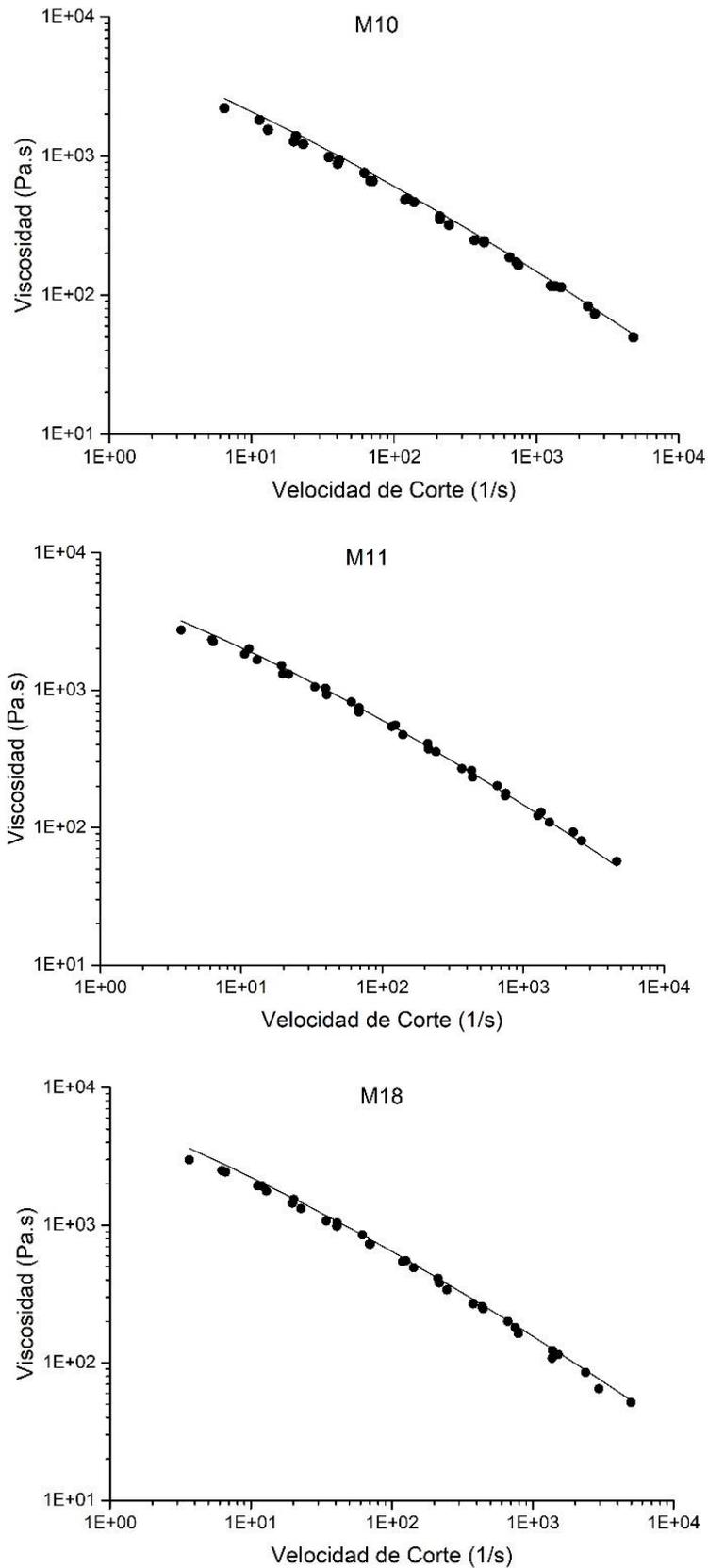


Figura 33. Comparación de las curvas de viscosidad de corte en función de la velocidad de corte (línea sólida) con datos experimentales (puntos) correspondiente a los casos de

operación M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18 para el modelo empírico de la *estimación-B*.

5.3. Segundo modelo reológico: modelo teórico de reptación por difusión dependiente del tiempo (TDD)

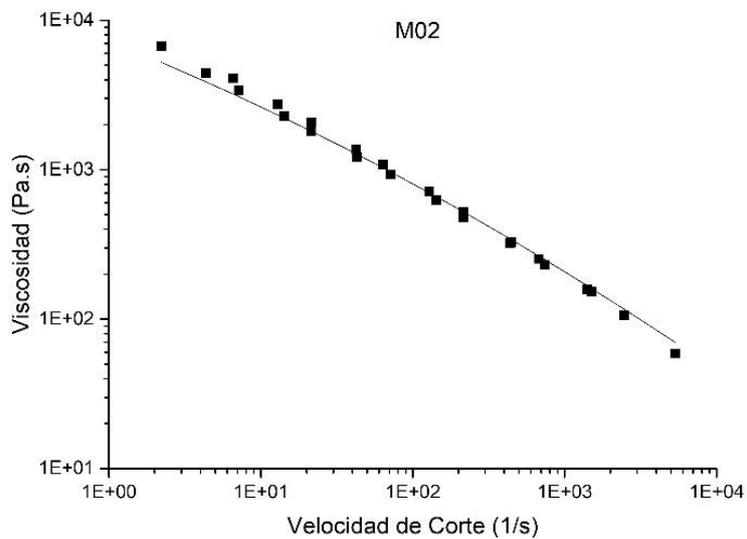
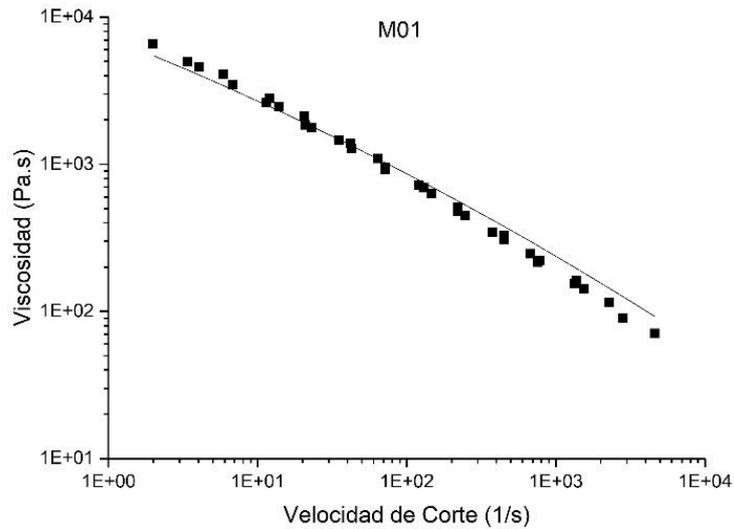
Como alternativa a la utilización de un modelo empírico, se buscó implementar un modelo reológico que se encuentre basado en teorías moleculares bien establecidas, como la teoría del tubo y de reptación. Como se mostró en el capítulo 4, los modelos teóricos desarrollados para la predicción del comportamiento reológico de moléculas con distintas estructuras ramificadas son en general bastante complejos y requieren de información detallada de la forma, longitud, ubicación y densidad de ramificaciones. Dicha información raramente se encuentra disponible experimentalmente por lo que también se vuelve difícil de predecir a través de modelos matemáticos. Los modelos determinísticos, como el que se utiliza en esta tesis, generalmente no pueden proporcionar toda la información requerida. Se necesitan, en cambio, modelos MC que pueden predecir la arquitectura molecular de forma más completa. Por otro lado, la complejidad y cantidad de información molecular que manejan los modelos reológicos de moléculas ramificadas hacen que su implementación requiera de una gran capacidad computacional y de almacenamiento de información. Los tiempos de cómputo para el cálculo del comportamiento reológico se vuelven elevados, lo cual resulta desfavorable desde el punto de vista industrial, donde muchas veces se buscan predicciones rápidas, en línea, durante la producción del polímero. Por estos motivos, se buscó como alternativa implementar un modelo reológico desarrollado para moléculas lineales, pero que presente la posibilidad de realizar una extensión del mismo incorporando mecanismos de relajación relacionados con la presencia de ramificaciones. En particular, el modelo de reptación por difusión dependiente del tiempo (TDD) es uno de los modelos más completos en cuanto a los mecanismos de relajación de moléculas lineales y que, además, ha demostrado tener potencial para la descripción del comportamiento reológico de muestras levemente ramificadas.

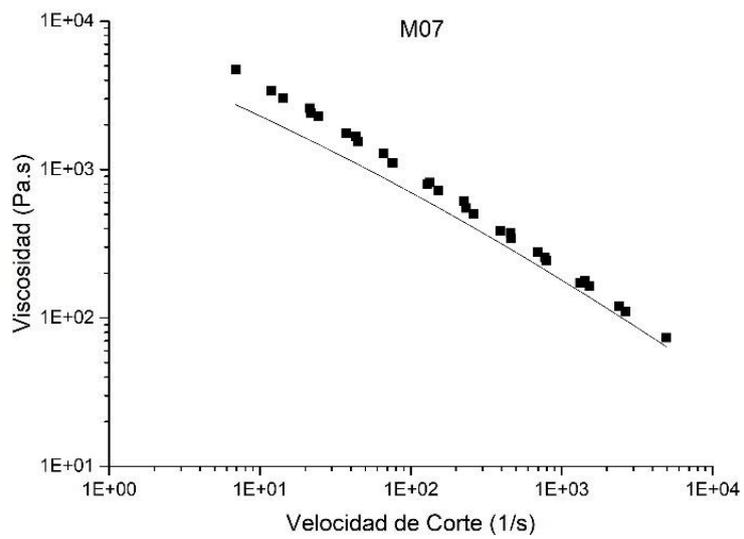
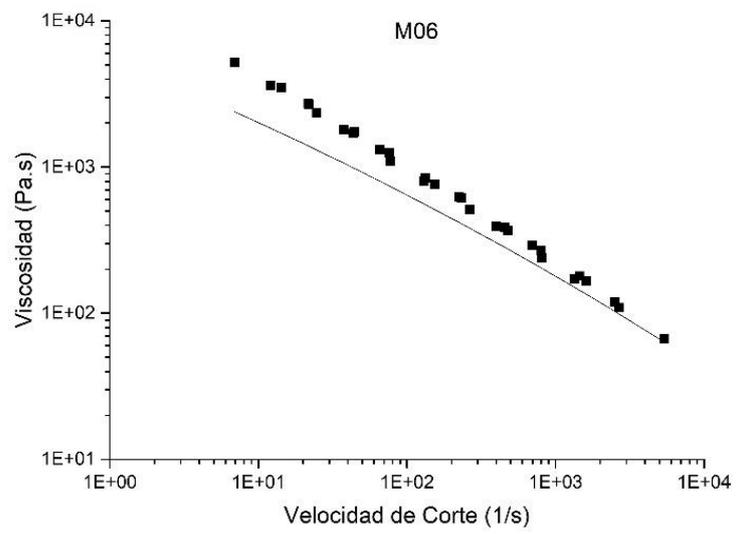
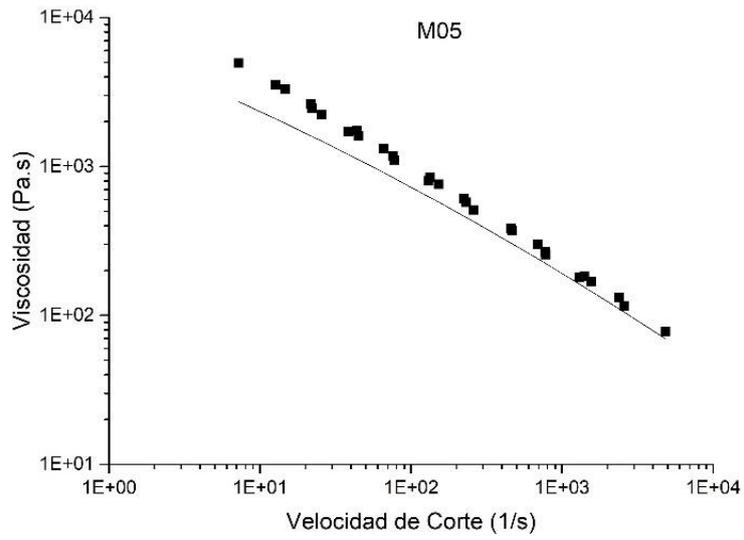
El modelo TDD se implementó en el software gPROMS (Siemens Process Systems Engineering) utilizando las ecuaciones (147) a (153) descriptas en el capítulo 4.

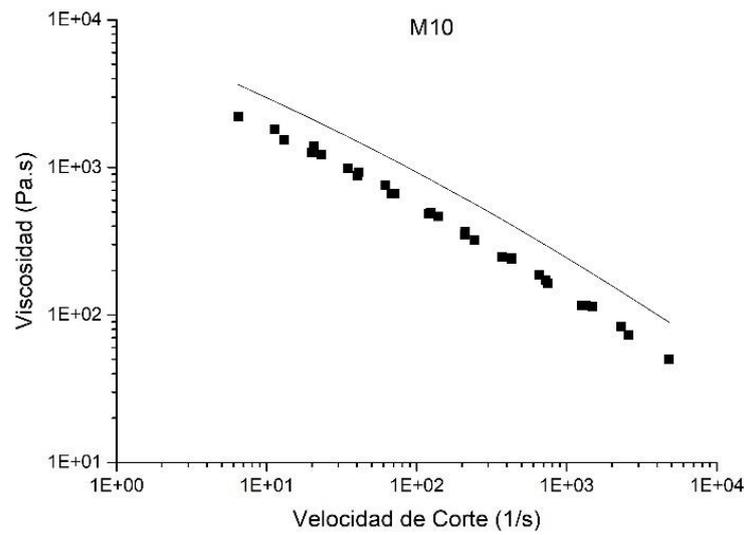
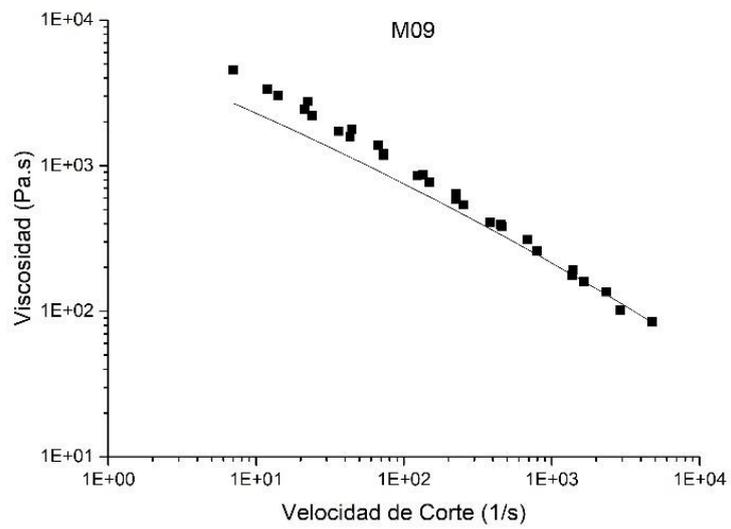
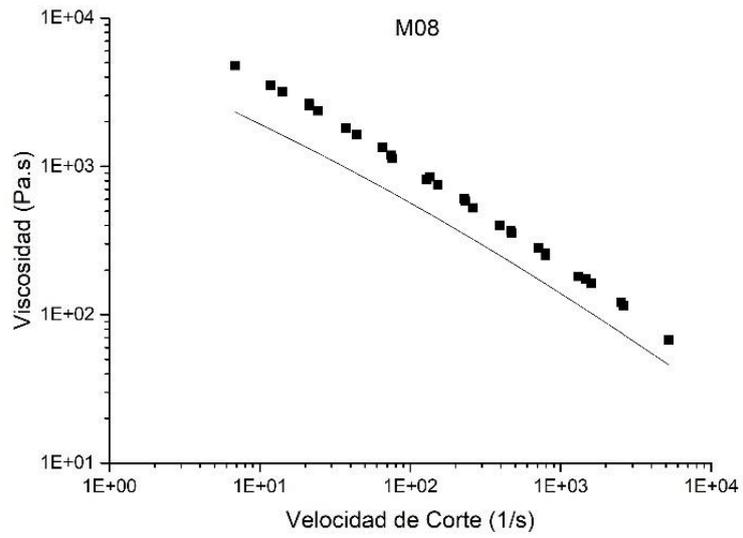
Posteriormente, se realizó un ajuste de parámetros utilizando nuevamente el *solver* MAXLKHEED. De esta forma se buscó determinar los valores de los parámetros M^* , K_{rept} y K_{Rouse} que generen el mejor ajuste a los datos experimentales disponibles. Nuevamente se utilizaron datos experimentales de las curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ de distintos grados de LDPE obtenidos bajo las condiciones operativas descritas en la Tabla 4. Como era de esperarse, al aplicar un modelo desarrollado para moléculas lineales a moléculas ramificadas, el ajuste de los parámetros del modelo presentó algunas desventajas. Por un lado, fue necesario utilizar un conjunto de valores iniciales de los parámetros cercanos a los valores óptimos para lograr una convergencia del modelo. Si bien en la literatura existen referencias sobre los valores de estos parámetros, los mismos fueron determinados para PE lineal o levemente ramificado.^{17, 162, 164} Además, el tiempo de cómputo aumentó considerablemente con respecto al ajuste realizado con el modelo empírico. Esto sugiere la necesidad de incorporar los mecanismos de relajación relacionados con las ramificaciones de las moléculas. Los valores finalmente obtenidos para los parámetros del modelo fueron: $K_{rept} = 2.00E - 09 (s(mol/g)^3)$, $K_{Rouse} = 2.28E - 07 (s(mol/g)^3)$ y $M^* = 7.00E + 04 (g/mol)$. En la literatura diversos autores han aplicado este modelo reológico, en general, a HDPE obtenido mediante diversas técnicas de polimerización. Por ejemplo, Van Ruymbeke y col.¹⁶⁴ determinaron que para HDPE levemente ramificado (ramificaciones por debajo del límite de detección) obtenido a través de catalizadores Ziegler-Natta los parámetros del modelo, sin incorporar la relajación de Rouse, eran: $K_{rept} = 1.40E - 17 (s(mol/g)^3)$ y $M^* = 7.00E + 04 (g/mol)$. Pladis y col.¹⁷ también trabajaron con este tipo de HDPE encontrando: $K_{rept} = 2.00E - 17 (s(mol/g)^3)$, $K_{Rouse} = 2.00E - 12 (s(mol/g)^3)$ y $M^* = 7.00E + 04 (g/mol)$, valores idénticos a los de Den Doelder.¹⁹⁴

La Figura 34 compara las predicciones del modelo TDD, obtenidas con los parámetros determinados en esta tesis, con los datos experimentales de las curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ para las condiciones operativas de la Tabla 4. Solo en algunos casos, como las muestras M01 y M02, las predicciones son aceptables. En el resto de las muestras se pueden apreciar discrepancias significativas. En algunas de ellas, M05, M06, M07, M08 y M09, se puede observar que el modelo tiene mayor dificultad en reproducir la zona de baja velocidad de corte de las curvas, donde el efecto de la presencia de ramificaciones se hace más

notorio por la reducción del volumen hidrodinámico de las moléculas. Se podría suponer que, agregando los correspondientes mecanismos de relajación relacionados con la presencia de las ramificaciones, estas predicciones podrían mejorar. Por otro lado, en el caso de las muestras M10, M11 y M18, las predicciones del modelo fallan en todo el rango de velocidades de corte. Cabe destacar que dichas muestras son las que presentan mayor grado de ramificación de todo el conjunto (Figura 12 y Figura 15).







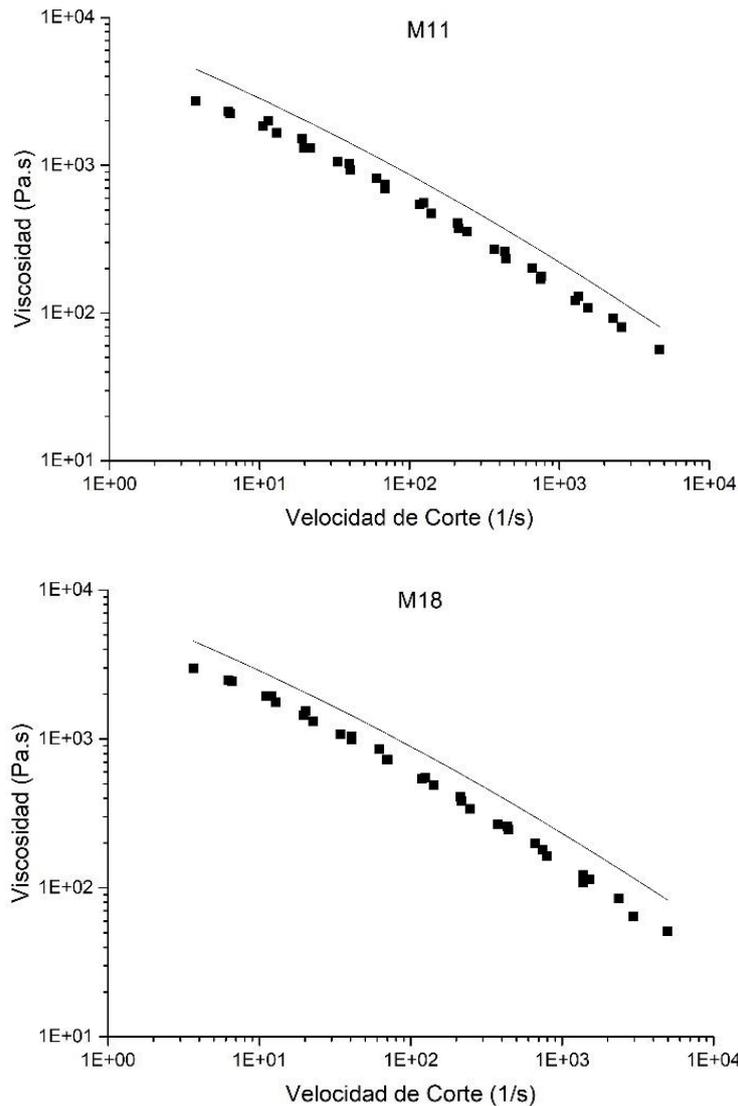
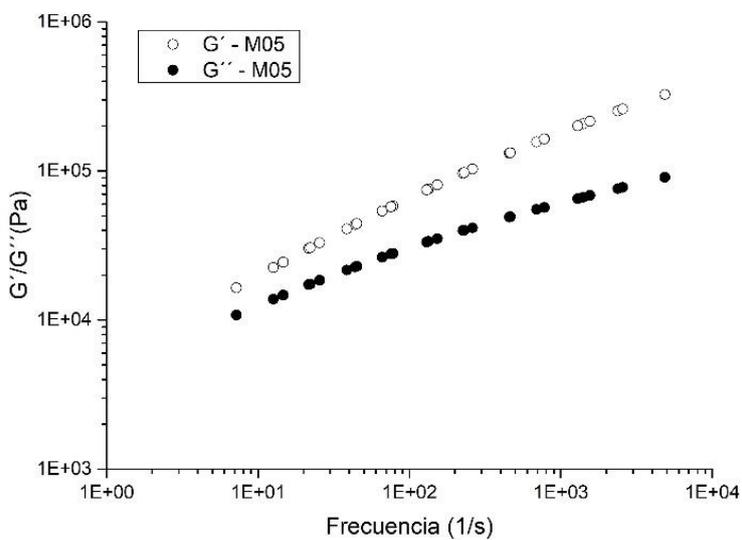
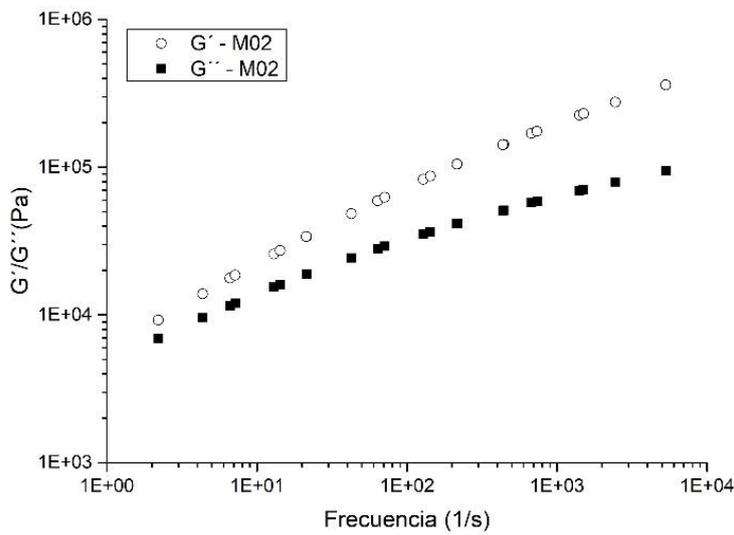
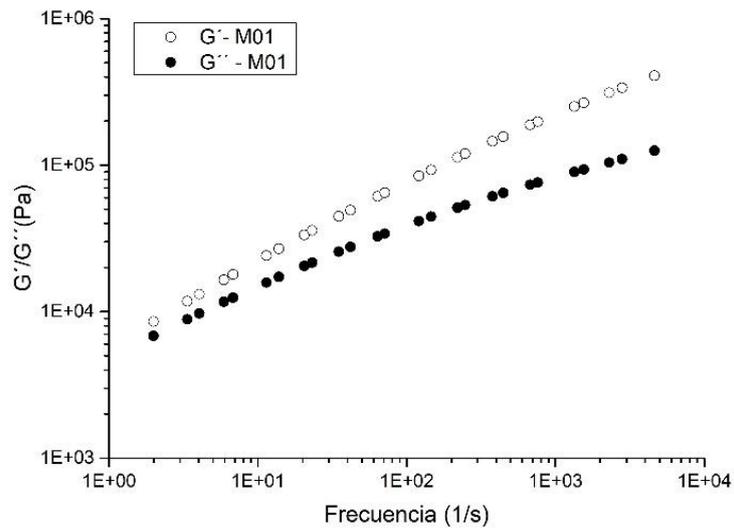
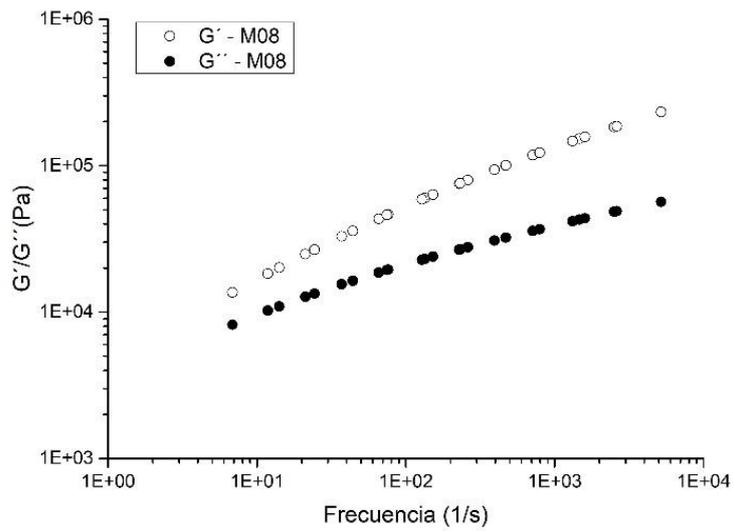
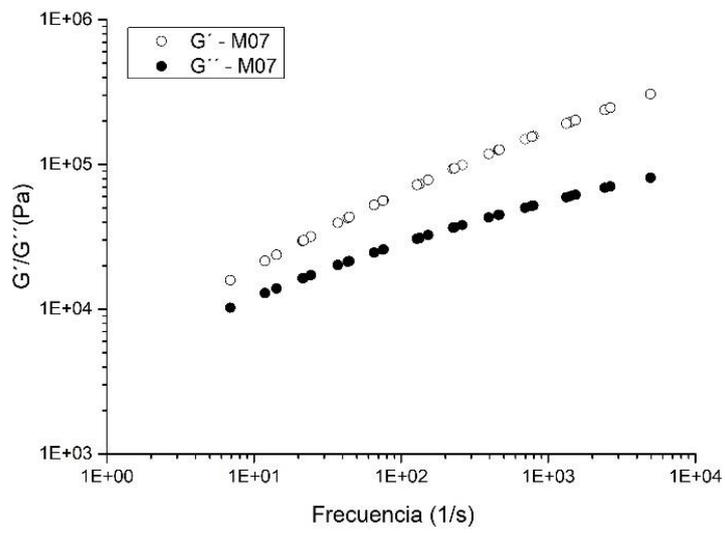
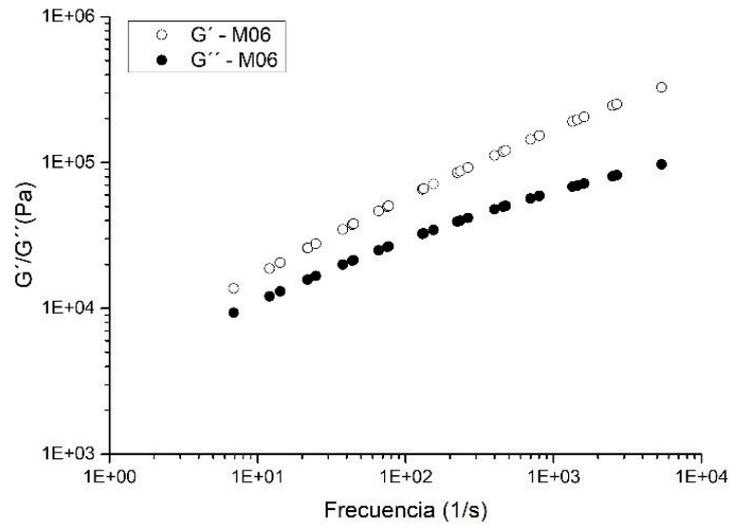


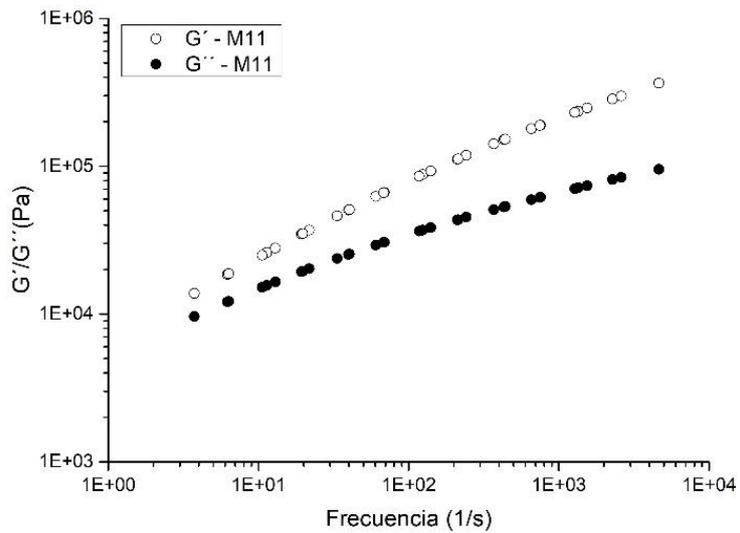
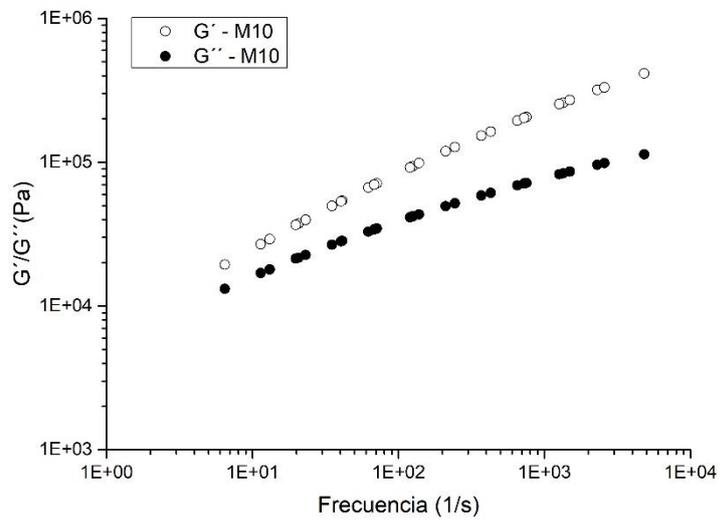
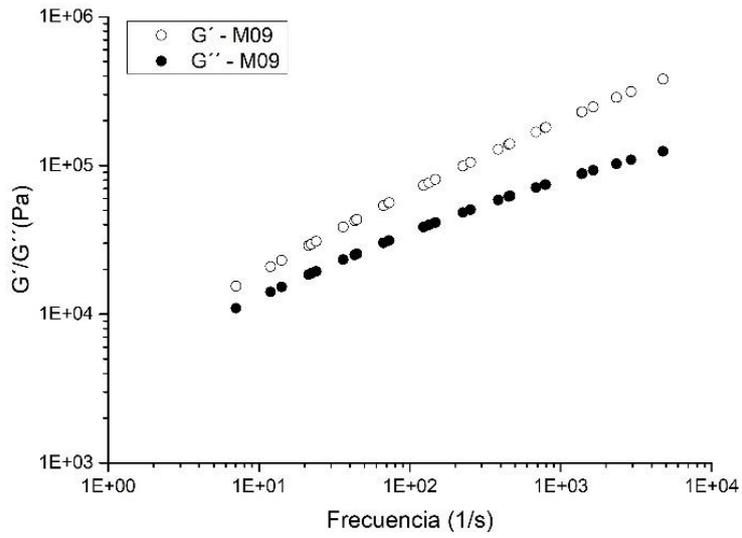
Figura 34. Comparación de las curvas de viscosidad de corte en función de la velocidad de corte (línea sólida) con datos experimentales (símbolo: cuadrado) correspondiente a los casos operativos M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18 para el modelo TDD.

Adicionalmente, este modelo teórico permite la predicción de otros parámetros reológicos importantes como G' y G'' . Si bien estos parámetros no se utilizan necesariamente como dato de entrada en la predicción de parámetros de control de calidad como el MI son ampliamente utilizados dentro de la caracterización de polímeros. En la Figura 35 se muestran las predicciones obtenidas para las curvas de G' y G'' como función de la frecuencia ω para las muestras de LDPE consideradas. Se puede destacar que la forma y rango de valores de las curvas siguen la tendencia típica para

este tipo de polímero, aunque no es posible determinar la precisión de las predicciones debido a la falta de datos experimentales.







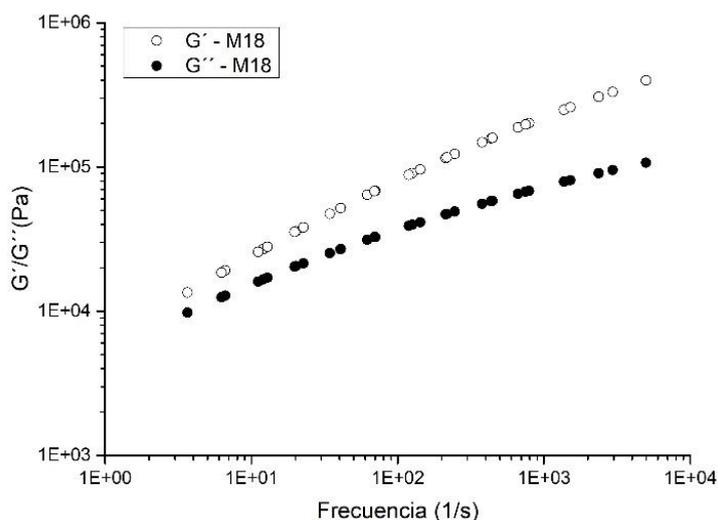


Figura 35. Comparación de las curvas de módulo elástico (círculos vacíos) y viscoso (círculos llenos) en función de la frecuencia, correspondiente a los casos operativos M01, M02, M05, M06, M07, M08, M09, M10, M11 y M18.

5.4. Evaluación de la variación de las condiciones operativas sobre la estructura molecular y propiedades reológicas

Dado que se ha determinado que las predicciones del primer modelo reológico describen apropiadamente las curvas experimentales de $\eta(\dot{\gamma})$ de las diversas muestras de LDPE el mismo se utilizará, de manera integrada al modelo determinístico del reactor, para estudiar los efectos de la variación de las condiciones operativas sobre las propiedades moleculares y reológicas del LDPE. Como se mencionó en el capítulo 3, la temperatura, la presión, la alimentación principal de monómero y oxígeno, y la temperatura de operación de las distintas zonas de camisa, se mantuvieron idénticas a aquellas reportadas en el caso de operación M01, el cual se encuentra detallado en la Tabla 4. Sin embargo, los caudales de agente de transferencia de cadena en la alimentación principal y de iniciador en las alimentaciones laterales, fueron sucesivamente variados con el fin de establecer el impacto de estas variables de proceso sobre las propiedades del polímero obtenido.

En el capítulo 3 se analizó la influencia de la variación en el caudal principal de agente de transferencia de cadena sobre las propiedades moleculares del polímero. Allí se pudo establecer que un aumento de dicho caudal produce una reducción en el peso molecular

de las cadenas acompañado por un aumento muy leve en el contenido de ramificaciones. Ahora se busca determinar el impacto de estos cambios en la estructura molecular sobre el comportamiento reológico del polímero obtenido. La Figura 36 muestra las curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ correspondientes a cada uno de los caudales de agente de transferencia de cadena analizados. Se puede observar una pequeña disminución en la viscosidad a medida que el caudal de agente de transferencia en la alimentación principal aumenta.

El modelo reológico aplicado utiliza la MWD y la distribución de g como dato de entrada para la predicción de la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ por lo que las variaciones vistas en dichas distribuciones moleculares, causadas en este caso por los cambios en el caudal principal de agente de transferencia, se verán reflejados en las curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ obtenidas. Cabe aclarar que este modelo constituye una herramienta predictiva que permite cuantificar cómo varía la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ ante cambios en las condiciones operativas, a través de propiedades moleculares como la MWD y la distribución de g , pero no es capaz de identificar cuál es el mecanismo a nivel molecular que produce estas variaciones. Sin embargo, se pueden realizar algunas especulaciones sobre los efectos de la variación en el peso molecular y en el contenido de ramificaciones sobre el comportamiento viscoelástico del polímero fundido.

Como se analizó previamente, el aumento del caudal de agente de transferencia de cadena en la entrada del reactor produce una reducción en el peso molecular de las cadenas acompañado por un leve aumento en el contenido de las ramificaciones, que se manifiesta en la disminución del índice de ramificación g . Se ha visto en la revisión bibliográfica del capítulo 3 que estos cambios en el peso molecular y en las ramificaciones pueden causar diferentes efectos sobre el comportamiento viscoelástico del polímero fundido. Por un lado, una reducción en el peso molecular conduciría a que las moléculas se encuentran menos entrelazadas en la mezcla. Esto conllevaría a un mejor deslizamiento entre ellas ante una tensión aplicada, lo que se traduciría en una disminución de la viscosidad. Por otro lado, el aumento en el contenido de ramificaciones podría tener dos efectos contrapuestos. La presencia de ramificaciones puede tanto aumentar las restricciones al movimiento ante una tensión aplicada, por la presencia de las ramificaciones que actúan como “ganchos”, como también disminuir el

volumen hidrodinámico de la molécula, permitiendo un mejor deslizamiento de la misma ante una tensión. Los resultados que se muestran en la Figura 36 muestran que la viscosidad de corte disminuye con el aumento del caudal de agente de transferencia. Estas curvas se obtuvieron con la ecuación (135), en la cual la viscosidad depende del promedio en peso del índice de ramificación por el peso molecular (ecuación (136)). Con esto se tiene en cuenta tanto el peso molecular como el volumen hidrodinámico de las moléculas. Los valores de viscosidad obtenidos son menores con el aumento del caudal de solvente debido a la disminución tanto de g como del peso molecular. Sin embargo, no es posible distinguir si hay un efecto contrapuesto de las ramificaciones.

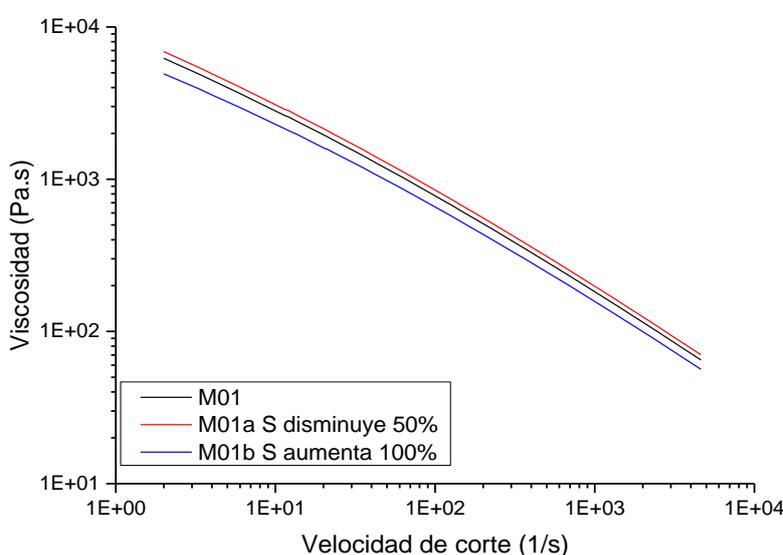


Figura 36. Curvas de viscosidad de corte en función de la velocidad de deformación, obtenidas para los distintos caudales de solvente. M01 es el caso base descrito en la Tabla 4. En M01a se utiliza la mitad de caudal de solvente, mientras que en M01b se utiliza el doble.

Un análisis similar se podría realizar para evaluar el efecto de la variación de los caudales laterales de iniciador sobre las propiedades reológicas. En el capítulo 3 se pudo establecer que a medida que aumenta el caudal de iniciador las cadenas de polímero se vuelven más cortas y ramificadas. En la Figura 37 se muestra el correspondiente comportamiento en flujo de corte de cada uno de los caudales de iniciador analizados. El impacto de la variación de los caudales laterales de iniciador es evidente. A medida que los caudales aumentan la viscosidad de corte disminuye.

Aquí también se podrían realizar algunas especulaciones sobre los efectos de la variación en el peso molecular y en el contenido de ramificaciones sobre el comportamiento viscoelástico del polímero fundido. Como se explicó anteriormente, se podría suponer que tienen lugar los mismos efectos contrapuestos que corresponden a la presencia de cadenas más cortas y ramificadas a medida que la concentración de iniciador aumenta. Sin embargo, el modelo utilizado para la viscosidad tiene en cuenta solo el producto del índice de ramificación por el peso molecular y, como se mostró en el capítulo 3, ambos disminuyen al aumentar el caudal de iniciador. Por lo tanto, el modelo predice una disminución de la viscosidad. Para lograr una conclusión más detallada del efecto de las condiciones operativas sobre $\eta(\dot{\gamma})$ sería necesario contar con información experimental que corrobore las tendencias halladas, así como con datos del radio medio de giro para lograr establecer el efecto de la variación del peso molecular y las ramificaciones sobre el tamaño de la molécula.

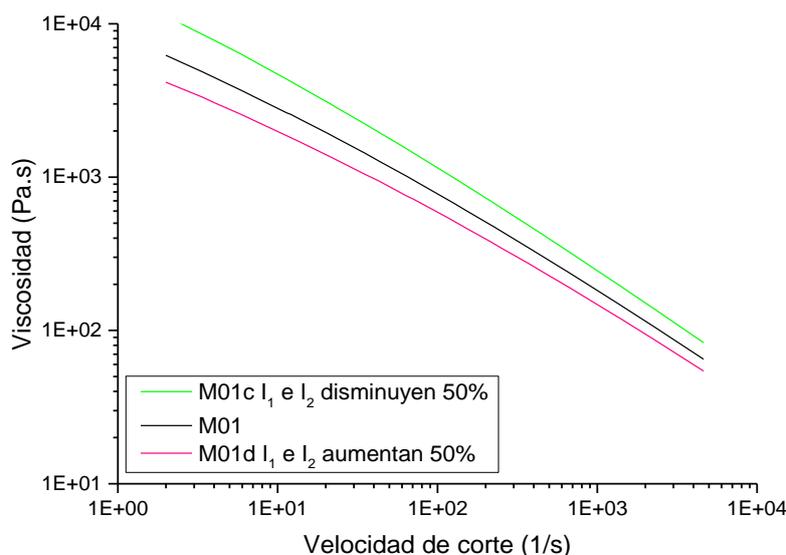


Figura 37. Curvas de viscosidad de corte en función de la velocidad de deformación, obtenidas para los distintos caudales laterales de iniciador. M01 es el caso base descrito en la Tabla 4. En M01c se utiliza la mitad de caudal de iniciador en cada alimentación lateral, mientras que en M01d se utiliza un 50% más que en el caso M01.

5.5. Predicción del índice de fluencia del LDPE

Como se describió hasta el momento, una de las propiedades reológicas más utilizadas por los productores de LDPE como parámetro de control de calidad es el MI. Su medición

continua durante la producción es una manera práctica de controlar que el material presente características reológicas que permitan su correcto procesado posterior. En la presente tesis se aplicó un modelo matemático para la predicción del MI que utiliza como dato de entrada la curva de flujo o viscosidad de corte del polímero, $\eta(\dot{\gamma})$. Este modelo emplea una descripción matemática del flujo del polímero dentro del medidor de MI o “meltindero”. Tanto las condiciones de medición como las características geométricas del meltindero se encuentran reguladas por normas o estándares de medición. Una de las más utilizados es la norma ASTM D-1238. Según esta norma, el meltindero consiste de un cilindro de acero que se mantiene caliente a una temperatura constante. Este cilindro posee un pistón, sobre el cual se aplica un peso muerto. Existen diversas combinaciones de temperatura/peso a las cuales se puede llevar a cabo el ensayo. Una de las más utilizadas es la denominada 190/2.16, la cual indica que el ensayo se realiza a 190 °C bajo un peso de 2.16 kg. Es importante notar que la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ que se utiliza como dato de entrada al modelo matemático del meltindero debe corresponder a dicha temperatura. El peso aplicado empuja al polímero fundido a través del cilindro y, subsecuentemente, a través de un capilar fino de geometría específica. En la Tabla 9 se especifican los valores de las constantes geométricas utilizadas según la norma ASTM D-1238:

Tabla 9. Constantes geométricas correspondientes al esquema del meltindero de la Figura 30.

Parámetro	Valor (m)
R_p	4.78E-03
R_b	4.78E-03
R_c	1.05E-03
L_b	1.62E-01
L_c	8.00E-03

Se utilizó el modelo propuesto para predecir los valores de MI de los distintos grados de LDPE mencionados anteriormente. Las curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ que se utilizan como dato de entrada para este modelo son las obtenidas a través del modelo reológico de Pedersen

y col.¹¹², que fue el que ajustó mejor los datos experimentales. La curva de $\eta(\dot{\gamma})$ se calculó hasta valores más bajos de $\dot{\gamma}$ que los disponibles en los datos experimentales, según lo requerido por el modelo del MI. En la Figura 38 se muestran las curvas de $\eta(\dot{\gamma})$ utilizadas.

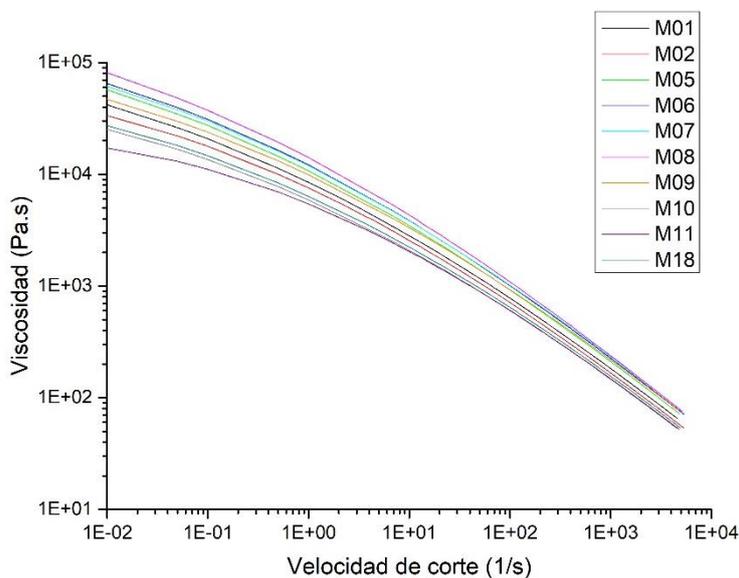


Figura 38. Predicción de las curvas de viscosidad de corte en función de la velocidad de corte, obtenidas mediante el modelo reológico de Pedersen y col.¹¹² para los casos operativos detallados en la Tabla 4.

En la Figura 39 se muestran los valores de MI encontrados para cada una de las muestras de LDPE como función de \overline{M}_w . Los valores de \overline{M}_w correspondientes a cada muestra fueron obtenidos con el modelo del reactor. Se puede observar una clara tendencia descendente del MI con el aumento del \overline{M}_w . Cuanto mayor es el peso molecular del polímero, más entrelazamientos se producen en la mezcla, por lo que el polímero será más viscoso y tardará más tiempo en fluir a través del capilar del meltindero. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el \overline{M}_w no es el único parámetro molecular que cambia en estas muestras. Como ya se ha explicado en capítulos anteriores, existen diferencias en los grados de ramificación de cada una de ellas, lo cual afecta la viscosidad y por ende el MI. Por ejemplo, en la Figura 12 (capítulo 3) se puede ver que las muestras que tienen un contenido de ramificaciones similar se encuentran agrupadas. Entre las muestras más ramificadas se encuentran la M10 y M18, seguidas por la M11 y la M09, luego la M01, M02 y M05 y finalmente la M06, M7 y M08. Estos agrupamientos no se

reproducen en la Figura 39, sugiriendo que existe una relación más compleja entre el MI, el peso molecular y las ramificaciones. Para realizar una conclusión más precisa será necesario contar con datos experimentales del MI con el fin de descartar desviaciones causadas por errores inherentes al cálculo mismo.

Por otro lado, observando la Figura 38 se puede notar que las muestras M08, M06, M07, M05 y M09 se encuentran entre las de mayores valores de viscosidad por lo que corresponden a los valores más bajos de MI en la Figura 39. La muestra M01 se encuentra en un rango intermedio de viscosidad y, por lo tanto, también de MI, mientras que las muestras M02, M12, M10 y M11 son las menos viscosas y presentan valores levemente más altos de MI.

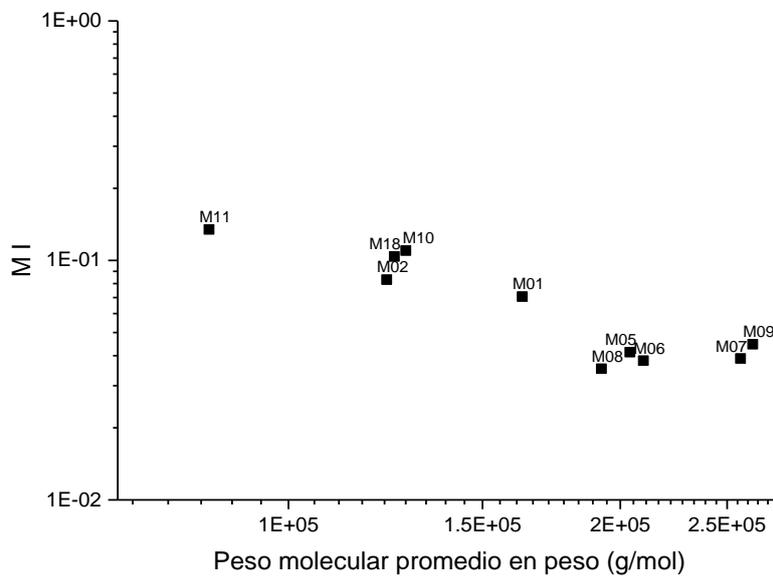


Figura 39. Predicción del índice de fluencia en función del peso molecular promedio en peso, de las distintas muestras de LDPE.

En la Figura 40 se muestra el caudal volumétrico de polímero fundido que circula a través del meltindero. Lógicamente, dada la relación que existe entre MI y Q (expresada en la ecuación (170)), la tendencia que se observa es equivalente a la encontrada en la Figura 39, con una disminución del caudal a medida que aumenta el peso molecular. Adicionalmente, en la Figura 41 se muestran los valores de la caída de presión en el barril, en el capilar y en la entrada del capilar. Los valores obtenidos se mantienen dentro de un mismo orden de magnitud, sin grandes variaciones entre las muestras. Se puede

observar que la mayor caída de presión se produce en el capilar, mientras que las caídas de presión en la entrada del capilar y en el barril tienen el mismo orden de magnitud.

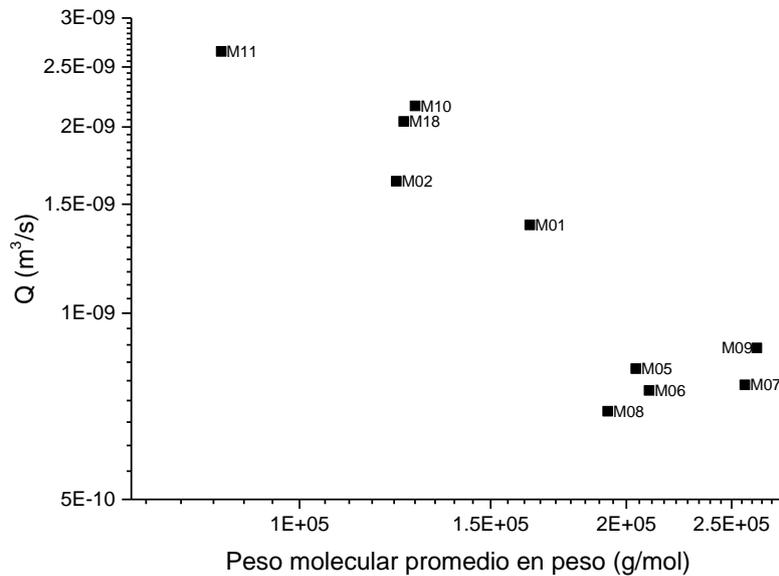


Figura 40. Predicción del caudal volumétrico de polímero a través del meltindero para las distintas muestras de LDPE.

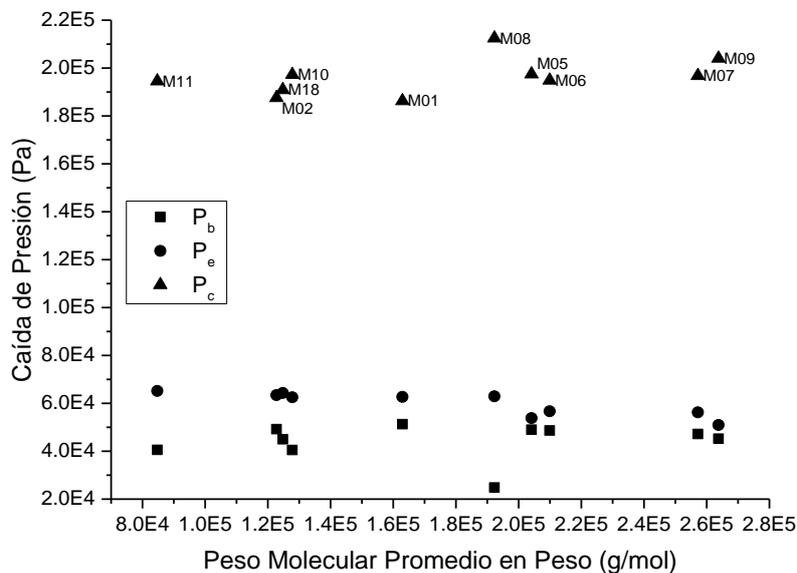


Figura 41. Predicción de la caída de presión en el barril (P_b), en la entrada del capilar (P_e) y en el capilar (P_c) del meltindero para las distintas muestras de LDPE.

Como se explicó en el desarrollo teórico del modelo del MI realizado en el capítulo 4 el parámetro n' representa la pendiente del modelo de la Ley de la Potencia. Dicho parámetro puede ser constante dentro de una misma familia de polímeros. Sin embargo, diferencias en la MWD, la dispersión y la presencia de ramificaciones provocan

variaciones de la curva de $\eta(\dot{\gamma})$ a altas velocidades de deformación entre los distintos grados de un polímero de la misma naturaleza química (como se evidencia en la Figura 38). Por este motivo, el modelo matemático de MI estima un valor de n' para cada muestra analizada. Los valores de este parámetro se pueden ver en la Figura 42.

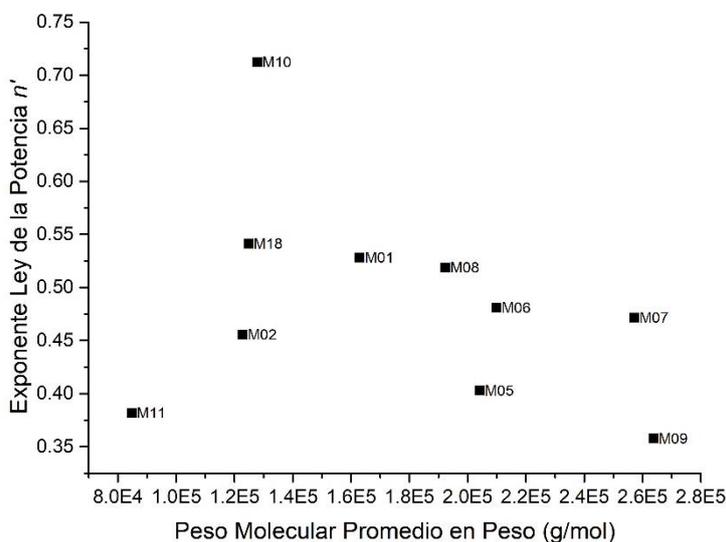
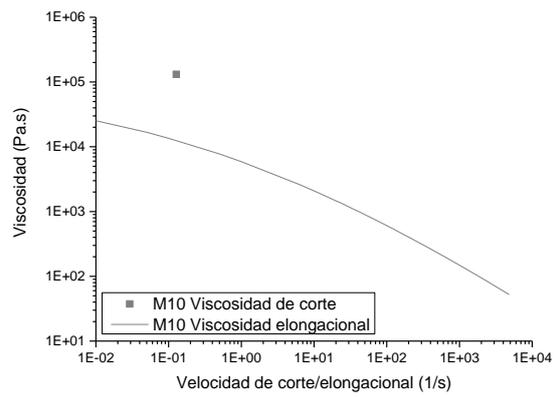
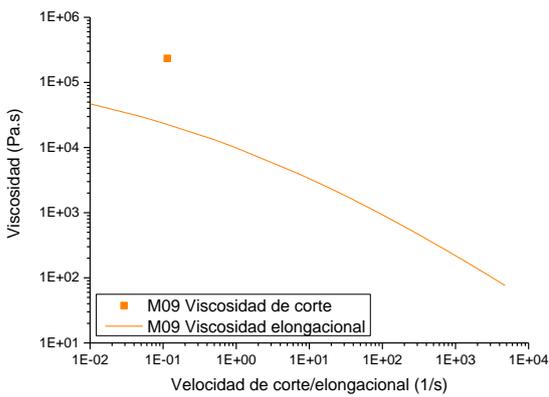
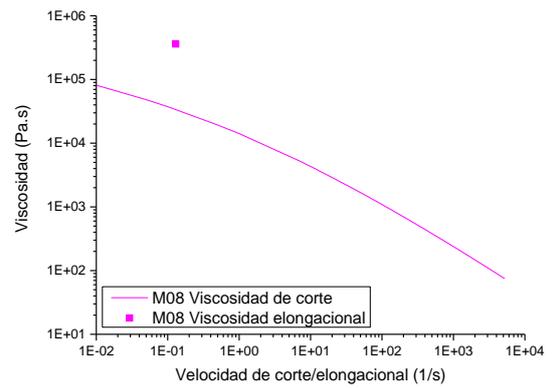
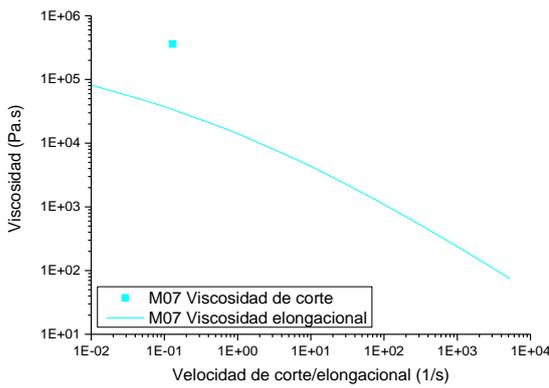
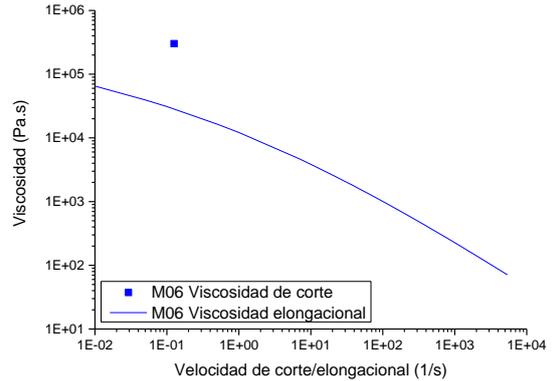
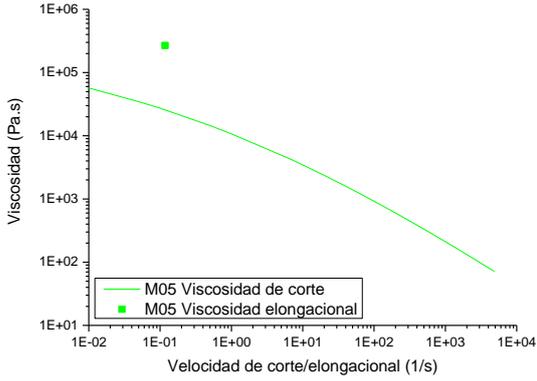
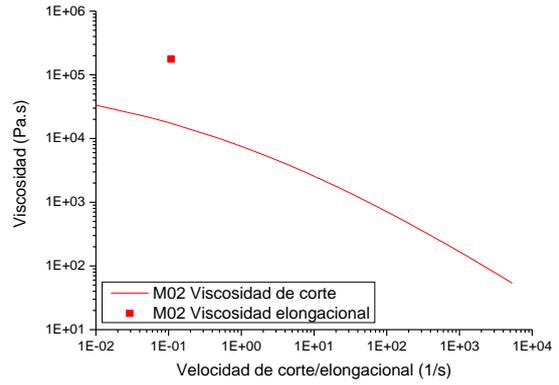
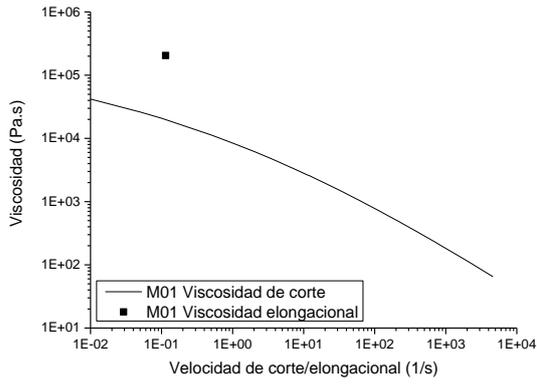


Figura 42. Predicción del exponente de la Ley de la Potencia para las distintas muestras de LDPE.

Finalmente, en la Figura 43 se muestran las estimaciones de viscosidad elongacional, evaluada a la velocidad elongacional que sufriría el polímero en la entrada del capilar, que se utilizan para predecir la caída de presión en ese punto (ecuación (163)) para cada una de las muestras. Dicha figura incluye también las correspondientes curvas de $\eta(\dot{\gamma})$. De acuerdo con el valor de la constante k utilizado en la ecuación (169), el valor calculado de la viscosidad elongacional es 10 veces el valor de la viscosidad de corte a esa velocidad de deformación. Este valor de k sería apropiado, de acuerdo a lo que se explicó anteriormente, para velocidades de deformación más allá de la región newtoniana de la curva de viscosidad. Se puede ver que las estimaciones de viscosidad elongacional se encuentran más allá del rango de comportamiento newtoniano de la curva de $\eta(\dot{\gamma})$, por lo que, en principio, sería razonable utilizar el valor de la constante $k = 10$ por encima del valor recomendado para fluidos newtonianos.



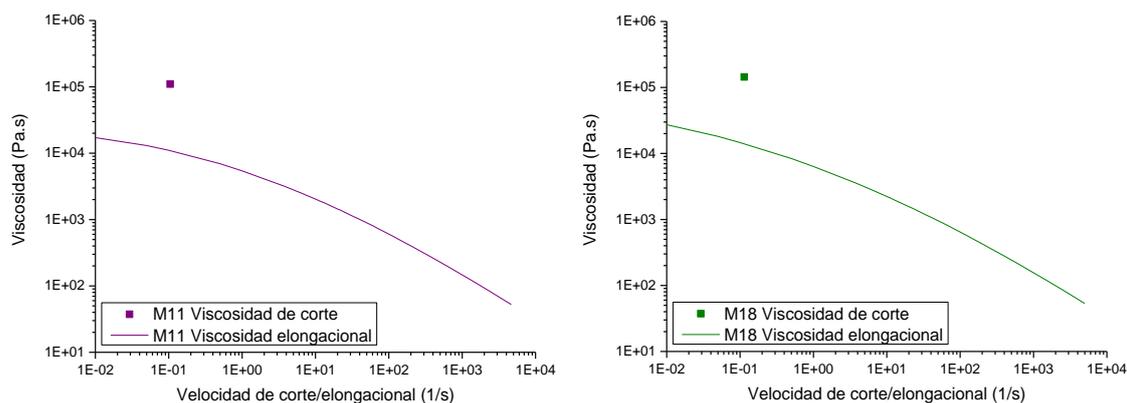


Figura 43. Comparación de la predicción de la viscosidad elongacional a la entrada del capilar con la viscosidad de corte.

Luego, se estimaron los valores de MI de las muestras denominadas M1a, M01b, M01c y M01d con el fin de establecer el impacto de la variación de los caudales de agente de transferencia de cadena e iniciadores en dicha propiedad. En la Tabla 10 se resumen los valores de MI obtenidos para cada caso. Como se mostró anteriormente en la Figura 36 el aumento del caudal de agente de transferencia de cadena produce una ligera disminución de la viscosidad, lo cual se traduce en el correspondiente aumento de MI. Asimismo, como se mostró en la Figura 37, el aumento de los caudales laterales de iniciador también produce una disminución de la viscosidad del polímero que se traduce en un aumento del MI.

Tabla 10. Valores de MI obtenidos para el caso base M01, para los distintos caudales de solvente (M01a y M01b), y para los distintos caudales de iniciadores (M01c y M01d).

Caso Operativo	MI
M01	0.07
M01a (S disminuye 50% con respecto a M01)	0.06
M01b (S aumenta 100% con respecto a M01)	0.12
M01c (I_1 e I_2 disminuye 50% con respecto a M01)	0.02
M01d (I_1 e I_2 aumenta 50% con respecto a M01)	0.14

Capítulo 6

Contenido 6.1. Conclusiones

6.2. Trabajos futuros

6.2.1. Ampliación del modelo determinístico

6.2.2. Ampliación de los modelos reológicos

6.2.3. Incorporación de la escisión aleatoria
al mecanismo de polimerización

6.1. Conclusiones

En la presente tesis se desarrolló un modelo matemático integrado capaz de predecir tanto propiedades moleculares como propiedades reológicas y de uso final del LDPE producido en un reactor tubular de alta presión. Este modelo matemático constituye una herramienta valiosa como alternativa a los procedimientos de prueba y error que usualmente se realizan a nivel industrial, ofreciendo una ventaja tanto económica como de seguridad. Su potencial utilización va desde estudios de optimización de las políticas de operación ya establecidas y caracterización del producto final, hasta el desarrollo de nuevos grados del polímero y capacitación y entrenamiento del personal.

En una primera instancia de la tesis se amplió la capacidad predictiva de un modelo matemático desarrollado previamente por el grupo de investigación. El mismo era capaz de modelizar la operación del reactor tubular en estado estacionario siendo capaz de predecir propiedades moleculares promedio y la MWD del LDPE. Se buscó incorporar la predicción de propiedades relacionadas con las ramificaciones como las distribuciones bivariantes MWD-LCBD y MWD-SCBD y las distribuciones de g y LCB/1000C. Para ello se plantearon sendos mecanismos cinéticos, uno para la formación de ramas largas y otro para la formación de ramas cortas y, a partir de ellos, los respectivos balances de masa de las especies poliméricas.

Se aplicó la técnica determinística de las pgf 2D con el fin de pasar del sistema de infinitas ecuaciones que componen los balances de masa de cada mecanismo cinético a sendos sistemas finitos, uno en función de las transformadas pgf 2D de la MWD-LCBD, y el otro en función de las transformadas pgf 2D de la MWD-SCBD. Para llevar a cabo la transformación se utilizó una tabla de pgf⁷⁶ donde aparecen las transformadas de la mayoría de los términos que conforman los balances de masa de las especies poliméricas. Se encontró que algunos términos de los balances desarrollados no se encontraban registrados en la tabla; estos términos fueron transformados según lo que indica el proceso de la técnica. De la resolución de cada uno de los sistemas de ecuaciones de los balances de masa transformados se obtuvieron dos conjuntos de valores de las transformadas pgf correspondientes a cada distribución bivariable. Cada conjunto de valores de las pgf debió ser invertido para recuperar las correspondientes

distribuciones buscadas. Para ello se aplicó un método específico y confiable desarrollado para la inversión de las pgf 2D denominado Papoulis-IFG 2D.

De esta forma se logró la predicción de las MWD-LCBD y MWD-SCBD de varias muestras de LDPE obtenidas bajo diversas condiciones operativas. A partir de la información molecular obtenida de la primera distribución bivariable también se predijeron las distribuciones de g y LCB/1000C. Así fue posible analizar el efecto de los cambios en dos variables operativas, el caudal de agente de transferencia en la alimentación principal y los caudales laterales de iniciador, sobre las propiedades moleculares del LDPE. Por un lado, el aumento del caudal de agente de transferencia de cadena produce una disminución de los pesos moleculares promedio y las MWD muestran un corrimiento hacia bajos pesos moleculares acompañado de una mayor concentración de moléculas más cortas. Además, el aumento de este caudal produce un sutil aumento en el contenido de ramificaciones, lo cual se evidencia en las curvas de LCB/1000C y g . Por otro lado, se concluyó que el aumento de ambos caudales laterales de iniciador también produce una disminución de los pesos moleculares promedio y un corrimiento de las MWD hacia pesos moleculares menores junto con una disminución de los máximos de las distribuciones. Las curvas de LCB/1000C y g muestran que el aumento de estos caudales produce un aumento significativo del contenido de ramificaciones.

En una segunda instancia del desarrollo de esta tesis se realizó una revisión bibliográfica de las principales teorías reológicas desarrolladas en la literatura y de los modelos matemáticos aplicados al modelizado del comportamiento reológico de polímeros en estado fundido derivados de ellas. Se encontraron diversos modelos de variados enfoques, complejidad y requerimientos en cuanto a la información sobre la estructura molecular requerida como dato de entrada.

En base a la información molecular disponible, obtenida del modelo determinístico del reactor, se eligieron y aplicaron dos modelos reológicos distintos. El primero es uno de los pocos modelos empíricos que utiliza información sobre la estructura molecular (la MWD y la distribución de g) como dato de entrada para la predicción de la viscosidad de corte de un polímero ramificado en estado fundido. El segundo, es un modelo basado en teorías moleculares, desarrollado para su aplicación a moléculas lineales, pero con un potencial de extensión a moléculas ramificadas. El mismo utiliza como dato de

entrada la MWD del polímero, y es capaz de predecir tanto la curva de viscosidad de corte como los módulos elástico y viscoso.

En ambos casos se realizó un ajuste de los parámetros de cada uno de los modelos utilizando datos experimentales de la curva de viscosidad de corte de distintas muestras de LDPE, obtenidas a la salida de un reactor tubular industrial, cuya caracterización se llevó a cabo previamente al desarrollo de esta tesis. El ajuste del modelo reológico empírico arrojó excelentes resultados en cuanto a la predicción de la curva de viscosidad de corte de las distintas muestras de LDPE estudiadas. En cambio, el modelo reológico basado en teorías moleculares solo fue capaz de predecir correctamente viscosidad de corte de algunas de las muestras analizadas. Dado que se determinó que el modelo reológico empírico describe apropiadamente las curvas de viscosidad de distintas muestras de LDPE, el mismo se utilizó de manera integrada al modelo determinístico del reactor para evaluar los efectos de la variación del caudal principal de agente de transferencia y los caudales laterales de iniciador sobre la viscosidad de las muestras de LDPE. En ambos casos se produce una disminución de la viscosidad con el aumento de los correspondientes caudales de agente de transferencia o iniciador, siendo mucho más pronunciada en el último caso.

Finalmente, se incorporó el cálculo del índice de fluencia, un importante parámetro de uso industrial. Si bien se trata de un parámetro que es definido empíricamente, es popularmente utilizado para clasificar, caracterizar e indicar el uso final de los distintos grados del polímero obtenido en un mismo reactor industrial. El método de cálculo se basa en trasladar la información reológica desde la curva de viscosidad de corte del polímero al correspondiente valor del índice de fluencia a través de un modelo que describe el flujo del polímero dentro del meltindero. Para la predicción de este índice se utilizó como dato de entrada la curva de viscosidad de corte predicha a través modelo reológico empírico. Se calculó el MI de diversas muestras de LDPE. A medida que el peso molecular aumenta, el MI disminuye. Con respecto a la variación en el caudal principal del agente de transferencia de cadena y de los caudales laterales de iniciador se determinó que el aumento de los caudales de estos dos reactivos produce una disminución de la viscosidad y el consecuente aumento del MI. Este efecto es mayor para el caudal de iniciador.

En resumen, el modelo matemático integrado desarrollado en esta tesis consta de un modelo determinístico, al cual se le suma un modelo reológico empírico y un modelo del medidor de índice de fluencia o meltímetro. Sus resultados fueron validados con datos experimentales de algunas propiedades moleculares y reológicas de LDPE producido en un reactor tubular industrial. Posteriormente se utilizó para modelizar la producción de LDPE en un reactor tubular bajo diversas condiciones de operación y evaluar el impacto de algunas de las variables operativas sobre las propiedades moleculares, reológicas y finales del polímero obtenido.

6.2. Trabajos futuros

En base a lo estudiado hasta el momento en esta tesis, se han identificado nuevas líneas de investigación que permitirían profundizar el conocimiento del proceso de producción de LDPE en reactores tubulares de alta presión. El principal objetivo continúa siendo mejorar la comprensión de la relación entre las condiciones de operación y las propiedades moleculares y de uso final, desarrollando herramientas teóricas que permitan facilitar la producción a nivel industrial de este polímero.

6.2.1. Ampliación del modelo determinístico

Hasta el momento el modelo es capaz de predecir distribuciones bivariadas como la MWD-LCBD y MWD-SCBD. Sin embargo, la mayoría de los modelos reológicos para polímeros ramificados encontrados en la literatura requieren mayor información acerca de la distribución de LCB. Para describir de la forma más realista posible la relajación de las moléculas ramificadas, es necesario conocer tanto la cantidad de LCB como también su distribución de longitud y su ubicación dentro de una molécula. La situación ideal sería poder conocer la arquitectura completa de una muestra de polímero.

Para lograr este objetivo, sería necesario realizar una extensión de la técnica determinística de modelado de las pgf 2D hasta su versión en tres o más dimensiones. Modelar una distribución trivariada, por ejemplo, implicaría calcular la concentración de las cadenas de polímero para cada posible valor de las tres propiedades distribuidas elegidas. En primera instancia habría que extender la definición de la transformada pgf a la distribución trivariada y aplicarla a los correspondientes balances de masa.

Posteriormente se tendrían que adaptar los métodos de inversión ya desarrollados para distribuciones uni y bivariantes al caso trivariante con el fin de recuperar la distribución deseada. De esta forma, se podría evaluar la predicción de, por ejemplo, la distribución trivariante de peso molecular-número de ramas-longitud de ramas con el fin de utilizarla como dato de entrada a modelos reológicos específicamente desarrollados para polímeros ramificados, que logren ofrecer una descripción más detallada de los procesos de relajación del polímero.

6.2.2. Ampliación de los modelos reológicos

En base a los resultados obtenidos a través de la aplicación de los dos modelos reológicos, se pudo observar la importancia de incluir los mecanismos que describen la relajación de las ramificaciones largas. El primer modelo reológico aplicado, de naturaleza empírica y desarrollado para moléculas ramificadas arrojó excelentes resultados en la predicción de la curva de viscosidad de corte. Mientras que el segundo modelo reológico, basado en teorías moleculares y desarrollado para describir el comportamiento reológico de moléculas de polímero lineales, no fue capaz de describir adecuadamente el comportamiento del LDPE ramificado. Sin embargo, dicho modelo presenta el potencial para realizar una extensión a su aplicación a moléculas ramificadas. Se estima que incorporando algunos de los mecanismos de relajación más significativos ya descritos en la literatura como, por ejemplo, el mecanismo de liberación de restricciones, la fluctuación del camino primitivo y la retracción de brazo; los resultados del modelo podrían mejorar significativamente. Como se mencionó en la sección anterior, esto implicaría tener más información sobre la estructura molecular del polímero para utilizar como dato de entrada al modelo reológico correspondiente.

Adicionalmente la validación de este tipo de modelo requeriría información sobre la curva de viscosidad de corte en un rango más amplio del que se dispone hasta el momento, sobre todo a bajas velocidades de deformación donde los mecanismos de relajación de las moléculas más largas y ramificadas resultan más significativos.

La ventaja de la utilización de este tipo de modelos, basados en teorías moleculares, reside en que es posible obtener una mayor información sobre variables reológicas importantes como el módulo de relajación, el módulo elástico y el módulo viscoso, en

comparación con la información obtenida a través de un modelo empírico como el utilizado en la presente tesis.

6.2.3. Incorporación de la escisión aleatoria al mecanismo de polimerización

Durante muchos años el mecanismo cinético de polimerización de LDPE básicamente incluyó las reacciones que se describen en las ecuaciones (1) a (22) de la Tabla 1. Sin embargo, con el paso de los años se continuó trabajando en el refinamiento del mecanismo cinético. En particular, aproximadamente a partir del año 2000, se comenzaron a estudiar con mayor detalle los mecanismos de escisión que ocurren durante esta polimerización. Las reacciones de escisión resultan extremadamente complejas y hasta el día de hoy no se han llegado a comprender en su totalidad, sobre todo en el caso de moléculas ramificadas donde la estructura molecular introduce aún más complejidades y restricciones.

La incorporación de la reacción de escisión al mecanismo cinético puede llegar a generar complejidades numéricas en los modelos matemáticos por lo que, generalmente, se suele incluir un mecanismo de escisión simplificado. De acuerdo al mismo una cadena radicalaria viva, que posee un radical terminal, puede sufrir una escisión por la abstracción de un hidrógeno de un carbono cercano al final de la molécula. De esta forma se produce una cadena de polímero muerta, con un doble enlace en su estructura, y un radical de una unidad de longitud. Esta forma de reacción se ha incluido en diversos estudios de modelado matemático de este proceso de polimerización debido a la simplicidad en la derivación de los balances de momentos.⁴⁵ Inclusive en la presente tesis se tuvo en cuenta la escisión de esta forma a través de las ecuaciones (23) a (26) las cuales se utilizaron para predecir las concentraciones de grupos vinilos y vinilidenos. Sin embargo, en diversos trabajos se ha encontrado que dicha forma simplificada del mecanismo de escisión puede introducir errores en la predicción de la MWD.^{45, 50, 52} Por lo tanto, fue necesario desarrollar un mecanismo de escisión mejorado que también permitiera incluir la escisión de radicales internos. Esto significa que una cadena radicalaria viva con un radical interno se puede romper formando dos moléculas más pequeñas. Esta reacción en realidad consta de dos pasos. En el primero, un macroradical en crecimiento abstrae un hidrógeno de una cadena de polímero muerta produciendo en la misma un radical interno; mientras que, en el segundo paso, se produce la ruptura

de esta cadena en el radical interno generando dos moléculas más cortas: un radical en crecimiento y una molécula polimérica con un doble enlace terminal. La reacción global se suele representar como:



Es necesario tener en cuenta que esta reacción, tal cual como se plantea en la ecuación (175), implica suponer que la macromolécula con el radical interno tiene la misma probabilidad de romperse en cualquier punto a lo largo de la cadena. Este modelo de escisión se ha denominado lineal, y considera que la escisión de cadena ocurre de forma aleatoria, es decir, que cada enlace carbono-carbono tiene igual probabilidad de ser roto. Bajo estas condiciones las cadenas lineales producen una distribución de longitud de fragmento uniforme.^{49, 50} Hoy en día en general se encuentra aceptada la inclusión de esta escisión aleatoria. La mayoría de los modelos matemáticos hacen uso de radicales primarios lineales como bloques principales de crecimiento de la molécula polimérica.

Esta distribución uniforme se observa en estructuras moleculares lineales, pero en el caso de moléculas ramificadas la realidad es más compleja. En los sistemas poliméricos ramificados, se observa que el tamaño de los fragmentos que resultan de la escisión aleatoria depende de la arquitectura molecular. Es decir, la probabilidad de escisión depende de la arquitectura molecular. En contraste con la escisión de moléculas lineales que, generan una distribución uniforme de longitud de fragmentos (todas las longitudes de fragmentos son igualmente probables), aquí las moléculas ramificadas dan lugar a segmentos predominantemente largos o cortos. Sin embargo, las características de la estructura molecular también son importantes en la distribución de la longitud de fragmentos. Debido a estas características particulares se denominó a esta escisión como topológica.^{48, 195} Un aspecto que puede complicar la inclusión de este mecanismo en el modelado es el hecho de que, en general, se requiere un conocimiento detallado de la arquitectura de las moléculas ramificadas. Esto incluye saber cómo es la conectividad entre los puntos de ramificación, o segmentos, y su longitud y también la longitud de las ramas en sí mismas. Una vez que se conoce la arquitectura polimérica, es posible predecir la escisión de moléculas ramificadas.

Además del mecanismo de escisión puramente químico descrito hasta el momento existe otro mecanismo de escisión denominado mecánico. Dentro del reactor y de otros equipos industriales, luego de ser atacadas químicamente, las moléculas también están sujetas a una acción mecánica. Esta acción es causada por fuerzas de corte que se generan durante el mezclado o el flujo dentro de los equipos durante la polimerización. En los polímeros fundidos o soluciones las cadenas son continuamente estiradas por la acción del fluido que las rodea, los enlaces en la cadena se ven sometidos a estrés por lo que pueden llegar a romperse. En principio estas fuerzas pueden llevar a una escisión no aleatoria debido a que, en general, se ejerce mayor estrés sobre algunas partes de la molécula que sobre otras. Por lo tanto, de una cadena polimérica se puede obtener dos nuevos radicales vivos, lo que implica que los mismos comienzan a participar en todas las reacciones vistas para radicales vivos, lo cual afectará la distribución de propiedades moleculares. Como ya se dijo, es más probable que la escisión mecánica ocurra en partes de la cadena sujetas a mayor estrés. En general, debido a que la distribución del estrés en una molécula no es uniforme, la distribución de la longitud de segmentos tampoco lo es. Sin embargo, hay una mayor tendencia a que la escisión se produzca a la mitad de la molécula. Varios estudios han revelado que el impacto de este tipo de escisión puede ser bastante grande bajo distintas condiciones, sin embargo, aún es difícil de predecir bajo cuales.¹⁹⁵

Como se vio hasta el momento los distintos mecanismos de escisión, tanto química como mecánica, pueden ejercer una influencia significativa en las características de las propiedades distribuidas del polímero, sobre todo en la MWD. La dificultad que presenta el sistema de polimerización estudiado en esta tesis es la compleja estructura molecular del polímero resultante, que hace que la descripción del mecanismo de escisión también sea más compleja. En el estado actual del modelo se incorporaron algunas reacciones de escisión de forma simplificada debido a que el ajuste de las constantes cinéticas ya había sido realizado en trabajos previos del grupo de investigación. Sin embargo, debido al impacto que esta reacción ha demostrado tener en la predicción de las propiedades moleculares sería beneficioso realizar una mejora en su modelado incorporando el mecanismo de escisión desarrollado en la literatura para moléculas ramificadas. Es necesario tener en cuenta que, para lograr este objetivo, hace falta contar con un

modelo matemático que describa con detalle la arquitectura molecular del polímero en términos no solo del número de ramificaciones que poseen las moléculas, sino también de su longitud, ubicación y conectividad con el resto de la molécula. Por lo tanto, en una primera instancia sería necesario actualizar el modelo determinístico para realizar una predicción más detallada de la estructura molecular y, posteriormente incorporar el mecanismo de escisión correspondiente.

Bibliografía

1. Brydson, J.A., *Plastics Materials Seventh Edition* 1999. Elsevier. Capítulo 10.
2. Demirors, M., *The history of polyethylene, in 100+ Years of Plastics. Leo Baekeland and Beyond*. 2011. ACS Publications. p. 115-145.
3. Sailors, H. y J. Hogan, *History of polyolefins*. J. Macromol. Sci. -Chem. 1981, 15 (7): 1377-1402.
4. Roedel, M., *The molecular structure of polyethylene. I. Chain branching in polyethylene during polymerization*. J. Am. Chem. Soc. 1953, 75 (24): 6110-6112.
5. Bersted, B., J. Slee, y C. Richter, *Prediction of rheological behavior of branched polyethylene from molecular structure*. J. Appl. Polym. Sci. 1981, 26 (3): 1001-1014.
6. Janzen, J. y R.J. Colby, *Diagnosing long-chain branching in polyethylenes*. J. Mol. Struct. 1999, 48 569-584.
7. Doerpinghaus, P.J. y D.G. Baird, *Separating the effects of sparse long-chain branching on rheology from those due to molecular weight in polyethylenes*. J. Rheol. 2003, 47 (3): 717-736.
8. Zentel, K.M., J. Degenkolb, y M. Busch, *Using a multiscale modeling approach to correlate reaction conditions with polymer microstructure and rheology*. Macromol. Theory Simul. 2021, 30 (1): 2000047.
9. Kontopoulou, M., *Applied polymer rheology: polymeric fluids with industrial applications* 2011. John Wiley & Sons.
10. Gabriel, C. y D. Lilge, *Molecular mass dependence of the zero shear-rate viscosity of LDPE melts: evidence of an exponential behaviour*. Rheol. Acta. 2006, 45 (6): 995-1002.
11. Gabriel, C. y H. Münstedt, *Strain hardening of various polyolefins in uniaxial elongational flow*. J. Rheol. 2003, 47 (3): 619-630.
12. Khabazian Esfahani, M., N.G. Ebrahimi, y E. Khoshbakhti, *The effect of molecular structure on rheological behavior of tubular LDPEs*. Rheol. Acta. 2015, 54 (2): 159-168.
13. Koopmans, R.J. y J. Molenaar, *The "sharkskin effect" in polymer extrusion*. Polym. Eng. Sci. 1998, 38 (1): 101-107.
14. Han, C.D., Y.J. Kim, H.K. Chuang, y T.H. Kwack, *Rheological properties of branched low-density polyethylene*. J. Appl. Polym. Sci. 1983, 28 (11): 3435-3451.
15. Doak, K.W., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Low Density Polyethylene, ed. E. H. F. Mark. Vol. 6. 1985. Wiley Interscience Publishing.

16. Larson, R., *Combinatorial rheology of branched polymer melts*. *Macromolecules*. 2001, 34 (13): 4556-4571.
17. Pladis, P., V. Kanellopoulos, C. Chatzidoukas, y C. Kiparissides, *Effect of reaction conditions and catalyst design on the rheological properties of polyolefins produced in gas-phase olefin polymerization reactors*. *Macromol. Theory Simul.* 2008, 17 (9): 478-487.
18. Schmidt, C.U., M. Busch, D. Lilge, y M. Wulkow, *Detailed molecular structure modeling—a path forward to designing application properties of LDPE*. *Macromol. Mater. Eng.* 2005, 290 (4): 404-414.
19. Hinchliffe, M., G. Montague, M. Willis, y A. Burke, *Correlating polymer resin and end-use properties to molecular-weight distribution*. *AIChE J.* 2003, 49 (10): 2609-2618.
20. Billmeyer, F.W., *Textbook of polymer science* 1984. John Wiley & Sons.
21. Parvez, M.A., M. Rahaman, M.A. Suleiman, J.B.P. Soares, y I.A. Hussein, *Correlation of polymerization conditions with thermal and mechanical properties of polyethylenes made with ziegler-natta catalysts*. *Int. J. Polym. Sci.* 2014, 2014 10.
22. Touloupidis, V., C. Wurnitsch, A. Albulnia, y G. Galgali, *Connecting linear polymers molecular structure to viscoelastic properties and melt flow index*. *Macromol. Theory Simul.* 2016, 25 (4): 392-402.
23. Gupta, S.K., *Low Density Polyethylene (LDPE) Polymerization, A Review*. *Curr. Sci.* 1987, 56 (19): 979-984.
24. Research and Markets. *Global Low-Density Polyethylene (LDPE) Markets, 2015-2030*. 2020 <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/02/24/1989144/0/en/Global-Low-Density-Polyethylene-LDPE-Markets-2015-2030.html>
25. IHS Markit. *Polyethylene Resins, Low-Density (LDPE)-Chemical Economics Handbook*. 2021 <https://ihsmarkit.com/products/low-density-polyethylene-chemical-economics-handbook.html>
26. Report Linker. *Low-Density Polyethylene Global Market Report 2021: COVID 19 Impact and Recovery to 2030*. 2021 <https://www.reportlinker.com/p06072031/Low-Density-Polyethylene-Global-Market-Report-COVID-19-Impact-and-Recovery-to.html>
27. Ministerio de Acienda. Presidencia ed la Nación. *Informes de Cadena de Valor Petroquímica-Plástica*. 2019
28. S and P Global Platts. *H2 Outlook: Latin American polyethylene under pressure from international markets*. 2019 <https://www.spglobal.com/platts/en/market-insights/latest-news/petrochemicals/071219-h2-outlook-latin-american-polyethylene-under-pressure-from-international-markets>
29. 6Wresearch. *Latin America Polyethylene Market (2019-2025)*. 2021 <https://www.6wresearch.com/industry-report/latin-america-polyethylene-market-2019-2025>
30. YPF y Dow ponen en revisión estratégica el mayor desarrollo de gas en Vaca Muerta. 2017 <https://econojournal.com.ar/2017/08/ypf-y-dow-ponen-en-revision-estrategica-el-mayor-desarrollo-de-gas-en-vaca-muerta/>
31. *gPROMS PROCESS Process modelling and optimization for the digital world*. 2022 <https://www.psenterprise.com/products/gproms/process>

32. Azmi, A. y N. Aziz, *Low density polyethylene tubular reactor modeling: Overview of the Model developments and future directions*. Int. J. Appl. Eng. Res. 2016, 11 (19): 9906-9913.
33. Kiparissides, C., A. Krallis, D. Meimaroglou, P. Pladis, y A. Baltsas, *From Molecular to Plant-Scale Modeling of Polymerization Processes: A Digital High-Pressure Low-Density Polyethylene Production Paradigm*. Chem. Eng. Technol. 2010, 33 (11): 1754-1766.
34. Kiparissides, C., *Challenges in particulate polymerization reactor modeling and optimization: A population balance perspective*. J. Process Control. 2006, 16 (3): 205-224.
35. Meimaroglou, D. y C. Kiparissides, *A novel stochastic approach for the prediction of the exact topological characteristics and rheological properties of highly-branched polymer chains*. Macromolecules. 2010, 43 (13): 5820-5832.
36. Bamford, C. y H. Tompa, *On the calculation of molecular weight distributions from kinetic schemes*. J. Polym. Sci. 1953, 10 (3): 345-350.
37. Tobita, H. y K. Ito, *On the calculation of molecular weight distribution from the moments using laguerre polynomials*. Polym. React. Eng. 1993, 1 (3): 407-425.
38. Soares, J.B.P. y A.E. Hamielec, *Bivariate chain length and long chain branching distribution for copolymerization of olefins and polyolefin chains containing terminal double-bonds*. Macromol. Theory Simul. 1996, 5 (3): 547-572.
39. Baltsas, A., D.S. Achilias, y C. Kiparissides, *A theoretical investigation of the production of branched copolymers in continuous stirred tank reactors*. Macromol. Theory Simul. 1996, 5 (3): 477-497.
40. Mastan, E. y S. Zhu, *Method of moments: a versatile tool for deterministic modeling of polymerization kinetics*. Eur. Polym. J. 2015, 68 139-160.
41. Chen, C., J. Vermeychuk, J. Howell, y P. Ehrlich, *Computer model for tubular high-pressure polyethylene reactors*. AIChE J. 1976, 22 (3): 463-471.
42. Ray, W.H. y R. Laurence, *Polymerization reactor engineering in chemical reactor theory, Amundson', NR and Lapidus, Esd*. Chemical Reactor Theory. 1977, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 532-582.
43. Keramopoulos, A. y C. Kiparissides, *Development of a comprehensive model for diffusion-controlled free-radical copolymerization reactions*. Macromolecules. 2002, 35 (10): 4155-4166.
44. Kiparissides, C., A. Baltsas, S. Papadopoulos, J.P. Congalidis, J.R. Richards, M.B. Kelly, y Y. Ye, *Mathematical modeling of free-radical ethylene copolymerization in high-pressure tubular reactors*. Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44 (8): 2592-2605.
45. Pladis, P. y C. Kiparissides, *A comprehensive model for the calculation of molecular weight-long-chain branching distribution in free-radical polymerizations*. Chem. Eng. Sci. 1998, 53 (18): 3315-3333.
46. Wells, G.J. y W. Harmon Ray, *Prediction of polymer properties in LDPE reactors*. Macromol. Mater. Eng. 2005, 290 (4): 319-346.
47. Iedema, P.D., M. Wulkow, y H.C.J. Hoefsloot, *Modeling Molecular Weight and Degree of Branching Distribution of Low-Density Polyethylene*. Macromolecules. 2000, 33 (19): 7173-7184.
48. Iedema, P.D. y H.C. Hoefsloot, *Synthesis of branched polymer architectures from molecular weight and branching distributions for radical polymerisation with*

- long-chain branching, accounting for topology-controlled random scission. Macromol. Theory Simul.* 2001, 10 (9): 855-869.
49. Kim, D.M., M. Busch, H.C. Hoefsloot, y P.D. Iedema, *Molecular weight distribution modeling in low-density polyethylene polymerization; impact of scission mechanisms in the case of CSTR.* Chem. Eng. Sci. 2004, 59 (3): 699-718.
 50. Kim, D.M. y P.D. Iedema, *Molecular weight distribution in low-density polyethylene polymerization; impact of scission mechanisms in the case of a tubular reactor.* Chem. Eng. Sci. 2004, 59 (10): 2039-2052.
 51. Kim, D.M. y P.D. Iedema, *Modeling of branching density and branching distribution in low-density polyethylene polymerization.* Chem. Eng. Sci. 2008, 63 (8): 2035-2046.
 52. Yaghini, N. y P.D. Iedema, *Molecular weight/branching distribution modeling of low-density-polyethylene accounting for topological scission and combination termination in continuous stirred tank reactor.* Chem. Eng. Sci. 2014, 116 144-160.
 53. Krallis, A. y C. Kiparissides, *Mathematical modeling of the bivariate molecular weight-Long chain branching distribution of highly branched polymers. A population balance approach.* Chem. Eng. Sci. 2007, 62 (18-20 SPEC. ISS.): 5304-5311.
 54. Kumar, S. y D. Ramkrishna, *On the solution of population balance equations by discretization—I. A fixed pivot technique.* Chem. Eng. Sci. 1996, 51 (8): 1311-1332.
 55. Pladis, P., A. Baltas, D. Meimaroglou, y C. Kiparissides, *A dynamic simulator for slurry-phase catalytic olefin copolymerization in a series of CSTRs: prediction of distributed molecular and rheological properties.* Macromol. React. Eng. 2018, 12 (4): 1800017.
 56. Soares, J.B. y A.E. Hamielec, *The chemical composition component of the distribution of chain length and long chain branching for copolymerization of olefins and polyolefin chains containing terminal double-bonds.* Macromol. Theory Simul. 1997, 6 (3): 591-596.
 57. Gillespie, D.T., *Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions.* J. Phys. Chem. 1977, 81 (25): 2340-2361.
 58. Lu, J., H. Zhang, y Y. Yang, *Monte Carlo simulation of kinetics and chain-length distribution in radical polymerization.* Macromol. Theory Simul. 1993, 2 (5): 747-760.
 59. Romiszowski, P. y A. Kolinski, *Monte Carlo simulation of radiation-induced solid state polymerization.* Polym. J. 1982, 23 (8): 1226-1229.
 60. Romantsova, I., O. Pavlova, S. Kireyeva, y Y.M. Sivergin, *Topological structure of branched polymers at the pregel stage of radical polymerization. Computer experiment.* Polym. Sci. (USSR) 1988, 30 (12): 2682-2690.
 61. Tobita, H., *Molecular weight distribution in free radical polymerization with long-chain branching.* J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1993, 31 (10): 1363-1371.
 62. Tobita, H. y K. Hatanaka, *Long-chain branching in free-radical polymerization due to chain transfer to polymer.* J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1995, 33 (5): 841-853.
 63. Meimaroglou, D., A. Krallis, V. Saliakas, y C. Kiparissides, *Prediction of the bivariate molecular weight-long chain branching distribution in highly branched*

- polymerization systems using Monte Carlo and sectional grid methods.* Macromolecules. 2007, 40 (6): 2224-2234.
64. Meimaroglou, D., P. Pladis, A. Baltsas, y C. Kiparissides, *Prediction of the molecular and polymer solution properties of LDPE in a high-pressure tubular reactor using a novel Monte Carlo approach.* Chem. Eng. Sci. 2011, 66 (8): 1685-1696.
 65. Taheri, A.R., M. Najafi, y S. Motahari, *Prediction of branch on branch and topological characteristics of low-density polyethylene polymerization by a novel stochastic approach.* Polym. Adv. Technol. 2020, 31 (5): 1067-1076.
 66. Taheri, A.R., M. Najafi, y S. Motahari, *A new monte carlo simulation of low-density-polyethylene polymerization for prediction of its microstructure as a result of various process conditions.* J. Macromol. Sci. 2020, 59 (7): 457-478.
 67. Neuhaus, E., T. Herrmann, I. Vittorias, D. Lilge, G. Mannebach, A. Gonioukh, y M. Busch, *Modeling the polymeric microstructure of LDPE in tubular and autoclave reactors with a coupled deterministic and stochastic simulation approach.* Macromol. Theory Simul. 2014, 23 (7): 415-428.
 68. Eckes, D. y M. Busch, *Coupled deterministic and stochastic modeling of an industrial multi-zone LDPE autoclave reactor.* Macromol. Symp. 2016, 360 (1): 23-31.
 69. Brandolin, A., M.H. Lacunza, P.E. Ugrin, y N.J. Capiati, *High pressure polymerization of ethylene. An improved mathematical model for industrial tubular reactors.* Polym. React. Eng. 1996, 4(4) 193-241.
 70. Asteasuain, M., S. Pereda, M.H. Lacunza, P.E. Ugrin, y A. Brandolin, *Industrial high pressure ethylene polymerization initiated by peroxide mixtures: A reduced mathematical model for parameter adjustment.* Polym. Eng. Sci. 2001, 41 (5): 711-726.
 71. Brandolin, A., E. Valles, y J. Farber, *High pressure tubular reactors for ethylene polymerization optimization aspects.* Polym. Eng. Sci. 1991, 31 (5): 381-390.
 72. Asteasuain, M., P.E. Ugrin, M.H. Lacunza, y A. Brandolin, *Effect of multiple feedings in the operation of a high-pressure polymerization reactor for ethylene polymerization.* Polym. React. Eng. 2001, 9 (3): 163-182.
 73. Lacunza, M.H., P.E. Ugrin, y A. Brandolin, *High pressure polymerization of ethylene in tubular reactors. Parametric study to obtain maximum productivity.* Lat. Am. Appl. Res. 1998, 28 (1-2): 101-106.
 74. Asteasuain, M. 2003. Modelado de procesos de polimerización y procesos pos-reactor. Aplicación de nuevas técnicas para la predicción de distribuciones de pesos moleculares con verificación experimental". Tesis doctoral en ingeniería química. Universidad Nacional del Sur.
 75. Asteasuain, M., C. Sarmoria, y A. Brandolin, *Recovery of molecular weight distributions from transformed domains. Part I. Application of pgf to mass balances describing reactions involving free radicals.* Polym. J. 2002, 43 (8): 2513-2527.
 76. Brandolin, A. y M. Asteasuain, *Mathematical modeling of bivariate distributions of polymer properties using 2D probability generating functions. Part II: transformation of population mass balances of polymer processes.* Macromol. Theory Simul. 2013, 22 (5): 273-308.

77. Asteasuain, M., A. Brandolin, y C. Sarmoria, *Recovery of molecular weight distributions from transformed domains. Part II. Application of numerical inversion methods*. Polym. J. 2002, 43 (8): 2529-2541.
78. Brandolin, A., M. Asteasuain, C. Sarmoria, A. López-Rodríguez, K.S. Whiteley, y B. Fernández Del Amo, *Numerical inversion techniques in the recovery of molecular weight distribution expressed in different transformed domains. Experimental validation*. Polym. Eng. Sci. 2001, 41 (7): 1156-1170.
79. Asteasuain, M. y A. Brandolin, *Mathematical modeling of bivariate polymer property distributions using 2D probability generating functions, 1 - Numerical inversion methods*. Macromol. Theory Simul. 2010, 19 (6): 342-359.
80. Brandolin, A., A.A. Balbuena, y M. Asteasuain, *Improved numerical inversion methods for the recovery of bivariate distributions of polymer properties from 2D probability generating function domains*. Comput. Chem. Eng. 2016, 94 272-286.
81. Asteasuain, M., C. Sarmoria, y A. Brandolin, *Peroxide modification of polyethylene. Prediction of molecular weight distributions by probability generating functions*. Polym. J. 2002, 43 (8): 2363-2373.
82. Asteasuain, M. y A. Brandolin, *Optimal Operation of Ethylene Polymerization Reactors for Tailored Molecular Weight Distribution*. J. Appl. Polym. Sci. 2007, 105 (5): 2621-2630.
83. Asteasuain, M. y A. Brandolin, *Modeling and optimization of a high-pressure ethylene polymerization reactor using gPROMS*. Comput. Chem. Eng. 2008, 32 (3): 396-408.
84. Asteasuain, M. y A. Brandolin, *High-pressure polymerization of ethylene in tubular reactors: a rigorous dynamic model able to predict the full molecular weight distribution*. Macromol. React. Eng. 2009, 3 398-411.
85. Bansal, V., J.D. Perkins, y E.N. Pistikopoulos, *A case study in simultaneous design and control using rigorous, mixed-integer dynamic optimization models*. Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41 (4): 760-778.
86. Benedict, M., G.B. Webb, y L.C. Rubin, *An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures II. Mixtures of Methane, Ethane, Propane, and n-Butane*. J. Chem. Phys. 1942, 10 (12): 747-758.
87. Chen, C., J. Vermeychuk, J. Howell, y P. Ehrlich, *Computer model for tubular high-pressure polyethylene reactors*. AIChE J. 1976, 22 (3): 463-471.
88. Gianoglio Pantano, I.A., M. Asteasuain, C. Sarmoria, y A. Brandolin, *Graft copolymers for blend compatibilization: Mathematical modeling of the grafting process*. Macromol. React. Eng. 2012, 6 (9-10): 406-418.
89. Fortunatti, C., C. Sarmoria, A. Brandolin, y M. Asteasuain, *Theoretical analysis of nitroxide-mediated copolymerization of styrene and α -methyl-styrene under different operating policies and reactor designs*. Macromol. React. Eng. 2014, 8 (4): 260-281.
90. Fortunatti, C., C. Sarmoria, A. Brandolin, y M. Asteasuain, *Modeling of RAFT polymerization using probability generating functions. Detailed prediction of full molecular weight distributions and sensitivity analysis*. Macromol. React. Eng. 2014, 8 (12): 781-795.
91. Fortunatti, C., C. Sarmoria, A. Brandolin, y M. Asteasuain, *Modeling of the bivariate molecular weight distribution-copolymer composition distribution in*

- RAFT copolymerization using probability generating functions*. Comput. Mater. Sci. 2017, 136 280-296.
92. Dietrich, M.L., C. Sarmoria, A. Brandolin, y M. Asteasuain, *LDPE Production in Tubular Reactors: Comprehensive Model for the Prediction of the Joint Molecular Weight-Short (Long) Chain Branching Distributions*. Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 58 (11): 4412-4424.
 93. Zimm, B.H. y W.H. Stockmayer, *The dimensions of chain molecules containing branches and rings*. J. Chem. Phys. 1949, 17 (12): 1301-1314.
 94. Zhou, Z. y D. Yan, *Mean-square radius of gyration of polymer chains*. Macromol. Theory Simul. 1997, 6 (3): 597-611.
 95. Iedema, P. y H. C. J. Hoefsloot, *A conditional Monte Carlo method to predict branched architectures from molecular weight and degree of branching distribution of polyethylene for single and mixed systems with a constrained geometry metallocene catalyst in continuous reactors*. Polym. J. 2004, 45 (17): 6071-6082.
 96. Yaghini, N. y P.D. Iedema, *Branching determination from radius of gyration contraction factor in radical polymerization*. Polym. 2015, 59 166-179.
 97. Miltz, J. y A. Ram, *Molecular-weight distribution and long-chain branching of low-density polyethylene*. Polym. Eng. Sci. 1971, 12 (11): 685-696.
 98. Hutchinson, R.A., *Modeling of chain length and long-chain branching distributions in free-radical polymerization*. Macromol. Theory Simul. 2001, 10 (3): 144-157.
 99. Tobita, H., *Molecular weight distribution in random branching of polymer chains*. Macromol. Theory Simul. 1996, 5 (1): 129-144.
 100. Axelson, D.E. y W.C. Knapp, *Size exclusion chromatography and low-angle laser light scattering. Application to the study of long chain-branched polyethylene*. J. Appl. Polym. Sci. 1980, 25 (1): 119-123.
 101. Pladis, P., D. Meimaroglou, y C. Kiparissides, *Prediction of the viscoelastic behavior of low-density polyethylene produced in high-pressure tubular reactors*. Macromol. React. Eng. 2015, 9 (3): 271-284.
 102. Beer, F., G. Capaccio, y L.J. Rose, *High molecular weight tail and long-chain branching in low-density polyethylenes*. J. Appl. Polym. Sci. 2001, 80 (14): 2815-2822.
 103. Shenoy, A., S. Chattopadhyay, y V. Nadkarni, *From melt flow index to rheogram*. Rheol. Acta. 1983, 22 (1): 90-101.
 104. Barnes, H.A., *A handbook of elementary rheology* Vol. 1. 2000. University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics Aberystwyth.
 105. Rodrigue, D. *The generalized power-law: a new viscosity model*. in *AIP Conference Proceedings*. 2008.1027. American Institute of Physics.
 106. Yasuda, K. 1979. Investigation of the analogies between viscometric and linear viscoelastic properties of polystyrene fluids. PhD Thesis. Massachusetts Institute of Technology.
 107. Yasuda, K., R. Armstrong, y R. Cohen, *Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes*. Rheol. Acta. 1981, 20 (2): 163-178.
 108. Cross, M., *Relation between viscoelasticity and shear-thinning behaviour in liquids*. Rheol. Acta. 1979, 18 (5): 609-614.

109. Combs, R.L., D.F. Slonaker, y H.W. Coover, *Effects of molecular weight distribution and branching on rheological properties of polyolefin melts*. J. Appl. Polym. Sci. 1969, 13 (3): 519-534.
110. Wood-Adams, P.M., J.M. Dealy, A.W. Degroot, y O.D. Redwine, *Effect of molecular structure on the linear viscoelastic behavior of polyethylene*. Macromolecules. 2000, 33 (20): 7489-7499.
111. Bersted, B., *An empirical model relating the molecular weight distribution of high-density polyethylene to the shear dependence of the steady shear melt viscosity*. J. Appl. Polym. Sci. 1975, 19 (8): 2167-2177.
112. Pedersen, S. y A. Ram, *Prediction of rheological properties of well-characterized branched polyethylenes from the distribution of molecular weight and long chain branches*. Polym. Eng. Sci. 1978, 18 (13): 990-995.
113. Fox, T.G. y V.R. Allen, *Dependence of the zero shear melt viscosity and the related friction coefficient and critical chain length on measurable characteristics of chain polymers*. J. Chem. Phys. 1964, 41 (2): 344-352.
114. Rouse, P.E., *A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers*. J. Chem. Phys. 1953, 21 (7): 1272-1280.
115. Zimm, B.H., *Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss*. J. Chem. Phys. 1956, 24 (2): 269-278.
116. De Gennes, P.G., *Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles*. J. Chem. Phys. 1971, 55 (2): 572-579.
117. Doi, M. y S.F. Edwards, *Theory of polymer dynamics* 1986.
118. van Ruymbeke, E., C.-Y. Liu, y C. Bailly, *Quantitative tube model predictions for the linear viscoelasticity of linear polymers*. Rheology Reviews 2007. British Society of Rheology 53-134.
119. Shchetnikava, V., J. Slot, y E. van Ruymbeke, *Comparative analysis of different tube models for linear rheology of monodisperse linear entangled polymers*. Polym Adv Technol. 2019, 11 (5): 754.
120. Ferry, J.D., *Viscoelastic properties of polymers* 1980. John Wiley & Sons.
121. Doi, M., *Explanation for the 3.4-power law for viscosity of polymeric liquids on the basis of the tube model*. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 1983, 21 (5): 667-684.
122. Milner, S.T. y T.C.B. McLeish, *Reptation and contour-length fluctuations in melts of linear polymers*. Phys. Rev. Lett. 1998, 81 (3): 725-728.
123. Des Cloizeaux, J., *Relaxation and viscosity anomaly of melts made of long entangled polymers: Time-dependent reptation*. Macromolecules. 1990, 23 (21): 4678-4687.
124. Daoud, M. y P. De Gennes, *Some remarks on the dynamics of polymer melts*. J. Polym. Sci. 1979, 17 (11): 1971-1981.
125. Viovy, J.L., M. Rubinstein, y R.H. Colby, *Constraint release in polymer melts: tube reorganization versus tube dilation*. Macromolecules. 1991, 24 (12): 3587-3596.
126. De Gennes, P.G., *Dynamics of entangled polymer solutions. II. Inclusion of hydrodynamic interactions*. Macromolecules. 1976, 9 (4): 594-598.
127. Tsenoglou, C. *Viscoelasticity of binary homopolymer blends*. in *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. 1987.194. America Chemical Society 1155 16th St, Nw, Washington, DC 20036

128. Des Cloizeaux, J., *Double reptation vs. simple reptation in polymer melts*. EPL. 1988, 5 (5): 437.
129. Graessley, W., *Molecular theories for entangled linear, branched and network polymer systems*. Adv. Polym. Sci. . 1982, 47 67-117.
130. Rubinstein, M., E. Helfand, y D.S. Pearson, *Theory of polydispersity effects of polymer rheology: binary distribution of molecular weights*. Macromolecules. 1987, 20 (4): 822-829.
131. Marrucci, G., *Relaxation by reptation and tube enlargement: A model for polydisperse polymers*. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 1985, 23 (1): 159-177.
132. Ianniruberto, G. y G. Marrucci, *On compatibility of the Cox-Merz rule with the model of Doi and Edwards*. J. Non-Newton. Fluid Mech. 1996, 65 (2-3): 241-246.
133. Tsenoglou, C., *Molecular weight polydispersity effects on the viscoelasticity of entangled linear polymers*. Macromolecules. 1991, 24 (8): 1762-1767.
134. Wasserman, S. y W. Graessley, *Effects of polydispersity on linear viscoelasticity in entangled polymer melts*. 1992, 36 (4): 543-572.
135. Pattamaprom, C., R.G. Larson, y T. Van Dyke, *Quantitative predictions of linear viscoelastic rheological properties of entangled polymers*. Rheol. Acta. 2000, 39 (6): 517-531.
136. Maier, D., A. Eckstein, C. Friedrich, y J. Honerkamp, *Evaluation of models combining rheological data with the molecular weight distribution*. J. Rheol. 1998, 42 (5): 1153-1173.
137. Leonardi, F., J.-C. Majeste, A. Allal, y G. Marin, *Rheological models based on the double reptation mixing rule: the effects of a polydisperse environment*. J. Rheol. 2000, 44 (4): 675-692.
138. Tuminello, W.H., *Molecular weight and molecular weight distribution from dynamic measurements of polymer melts*. Polym. Eng. Sci. . 1986, 26 (19): 1339-1347.
139. Baumgaertel, M., A. Schausberger, y H. Winter, *The relaxation of polymers with linear flexible chains of uniform length*. Rheol. Acta. 1990, 29 (5): 400-408.
140. Benallal, A., G. Marin, J. Montfort, y C. Derail, *Linear viscoelasticity revisited: the relaxation function of monodisperse polymer melts*. Macromolecules. 1993, 26 (26): 7229-7235.
141. Carrot, C. y J. Guillet, *From dynamic moduli to molecular weight distribution: A study of various polydisperse linear polymers*. J. Rheol. 1997, 41 (5): 1203-1220.
142. Mead, D., *Determination of molecular weight distributions of linear flexible polymers from linear viscoelastic material functions*. J. Rheol. 1994, 38 (6): 1797-1827.
143. Marrucci, G. y G. Ianniruberto, *A note added to "Prediction of rheometrical and complex flows of entangled linear polymers using the double-convection-reptation model with chain stretching"*[J. Rheol. 47, 247 (2003)]. J. Rheol. 2003, 47 (1): 267-268.
144. Likhtman, A.E. y R.S. Graham, *Simple constitutive equation for linear polymer melts derived from molecular theory: Rolie-Poly equation*. J. Non-Newton. Fluid Mech. 2003, 114 (1): 1-12.
145. Graham, R.S., A.E. Likhtman, T.C.B. McLeish, y S.T. Milner, *Microscopic theory of linear, entangled polymer chains under rapid deformation including chain stretch and convective constraint release*. J. Rheol. 2003, 47 (5): 1171-1200.

146. Milner, S.T. y T.C.B. McLeish, *Parameter-free theory for stress relaxation in star polymer melts*. *Macromolecules*. 1997, 30 (7): 2159-2166.
147. Pattamaprom, C., J. Driscoll, y R. Larson, *Nonlinear viscoelastic predictions of uniaxial-extensional viscosities of entangled polymers*. *Macromol. Symp.* 2000, 158 (1): 1-14.
148. De Gennes, P.G., *Reptation of stars*. *J. Phys.* 1975, 36 (12): 1199-1203.
149. Blackwell, R.J., O.G. Harlen, y T.C. McLeish, *Theoretical linear and nonlinear rheology of symmetric treelike polymer melts*. *Macromolecules*. 2001, 34 (8): 2579-2596.
150. Majesté, J.-C., C. Carrot, y P. Stanesco, *From linear viscoelasticity to the architecture of highly branched polyethylene*. *Rheol. Acta*. 2003, 42 (5): 432-442.
151. McLeish, T. y R. Larson, *Molecular constitutive equations for a class of branched polymers: The pom-pom polymer*. *J. Rheol.* 1998, 42 (1): 81-110.
152. Frischknecht, A.L., S.T. Milner, A. Pryke, R.N. Young, R. Hawkins, y T.C.B. McLeish, *Rheology of three-arm asymmetric star polymer melts*. *Macromolecules*. 2002, 35 (12): 4801-4820.
153. Lee, J.H., L.J. Fetters, y L.A. Archer, *Stress relaxation of branched polymers*. *Macromolecules*. 2005, 38 (26): 10763-10771.
154. Inkson, N.J., T.C.B. McLeish, O.G. Harlen, y D.J. Groves, *Predicting low density polyethylene melt rheology in elongational and shear flows with "pom-pom" constitutive equations*. *J. Rheol.* 1999, 43 (4): 873-896.
155. Bishko, G.B., O.G. Harlen, T.C.B. McLeish, y T.M. Nicholson, *Numerical simulation of the transient flow of branched polymer melts through a planar contraction using the pom-pom model*. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 1999, 82 (2-3): 255-273.
156. Wapperom, P. y R. Keunings, *Numerical simulation of branched polymer melts in transient complex flow using pom-pom models*. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 2001, 97 (2-3): 267-281.
157. Verbeeten, W.M., G.W. Peters, y F.P. Baaijens, *Viscoelastic analysis of complex polymer melt flows using the extended Pom-Pom model*. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 2002, 108 (1-3): 301-326.
158. Snijkers, F., R. Pasquino, P.D. Olmsted, y D. Vlassopoulos, *Perspectives on the viscoelasticity and flow behavior of entangled linear and branched polymers*. *J. Condens. Matter Phys.* 2015, 27 (47): 473002.
159. Park, S.J. y R.G. Larson, *Modeling the linear viscoelastic properties of metallocene-catalyzed high density polyethylenes with long-chain branching*. *J. Rheol.* 2005, 49 (2): 523-536.
160. Das, C., N.J. Inkson, D.J. Read, M.A. Kelmanson, y T.C.B. McLeish, *Computational linear rheology of general branch-on-branch polymers*. *J. Rheol.* 2006, 50 (2): 207-234.
161. Wang, Z., X. Chen, y R.G. Larson, *Comparing tube models for predicting the linear rheology of branched polymer melts*. *J. Rheol.* 2010, 54 (2): 223-260.
162. Van Ruymbeke, E., V. Stéphenne, D. Daoust, P. Godard, R. Keunings, y C. Bailly, *A sensitive method to detect very low levels of long chain branching from the molar mass distribution and linear viscoelastic response*. *J. Rheol.* 2005, 49 (6): 1503-1520.
163. Des Cloizeaux, J., *Relaxation of entangled and partially entangled polymers in melts: time-dependent reptation*. *Macromolecules*. 1992, 25 (2): 835-841.

164. Van Ruymbeke, E., R. Keunings, V. Stéphenne, A. Hagenars, y C. Bailly, *Evaluation of reptation models for predicting the linear viscoelastic properties of entangled linear polymers*. *Macromolecules*. 2002, 35 (7): 2689-2699.
165. Schwarzl, F., *Numerical calculation of stress relaxation modulus from dynamic data for linear viscoelastic materials*. *Rheol. Acta*. 1975, 14 (7): 581-590.
166. Cox, W.P. y E.H. Merz, *Correlation of dynamic and steady flow viscosities*. *J. Polym. Sci.* 1958, 28 (118): 619-622.
167. Thimm, W., C. Friedrich, M. Marth, y J. Honerkamp, *On the Rouse spectrum and the determination of the molecular weight distribution from rheological data*. *J. Rheol.* 2000, 44 (2): 429-438.
168. Vega, J.F., A. Santamaria, A. Munoz-Escalona, y P. Lafuente, *Small-amplitude oscillatory shear flow measurements as a tool to detect very low amounts of long chain branching in polyethylenes*. *Macromolecules*. 1998, 31 (11): 3639-3647.
169. Wood-Adams, P. y S. Costeux, *Thermorheological behavior of polyethylene: effects of microstructure and long chain branching*. *Macromolecules*. 2001, 34 (18): 6281-6290.
170. Gabriel, C. y H. Münstedt, *Influence of long-chain branches in polyethylenes on linear viscoelastic flow properties in shear*. *Rheol. Acta*. 2002, 41 (3): 232-244.
171. Van Ruymbeke, E., R. Keunings, y C. Bailly, *Determination of the molecular weight distribution of entangled linear polymers from linear viscoelasticity data*. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 2002, 105 (2-3): 153-175.
172. Shenoy, A.V. y D.R. Saini, *Melt flow index: more than just a quality control rheological parameter. Part I*. *Adv. Polym. Technol.* 1986, 6 (1): 1-58.
173. Azmi, A. y N. Aziz, *Simulation studies of low-density polyethylene production in a tubular reactor*. *Procedia Eng.* 2016, 148 1170-1176.
174. *Standard Test Method for Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. ASTM Standard Method D 1238-00, 2000*. ASTM Subcommittee D20.30.
175. Smith, D., *The correlation of melt Index and extrusion coating resin performance*. *T.A.P.P.I.* 1977, 60 (5): 131-133.
176. Pilati, F., A. Munari, y P. Manaresi, *Randomly branched poly (butyleneterephthalate): correlation between melt-flow index and branching parameters*. *J. Mater. Chem.* 1982, 7 (5): 661-673.
177. Bremner, T., A. Rudin, y D. Cook, *Melt flow index values and molecular weight distributions of commercial thermoplastics*. *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, 41 (7-8): 1617-1627.
178. Drexler, L.H., *A rheological study of the low molecular weight butyl polymer*. *J. Appl. Polym. Sci.* 1970, 14 (7): 1857-1869.
179. Yan, D., W.-J. Wang, y S. Zhu, *Effect of long chain branching on rheological properties of metallocene polyethylene*. *Polym. Eng. Sci.* 1999, 40 (7): 1737-1744.
180. Hatzikiriakos, S.G., *Long chain branching and polydispersity effects on the rheological properties of polyethylenes*. *Polym. Eng. Sci.* 2000, 40 (11): 2279-2287.
181. Rodríguez-Hernández, M.T., J. Angulo-Sánchez, y A. Pérez-Chantaco, *Determination of the molecular characteristics of commercial polyethylenes with different architectures and the relation with the melt flow index*. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 104 (3): 1572-1578.

182. Dark, W.A., *Determination of Polyethylene Melt Index from GPC Data*, in *Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials III*. 2020. CRC Press. p. 281-289.
183. Rokudai, M. y T. Okada, *Characterization of low-density polyethylenes and relationships among melt index, density and molecular structural parameters*. J. Sor. Rheol. 1980, 8 154-160.
184. Azmi, A., S.A. Sata, F.S. Rohman, y N. Aziz. *Melt flow index of low-density polyethylene determination based on molecular weight and branching properties*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2019.1349. IOP Publishing.
185. Rohlfing, D. y J. Janzen. *What's happening in the melt-flow plastometer: the role of elongational viscosity*. in *Technical papers of the annual technical conference-society of plastics engineers incorporated*. 1997.1. Society of plastics engineers inc.
186. Cogswell, F.N., *Converging flow of polymer melts in extrusion dies*. Polym. Eng. Sci. 1972, 12 (1): 64-73.
187. Osswald, T. y N. Rudolph, *Polymer rheology*, ed. M. J Carl Hanser. 2015.
188. Trouton, F.T. *On the coefficient of viscous traction and its relation to that of viscosity*. in *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical Physical Character*. 1906.77.
189. Laun, H.M. y H. Münstedt, *Elongational behaviour of a low density polyethylene melt*. Rheol. Acta. 1978, 17 (4): 415-425.
190. Seavey, K.C., Y. Liu, N.P. Khare, T. Bremner, y C.-C. Chen, *Quantifying relationships among the molecular weight distribution, non-newtonian shear viscosity, and melt index for linear polymers*. Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42 (21): 5354-5362.
191. Dealy, J. y D. Plazek, *Time-temperature superposition-a users guide*. Rheol. Bull. 2009, 78 16-31.
192. Wales, J.L.S., *The application of flow birefringence to rheological studies of polymer melts*1976. Springer.
193. Mendelson, R.A., W.A. Bowles, y F.L. Finger, *Effect of molecular structure on polyethylene melt rheology. I. Low-shear behavior*. J. Polym. Sci. A-2: Polym. Phys. 1970, 8 (1): 105-126.
194. Den Doelder, J., *Viscosity and compliance from molar mass distributions using double reptation models*. Rheol. Acta. 2006, 46 (2): 195-210.
195. Iedema, P.D. y H.C.J. Hoefsloot, *The influence of branching architecture on scission in modeling free-radical polymerization with long chain branching and scission*. Chimia. 2001, 55 (3): 256-258.