



Modelado matemático del proceso de polimerización en masa de metacrilato de metilo utilizando iniciadores multifuncionales cíclicos

Autor: Pablo Ruiz Ruiz
Directores: Dra. Diana A. Estenoz y Dr. Emilio Berkenwald



Junio 2017
ITBA
Buenos Aires, Argentina

Tabla de Contenidos

1. Introducción teórica del material	9
1.1. Clasificación de los polímeros	9
1.1.1. Clasificación según su origen.....	9
1.1.2. Clasificación según su mecanismo de reacción – Familias	10
1.1.3. Clasificación según su comportamiento frente a la temperatura	11
2. Polimetilmetacrilato, PMMA.....	13
2.1. Introducción histórica	13
2.2. Síntesis	14
2.3. Proceso de polimerización	15
2.3.1. Polimerización por radicales libres.....	16
2.4. Medio de polimerización.....	20
2.5. Cinética de la reacción	22
2.6. Propiedades del PMMA	23
2.7. Aplicaciones del PMMA	24
2.7.1. Modificación de las propiedades	25
2.8. Consumo de PMMA	25
4. Objetivos de la tesis.....	27
5. Datos empíricos	29
5.1. Proveedor de los datos	29
5.2. Materiales y métodos	31
5.3. Reacciones y condiciones	32
5.4. Resultados y discusión	33
5.4.1. Etapa de iniciación	33
5.4.2. Comparación	39
5.4.3. Resultado de la constante de descomposición	39
5.4.4. Polimerización de MMA	40
6. Modelado matemático	49
6.1. Ecuaciones del sistema de reacción – DEKTP	49
6.1.1. Suposiciones establecidas para el modelo	50
6.1.2. Consideraciones del modelo	51
6.2. Modelo homogéneo – DEKTP	52
6.3. Ajuste y validación del modelo – DEKTP	53
6.4. Resultados de la simulación – DEKTP.....	54
6.5. Ecuaciones del sistema de reacción – PDP	58
6.6. Resultados del modelo – PDP	59
7. Aportación al modelo	63
Anexo A	67
A.1. Módulo Básico	67
A.2. Módulo de distribuciones.....	72
Anexo B	77
B.1. Módulo Básico.....	77
B.2. Módulo de distribuciones.....	82
Referencias	87
Bibliografía.....	88

Anexo C	90
Anexo D	131

Índice de Tablas

Tabla 1. Comparación entre los métodos de polimerización	21
Tabla 2. Propiedades del PMMA	23
Tabla 3. Condiciones de reacción para la descomposición de los iniciadores.....	32
Tabla 4. Condiciones de reacción para la polimerización.....	32
Tabla 5. Datos experimentales descomposición del DEKTP en MMA puro	33
Tabla 6. Constante de descomposición del DEKTP a distintas temperaturas	34
Tabla 7. Cálculo de los valores para Arrhenius – DEKTP	35
Tabla 8. Datos experimentales descomposición del PDP.....	36
Tabla 9. Constante de descomposición del PDP a distintas temperaturas	37
Tabla 10. Cálculo de los valores para Arrhenius – PDP	37
Tabla 11. Datos experimentales polimerización con DEKTP como iniciador.....	40
Tabla 12. Datos experimentales de pesos moleculares con DEKTP como iniciador.....	42
Tabla 13. Datos experimentales polimerización con PDP como iniciador	44
Tabla 14. Datos experimentales de pesos moleculares con PDP como iniciador	46
Tabla 16. Nomenclatura utilizada en el modelo cinético	49
Tabla 17. Modelo cinético – DEKTP	50
Tabla 18. Parámetros cinéticos – Polimerización MMA con DEKTP rango 110 – 130 °C	53
Tabla 19. Valores de la Constante de Transferencia usados en el ajuste.....	57
Tabla 20. Ajuste de la expresión de Arrhenius para la Constante de Transferencia	57
Tabla 21. Fórmulas de iniciación – PDP.....	58
Tabla 22. Nomenclatura utilizada en el modelo cinético – PDP	58

Índice de Figuras

Figura 1. Clasificación de los polímeros según el origen	9
Figura 2. Familias de polímeros.....	10
Figura 3. Clasificación de los plásticos según su comportamiento frente a la temperatura	11
Figura 4. Unidad repetitiva del PMMA.....	13
Figura 5. Ruta de síntesis industrial del PMMA.....	14
Figura 6. Mecanismos de polimerización.....	15
Figura 7. Representación esquemática de la poliadicción	15
Figura 8. Descomposición térmica del peróxido de benzoilo.....	17
Figura 9. Descomposición térmica del AIBN.....	17
Figura 10. Esquema etapa de propagación	19
Figura 11. Consumo mundial de PMMA.....	25
Figura 12. Estructura del DEKTP	29
Figura 13. Descomposición del DEKTP	30
Figura 14. Estructura del PDP	30
Figura 15. Descomposición del PDP	30
Figura 16. Evolución de la concentración de DEKTP en el tiempo	34
Figura 17. Representación Arrhenius Kd – DEKTP	35
Figura 18. Evolución de la concentración de PDP en el tiempo	37
Figura 19. Representación Arrhenius Kd – PDP.....	38
Figura 20. Distribución espacial de las moléculas de PDP y DEKTP respectivamente....	39
Figura 21. Evolución de la conversión en el tiempo con DEKTP	41
Figura 22. Evolución con la conversión de los pesos moleculares con la conversión con DEKTP como iniciador	43
Figura 27. Evolución de la conversión en el tiempo con PDP.....	45
Figura 28. Evolución con la conversión de los pesos moleculares con la conversión con PDP como iniciador	47
Figura 29. Evolución de la conversión en el tiempo – Modelo vs Experimental – DEKTP	54
Figura 30. Evolución de la velocidad de polimerización en el tiempo – DEKTP	55
Figura 31. Evolución de la velocidad de polimerización frente a la conversión.....	55
Figura 32. Evolución de la Distribución de Pesos Moleculares con la conversión – DEKTP	56
Figura 33. Representación de Arrhenius para la Constante de Transferencia	57

Figura 34. Evolución de la conversión en el tiempo – Modelo vs Experimental – PDP ..	59
Figura 35. Evolución de la velocidad de polimerización en el tiempo – PDP	60
Figura 36. Evolución de la velocidad de polimerización con la conversión – PDP.....	60
Figura 37. Evolución de la Distribución de Pesos Moleculares con la conversión – PDP	61
Figura 38. Diferentes evoluciones para la relación de los métodos de terminación	63
Figura 39. Conversión frente al tiempo con la nueva propuesta para la terminación – DEKTP	64
Figura 40. Conversión frente al tiempo con la nueva propuesta para la terminación – PDP	65

1. Introducción teórica del material

En el presente capítulo se va a establecer una primera toma de contacto con el material sobre el cual girará la temática de la tesis.

El polimetacrilato de metilo, conocido en la industria como el PMMA, es un material que pertenece a la familia de los polímeros, o materiales poliméricos, los cuales son mayormente conocidos en la vida cotidiana como los plásticos.

Dentro de los polímeros existen diferentes familias, las cuales se desarrollarán brevemente a lo largo del presente capítulo. Dentro de las familias, el PMMA (nos referiremos así de ahora en adelante), forma parte de los conocidos como plásticos de ingeniería.

1.1. Clasificación de los polímeros

A la hora de hacer una clasificación de los polímeros surgen diferentes posibilidades, dependiendo del enfoque que se desee realizar en la clasificación. Es por ello, que un polímero como el PMMA puede compartir familia de materiales con unos materiales en alguna clasificación, pero no coincidir si la clasificación a la que se atiende es otra.

A continuación, se muestran las diferentes posibilidades existentes a la hora de realizar una clasificación de los polímeros.

1.1.1. Clasificación según su origen

Esta clasificación atiende al origen del polímero, pudiendo en cuyo caso hacer una clasificación como se observa en la siguiente figura:

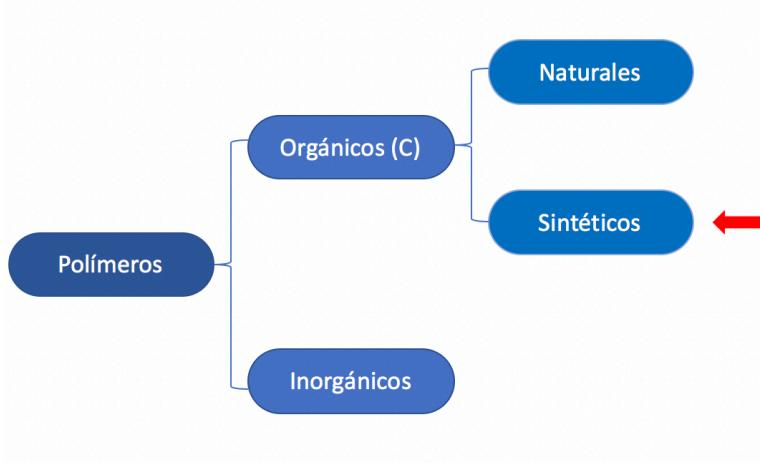


Figura 1. Clasificación de los polímeros según el origen.

En esta clasificación, los polímeros inorgánicos son aquellos que no tienen átomos de carbono (C) en su cadena principal. El grupo más representativo de este tipo de polímeros son las bien conocidas siliconas.

Los polímeros orgánicos en cambio, tienen su cadena principal formada por átomos de carbono. Como se puede observar en la figura, estos polímeros tienen una segunda clasificación, donde podemos dividirlos en naturales y sintéticos.

Los polímeros naturales son polímeros que existen en su forma polimérica en la naturaleza, sin necesidad de intervención del ser humano. Algunos ejemplos muy conocidos son las proteínas, el ADN, el caucho natural, las proteínas...

Los polímeros sintéticos, en cambio, se obtienen industrialmente a partir de sus respectivos monómeros. En el caso particular del caso estudiado en el presente trabajo, el monómero de partida será el metil-metacrilato; el cual se expondrá más detalladamente en el capítulo correspondiente. Así mismo, también se detallará las posibilidades de realizar el proceso de polimerización en la industria.

1.1.2. Clasificación según su mecanismo de reacción – Familias

Atendiendo al mecanismo por el cual se realiza el proceso de polimerización, los polímeros se agrupan en una clasificación más identificativa. Es lo que se conoce como familias de polímeros.

En la siguiente figura se muestran las familias de polímeros, para tener una nueva referencia de qué polímero es el PMMA.

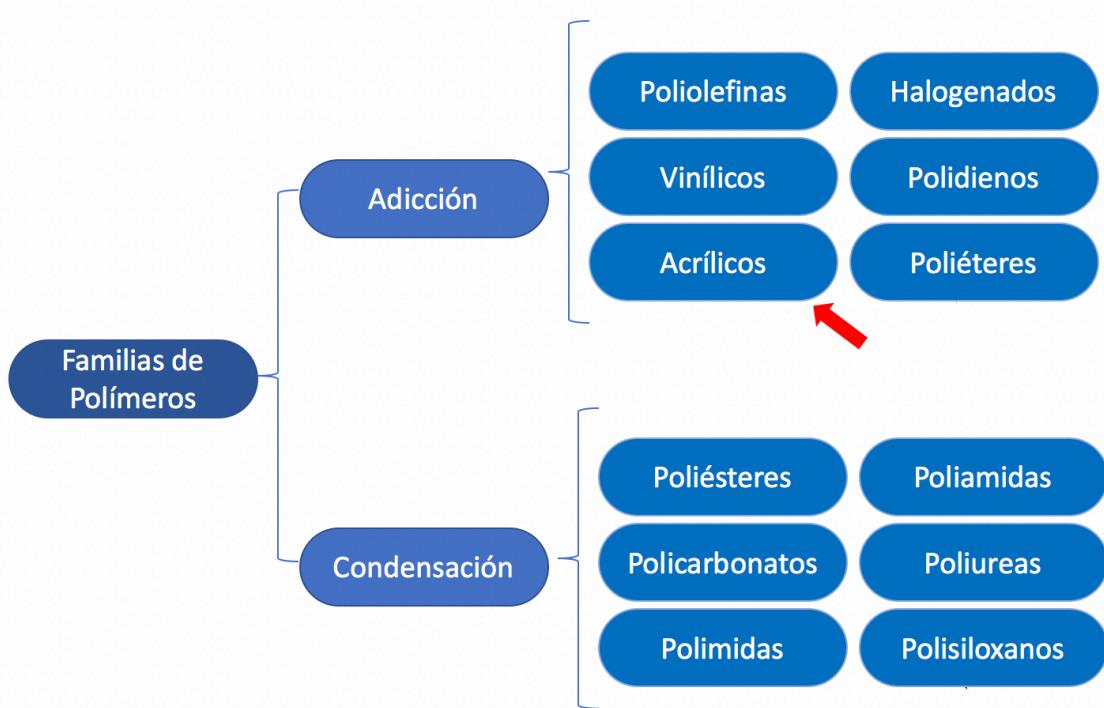


Figura 2. Familias de polímeros

Como se observa en la figura, el PMMA es un polímero que se obtiene a través del mecanismo de poliadicción. Este mecanismo será más detallado en su correspondiente capítulo. Dentro de las familias de polímeros, el PMMA forma parte de los polímeros acrílicos. Estos reciben su nombre debido a que el polímero principal de la familia es el poliácido acrílico, a partir del cual se generan el resto de la familia alterando los sustituyentes en la cadena principal. Los más representativos son el propia PAA, PMMA, PAN (poliacrilonitrilo) y PMA (polimetacrilato).

1.1.3. Clasificación según su comportamiento frente a la temperatura

La siguiente clasificación está muy extendida desde el punto de vista del procesado del polímero. De igual manera que la clasificación anterior (familias) dividían a los polímeros según se comportaban en las primeras etapas de su prestación (es la propia etapa de polymerización), esta clasificación divide a los polímeros ya formados, según su capacidad de fluir o no cuando se sobrepasa determinada temperatura.

En la siguiente figura se muestran la mencionada clasificación, para tener una nueva referencia de qué polímero es el PMMA.

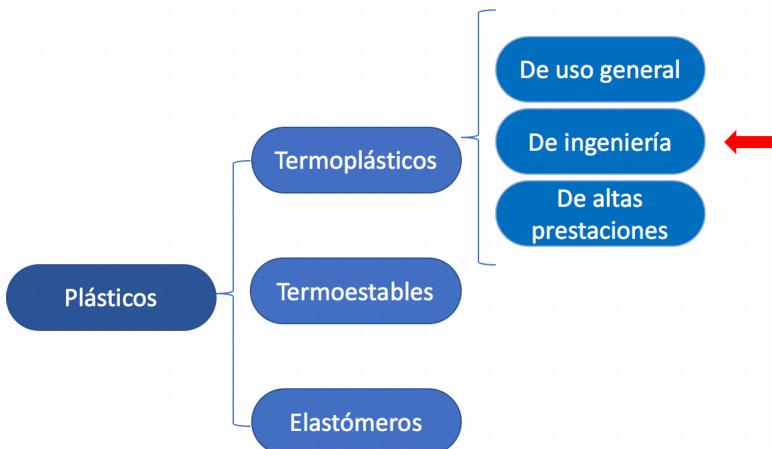


Figura 3. Clasificación de los plásticos según su comportamiento frente a la temperatura

Elastómeros

Los plásticos elastómeros son materiales que muestran un comportamiento altamente elástico (muchas veces se les conoce bajo el término gomas, que es más preciso utilizar cuando dichos polímeros están vulcanizados¹). Reciben una clasificación aparte debido a que, aunque la mayoría de los elastómeros son termoestables, también puedes ser termoplásticos.

Termoestables

Los plásticos termoestables son polímeros que no fluyen cuando son sometidos a altas temperaturas, debido a que estos materiales, sus cadenas forman redes tridimensionales con fuerzas de enlace muy fuertes. Si se somete a los termoestables a elevadas temperaturas, el material degrada en lugar de fluir. Esta estructura les confiere ventajas frente a los termoplásticos, como mayor resistencia a los impactos, permeabilidad a los gases y resistencia a la temperatura; pero su procesado es notablemente más complejo.

Termoplásticos

Los termoplásticos, donde se encuentra el PMMA, son materiales a los que temperaturas altas se vuelven deformable, y se vuelve a endurecer cuando se enfriá lo suficiente hasta llegar a su estado de transición vítrea. Su propiedad distintiva es, por tanto, que después de calentarse y moldearse pueden recalentarse y formar otros objetos.

¹ El proceso de vulcanización es un proceso de calentamiento del caucho crudo en presencia de azufre, el cual induce al entrecruzamiento de las cadenas del polímero con el fin de volverlo más duro y resistente a la intemperie, especialmente al frío.

La mayoría de los termoplásticos son polímeros con PM altos, los cuales están formados de largas cadenas asociadas por medio de fuerzas de Van der Waals débiles, fuertes interacciones dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno y; en algunos de ellos, apilamiento de anillos aromáticos.

Se pueden dividir en tres categorías:

- a. De uso general (o standard): PE, PP, PS, PVC...
 - i. Son los de mayor consumo, pero su temperatura de trabajo está por debajo de los 100°C
 - ii. Las poliolefinas son los más comunes.
- b. De ingeniería: ABS, PC, PET, POM, PA, PMMA...

Dentro de los plásticos de ingeniería se dividen en 6 grupos básicos:

- i. Polícarbonatos
 - ii. Poliésteres (PET, PBT y LCP)
 - iii. Copolímeros Estirénicos (ABS, SAN, SMA)
 - iv. Poliamidas (Nylons)
 - v. Polimetilmétilacto (PMMA)
 - vi. Polioximetileno (POM)
- c. De altas prestaciones o altas temperaturas: Poliimidas, PEEK, PTFE...

2. Polimetilmetacrilato, PMMA

Una vez ubicado el PMMA en todas las clasificaciones de polímeros, es posible definir de manera más precisa el material que se está tratando a lo largo de esta tesis.

El PMMA es un polímero de ingeniería, orgánico sintético, obtenido por poliadicción, perteneciente a la familia de los acrílicos; con propiedades termoplásticas.

2.1. Introducción histórica

Los primeros acrílicos fueron desarrollados a comienzos de 1800, pero el PMMA tal y como lo conocemos hoy no fue polimerizado hasta 1877 de la mano de los químicos alemanes Fittig y Paul.

El ácido metacrílico, precursor del metacrilato de metilo que es el monómero a partir del cual se obtiene el PMMA, fue sintetizado en 1865.

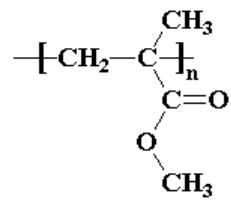


Figura 4. Unidad repetitiva del PMMA

2.2. Síntesis

La Figura 5 resume el proceso industrial de síntesis del PMMA a partir de la síntesis y posterior polimerización del metacrilato de metilo.

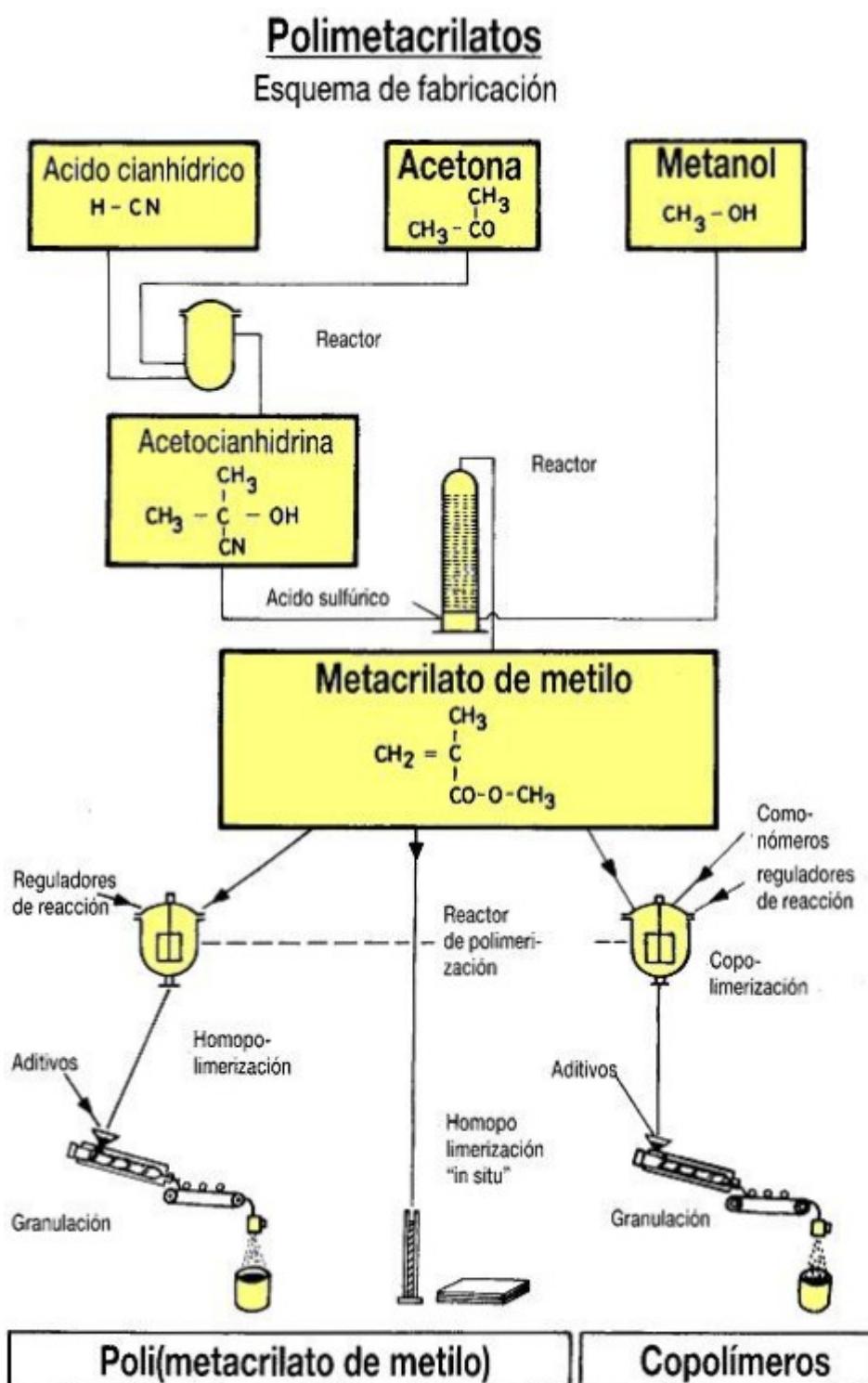


Figura 5. Ruta de síntesis industrial del PMMA

2.3. Proceso de polimerización

El presente párrafo describe en detalle la etapa de interés dentro del punto anterior, la ruta de síntesis.

Una vez se obtiene el monómero, el metacrilato de metilo, se procede a su polimerización hasta la obtención del PMMA en un mecanismo de reacciones de polimerización.



Figura 6. Mecanismos de polimerización.

Existen diferentes mecanismos de polimerización. Recordando el punto 1.1.2. los polímeros pueden reaccionar por policondensación o poliadicción. El mecanismo del poliadicción, mecanismo por el cual reacción a el PMMA, puede a su vez ser de diferentes maneras. En la anterior figura se pueden observar la clasificación de los distintos tipos de procesos de polimerización.

Poliadicción

El proceso de poliadicción es un proceso de polimerización de crecimiento de la cadena, en la cual la reacción tiene lugar en un doble enlace. Al contrario de la policondensación, no se produce la liberación de ningún compuesto durante las reacciones (en la policondensación se producía la liberación de subproductos como consecuencia de la reacción de los grupos terminales de los monómeros). En la siguiente figura se representa una esquematización de la explicación.

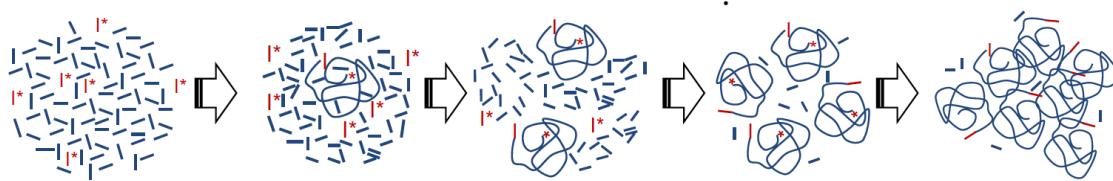


Figura 7. Representación esquemática de la poliadicción

El progreso del sistema durante la polimerización resulta en un decremento del número de monómeros y un aumento simultáneo del número de cadenas como consecuencia de la adición de nuevos monómeros a la cadena. Por tanto, en cualquier paso de la reacción el sistema está comprendido por una mezcla de monómeros y cadenas.

Como se ha explicado, dentro de la poliadicción existen diferentes mecanismos de polimerización. En el caso del PMMA, es interesante el mecanismo radicalario.

2.3.1. Polimerización por radicales libres

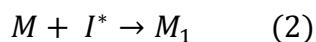
En este proceso de polimerización, la adición sucesiva de los monómeros a la cadena se realiza gracias a la elevada reactividad de los radicales libres presentes en el medio de reacción.

El mecanismo de polimerización por radicales libres está dividido en 3 etapas:

I. Iniciación

Es el primer paso de la polimerización. Consiste en la creación de un centro activo que originará todo el proceso de reacciones.

A su vez, la etapa de iniciación está dividida en dos pasos. El primer paso sería la creación del centro activo a través de la disociación de un iniciador (1), y el segundo paso sería el ataque de dicho centro activo al doble enlace C=C del monómero (2).



La primera etapa de descomposición de descomposición del iniciador puede realizarse de diversas formas, las más comunes son la térmica, química o fotolítica. Lo más general cuando se utiliza un iniciador como fuente de radicales libres es utilizar una sustancia que sea estable en condiciones ambientales (o refrigeradas) y que posea una cierta velocidad de generación de radicales libres a una temperatura no muy elevada.

La disociación térmica homolítica² del iniciador es el método más utilizado para la iniciación de polimerizaciones. Es necesario utilizar un compuesto que tenga una energía de disociación entre los 100 – 170 kJ/kmol, ya que, de lo contrario, la disociación podría resultar demasiado lenta o demasiado rápida. Los enlaces que presentan dicha energía de disociación homolítica son los enlaces O-O, S-S y N-O. Aun así, los peróxidos son los más utilizados ampliamente.

En el caso particular de algunos monómeros, como es el caso del MMA, pueden producir por sí mismos iniciación térmica.

² Homólisis es el proceso por el cual tras la ruptura de un enlace cada átomo retiene un electrón del par que constituía la unión, formando por tanto radicales libres.

Los iniciadores más comunes son:

- Peróxidos

Para el PMMA el más extendido es el peróxido de benzoilo (BP)

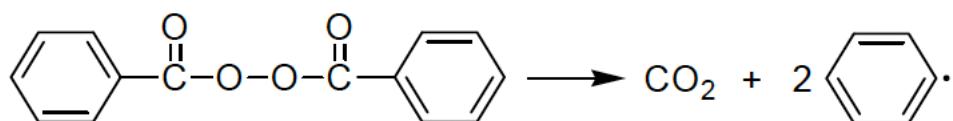


Figura 8. Descomposición térmica del peróxido de benzoilo

- Compuestos Azo

En el caso de los compuestos Azo, la disociación no es debida a la existencia de un enlace débil como en el caso de los peróxidos, sino a la formación de una molécula de nitrógeno, que es muy estable.

Para el PMMA el más extendido es el AIBN (Azobisisobutilonitrilo)

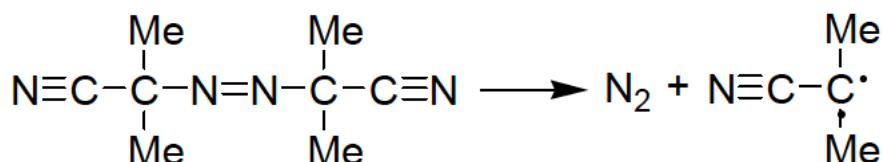


Figura 9. Descomposición térmica del AIBN

- Sistemas Redox

Consiste en reacciones de oxidación-reducción que producen radicales libres que pueden ser utilizados como iniciadores de polimerización. En estos procesos intervienen dos especies químicas: el iniciador, que actuará como proveedor de los radicales libres; y el promotor o activador. El iniciador actúa como oxidante y se reduce, mientras que el activador es reductor y se oxida, transfiriendo un electrón al iniciador (a veces se forma, en su lugar, un complejo oxidante-reductor).

Las ventajas de este sistema es que la velocidad de producción de radicales es alta y en un ancho rango de temperaturas (dependiendo del sistema redox).

En algunos sistemas, es el monómero el que actúa como uno de los componentes del sistema redox. Es el caso del PMMA, en el cual el metacrilato de metilo forma un sistema redox con la N,N-dimetilanilina (DMA).

La eficiencia de los iniciadores en su parámetro que se introduce en los modelos cinéticos de las polimerizaciones radicalarias para ajustar más el valor de la velocidad de iniciación a su valor real. Esto resulta porque, no todo el iniciador que se disocia va a atacar el doble enlace de un monómero para activarlo, sino que existe dos posibilidades por las cuales este proceso no se realiza.

La primera se denomina trasferencia de cadena al iniciador (los fenómenos de las transferencias de cadena se tratarán en su respectivo capítulo) en el cual el iniciador disociado termina la cadena polimérica activa enlazando sus dos electrones sobrantes.

La otra posibilidad es que es cualquier reacción secundaria donde los radicales formados en la primera etapa de descomposición del peróxido reaccionan formando especies neutras que no puedan iniciar la polimerización (generalmente la formación de iniciador de nuevo, es decir, el contrario de la reacción de disociación).

Efecto jaula:

Es un fenómeno difusivo en el cual los radicales libres originados pueden recombinarse (1), reaccionar uno con el otro (2), reaccionar con el monómero (3), difundir fuera de la jaula (4) y, fuera de la jaula; los radicales pueden reaccionar con el monómero (o el prepolímero) (5), descomponerse para dar nuevos radicales (6). Estas reacciones son descritas para el caso del peróxido de benzoilo utilizado para el PMMA.



La eficiencia del iniciador decrece como consecuencia de la reacción (2) ya que los productos formados son estables y no inducen a la formación de nuevos radicales libres. Por otro lado, la iniciación de la polimerización ocurre por las reacciones (3) y (5).

Además, la eficiencia también decrece cuando aumenta la viscosidad del medio. Esto es debido a que, si se produce dicho aumento, aumenta el tiempo de permanencia de los radicales dentro de la jaula como impedimento al proceso de difusión hacia fuera de la misma. Dicho esto, se entiende que la eficiencia de los iniciadores decrece con el transcurso de la polimerización, ya que está hace aumenta la viscosidad del medio a medida que se alargan las cadenas poliméricas.

II. Propagación

La propagación es el proceso de crecimiento de la cadena. El radical libre presente en el medio utiliza un electrón del enlace π del monómero (requieren menos energía) para formar un enlace más estable con el átomo de carbono. El otro electrón que queda "suelto" vuelve al segundo átomo de carbono, convirtiendo la molécula completa en otro radical.

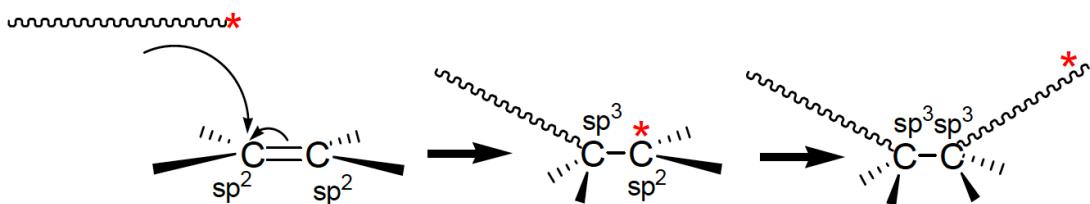


Figura 10. Esquema etapa de propagación

III. Terminación

La terminación es el proceso por el cual las cadenas poliméricas dejan de crecer, eliminando su radical libre y alcanzando una estabilidad.

Existen 2 mecanismos distintos para la terminación:

Combinación: es el resultado de que dos extremos de cadenas poliméricas se combinen para formar una sola cadena más grande. El resultado de este tipo de terminación es un aumento en el peso molecular del polímero final.

Desproporción: es el resultado de que un átomo de hidrógeno del extremo de una cadena es abstraído por otro radical de otra cadena, resultado en dos polímeros, uno con un grupo terminal insaturado y uno con un grupo terminal saturado.

2.4. Medio de polimerización

Toda la cinética de reacción explicada para el caso de polimerizaciones de poliadicción radicalarias se producen dentro de los reactores de polimerización.

Dicha polimerización atendiendo al reactor y metodología utilizada se pueden diferenciar en 4 técnicas, cuya comparación puede apreciarse en la Tabla 1.

Polimerización en Masa

En la polimerización en masa, solo están presentes el monómero y el iniciador, el cual se añade directamente al monómero líquido. En el caso en que la iniciación sea por radiación o térmica, solo el monómero formará el medio. A través de esta técnica se consiguen polímeros de alta pureza, libres de contaminantes.

Esta polimerización es altamente exotérmica presentando dificultades en el control de la temperatura y de la agitación, que rápidamente se vuelve viscoso dificultando la evacuación de calor, por lo que se crean zonas calientes en las que pueden tener lugar la autoaceleración.

Masa sólida y dura. No hace falta purificar.

Polimerización en Solución

Se emplea un disolvente que debe ser capaz de disolver al monómero y al iniciador, formando un sistema homogéneo. Deber ser de bajo punto de ebullición y fácilmente separable del polímero final. En el caso de que este polímero sea insoluble en el disolvente se obtiene un lodo fácilmente separable por filtración. En el caso de ser soluble, se utiliza un no-disolvente para precipitarlo en forma de polvo o fibras.

Gracias a la presencia del disolvente se facilita la transmisión de calor y se reduce la viscosidad del medio, con lo que la temperatura será más homogénea gracias a la más fácil agitación del sistema. Sin embargo, se puede producir transferencia de cadena a las moléculas de este nuevo componente, que se traduce en una reducción del peso molecular del polímero final.

Precisa que los dos monómeros sean solubles en el medio utilizado, sobretodo hidrocarburos de bajo punto de ebullición. El polímero sale en forma de polvo.

Polimerización en Suspensión

Es una polimerización heterogénea donde el monómero y el iniciador son insolubles en el medio dispersante (agua generalmente). La reacción se produce en las burbujas en suspensión (en las cuales están el monómero y el iniciador por ser insolubles en el medio). Controlando la agitación se puede controlar el tamaño de estas burbujas.

Es necesario también añadir agentes tensoactivos, que reducen la tensión superficial del líquido y, por tanto, aumenta su capacidad de desparramarse y humedecer. De esta forma auxilian en la suspensión del polímero evitando la adhesión entre las burbujas y, como consecuencia, la precipitación del polímero sin la formación de las perlas.

Polimerización en Emulsión

Es una polimerización en la que el iniciador es soluble en agua, mientras que el monómero es parcialmente soluble. A través del empleo de emulsionantes se forman micelas de tamaños muy pequeños. La reacción ocurre en esta micela o micro-gota,

consiguiendo un material de tamaño muy fino. La velocidad de reacción y conversión es alta, y resulta sencillo el control de la agitación y a temperatura. Los polímeros obtenidos tienen pesos moleculares grandes, pero son de purificación compleja debido a la gran cantidad de aditivos.

Se utiliza especialmente para materiales (sobretodo resinas) disueltos en medio acuoso.

Estas cuatro técnicas son las más conocidas, pero existen otras técnicas menos extendidas como la polimerización en fase gas y lecho fluidizado. Con esta técnica se consigue un PM elevado sin necesidad de posteriores pasos de purificación.

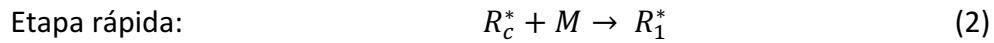
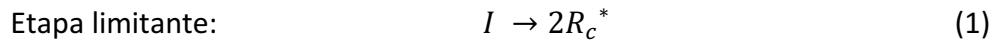
Tabla 1. Comparación entre los métodos de polimerización

Método	Componentes	Ventajas	Inconvenientes	Aplicabilidad
En masa	Monómero Iniciador Reguladores	Altas velocidades de polimerización Alto rendimiento del reactor	Efecto Trommsdorf Monómero residual	Policondensación Poliadicción
En disolución	Monómero Disolvente Iniciador Reguladores	Eficiente para el control de temperatura La disolución polimérica puede ser usada directamente	El disolvente causa reducción en el peso molecular y la velocidad de polimerización Dificultad en la extracción de disolvente	Policondensación Poliadicción
En suspensión	Monómero Iniciador Regulador Agua Agentes de suspensión	Alta eficiencia de control de temperatura Fácil aislamiento del polímero	Flujo inestable Eficiencia moderada	Poliadicción (radicalaria)
En emulsión	Monómero Iniciador Reguladores Surfactantes Agua	Muy alta eficiencia de control de temperatura Alto peso molecular Emulsión acuosa	Baja eficiencia del reactor Difícil aislamiento del polímero Polímero con impurezas	Poliadicción (radicalaria)

2.5. Cinética de la reacción

En el presente apartado se explicarán las reacciones que intervienen en el proceso de polimerización radicalaria del PMMA.

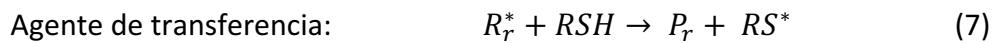
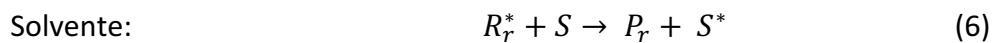
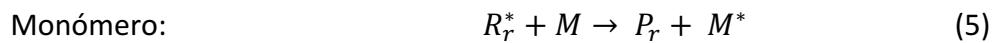
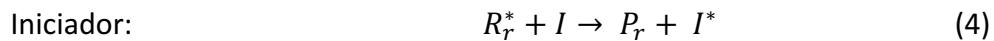
Iniciación



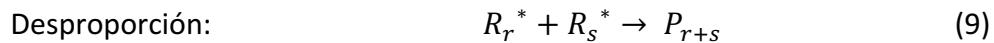
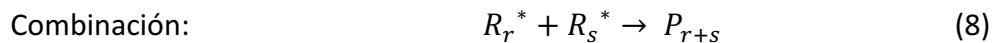
Propagación



Transferencia



Terminación



2.6. Propiedades del PMMA

A continuación, se adjunta la Tabla 2, con las propiedades principales del PMMA:

Tabla 2. Propiedades del PMMA

Densidad	1,16 kg/L
Cristalinidad	0 % (Amorfo)
Higroscopidad	Debe secarse a 82°C durante 2-3h hasta una humedad inferior al 0,04%
Temperatura transición vítrea	104 °C
Propiedades mecánicas	Buenas propiedades. Es duro y rígido, pero puede ser quebradizo si no se añade un modificador o no tiene el espesor suficiente
Resistencia química	Es débil químicamente ante cualquier disolvente
Flamabilidad	Inflamable. Arde ante la exposición al fuego y gotea
Propiedades eléctricas	Es un buen aislante eléctrico, aunque pese a ello sus aplicaciones no van dirigidas en esta propiedad
Propiedades ópticas	Excelentes. Es más transparente que el vidrio
Resistencia a la intemperie	Excelentes propiedades. Uno de los problemas más comunes de los polímeros es frente a la luz UV, sin embargo, el PMMA deja pasar casi toda la radiación evitando el daño
Procesabilidad	El método más común es mediante extrusión. También puede ser por inyección, inyección-soplado, y termoconformado.
Decoración	Es fácilmente coloreable usando los métodos comunes. Sin embargo, se necesita especial cuidado con tintas y pinturas basadas en solventes
Reciclabilidad	Se encuentra dentro de la categoría 7. No es fácilmente recicitable

2.7. Aplicaciones del PMMA

Las aplicaciones a las cuales se destina el PMMA serán aquellas en las que se puede sacar ventaja de las propiedades mencionadas en el punto anterior.

Por ello, serán aplicaciones en las que se requieran:

- Transparencia
- Buena respuesta a los cambios de temperaturas
- Aislamiento eléctrico
- Dureza y durabilidad

Entonces, atendiendo a sus prestaciones, cabe mencionar que sus competidores directos en cuanto a aplicaciones son el policarbonato (PC) y el poliestireno (PS), sin embargo; el PMMA frente a ellos presenta mejor transparencia, resistencia a la intemperie y al rayado.

De entre sus aplicaciones finales, se pueden destacar los siguientes grupos:

Automoción

En un principio fue utilizado como parabrisas de los coches, así como de los aviones de combate como sustituto del vidrio.

Más recientemente, se utiliza como material para los faros traseros. Su buena flexibilidad le permite adquirir múltiples diseños, además su fácil coloración permite dar el color respectivo a frenos, intermitentes... Para los faros delanteros se utiliza PC en su lugar, debido a que los faros delanteros están más expuestos posibles golpes, y su resistencia al impacto es mayor a la del PMMA.

Aplicaciones médicas

El PMMA es implantable en el cuerpo humano. Sus aplicaciones más comunes dentro de la medicina son como lentillas o como recambios para operaciones de cadera.

También se utiliza PMMA para fabricar prótesis dentales, las cuales se pueden colorear para no resaltar frente al resto de los dientes del paciente.

En cirugía estética, aparte del extendido ácido hialurónico; también se utilizan pequeñas microesferas de un fluido biológico con una suspensión de PMMA para reducir las arrugas o cicatrices al ser inyectadas bajo la piel.

Empaquetado

No es frecuentemente usado en esta industria salvo, para cuando el acabado es un factor imprescindible que justifica su precio. Es decir, como función mayormente estética.

Construcción

Es comúnmente usado como vidrieras, tragaluces... en general cualquier sustitutivo del vidrio.

2.7.1. Modificación de las propiedades

En ocasiones se realizan modificación en la ruta de síntesis del PMMA para mejorar algunas de sus propiedades.

Es frecuente incluir una pequeña cantidad de monómeros de otros acrilatos para estabilizar el polímero ante la despolimerización térmica durante el proceso. Entre ellos, destaca el acrilato de butilo para mejorar también la resistencia al impacto. El ácido metacrílico se añade, en cambio, para aumentar la temperatura de transición vítrea, fundamental en aplicaciones con exposición a una mayor a temperatura como es el caso de la iluminación.

Es también frecuente añadir plastificantes para mejorar las propiedades durante el procesado, bajar la temperatura de transición vítrea o mejorar las propiedades de impacto.

Los colorantes se añaden tanto para propiedades estéticas como para protección ultravioleta.

2.8. Consumo de PMMA

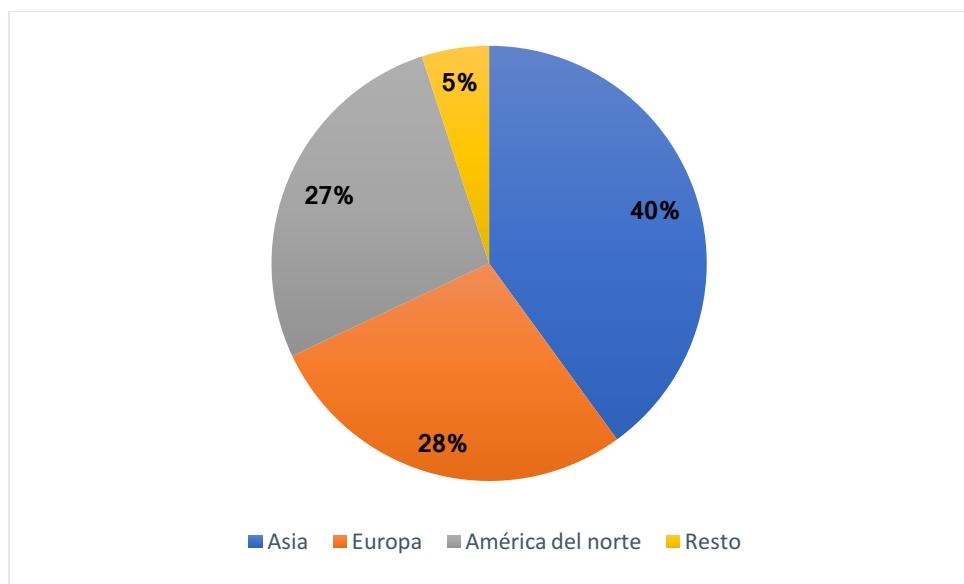


Figura 11. Consumo mundial de PMMA

4. Objetivos de la tesis

En el presente capítulo se definen los objetivos que se persiguen con la realización de la tesis.

En primer lugar, el objetivo principal es el del entendimiento y discusión del modelo de polimerización seguido por el material de estudio, el PMMA. Para ello, se realizará un estudio detallado de las reacciones que intervienen en dicho proceso de polimerización, utilizando como método de reacción la polimerización en masa.

El siguiente objetivo es el de, basando el planteamiento en dichas reacciones, elaborar un modelo matemático para estudiar el comportamiento de las variables del sistema basadas en dicha cinética de reacción. Una vez se haya desarrollado el modelo matemático, se procederá a la programación a través de la herramienta de software *Matlab*, para realizar la simulación y cálculos de dicho modelo dinámico.

Para realizar el ajuste de los valores de las constantes cinéticas, así como para validar los resultados que se obtienen; se dispone de una base de datos de carácter empírico facilitados por **UN GRUPO DE INVESTIGACIÓN DE MÉJICO**. Se realizará por tanto una comparación entre los resultados ofrecidos por el modelo y los resultados experimentales ofrecidos por Méjico, a nivel de conversión en el tiempo, así como la distribución de pesos moleculares en el tiempo.

En función de las mencionadas comparaciones, podremos determinar si el modelo matemático desarrollado funciona (al menos en el rango de temperaturas de trabajo) y podemos validar el valor de las constantes cinéticas que se ajustarán en dicho modelo.

5. Datos empíricos

En el presente capítulo se va desarrollar la discusión acerca de los datos que se utilizaron para el ajuste del modelo matemático que se desarrollará en el siguiente capítulo de este trabajo; así como de su fiabilidad. Dichos datos son de carácter empíricos, en su mayoría, así como de datos contrastados con bibliografía.

A lo largo de dicha discusión se evalúa, por tanto, la fuente proveedora de los datos, se exponen las reacciones llevadas a cabo para la descomposición de iniciador, la polimerización del metacrilato de metilo, así como las condiciones en las que dichas reacciones fueron llevadas a cabo.

Por último, se muestra la confección de una tabla con el valor de todas las constantes en el modelado cinético calculadas a partir de los datos ofrecidos por estos datos, así como los resultados de variables de interés calculadas a partir de dichos datos.

5.1. Proveedor de los datos

En primer lugar, los datos en relación con la desactivación de catalizador dan información de la evolución de la concentración de catalizador dentro del medio de reacción. Puesto que la polimerización es en masa, en el instante inicial las únicas especies presentes en el medio de reacción son el propio iniciador y el monómero.

Los iniciadores utilizados por el proveedor son DEKTP y PDP, los cuales son iniciadores multifuncionales. A continuación, se explican con más detalle las particularidades de dichos iniciadores, y como su multifuncionalidad modifica el proceso de polimerización básico descrito en el primer capítulo del presente trabajo.

Los peróxidos cíclicos orgánicos tienen una reactividad especial, la cual es la causante del interés que han comenzado a generar. La explicación de esta alta reactividad reside en lo débil que resulta en enlace $O - O$ ($45\text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), el cual los convierte en compuestos muy inestables térmicamente con facilidad para romper el enlace y descomponer hemolíticamente generando el bi-radical. Lo que se persigue utilizando dichos iniciadores es, velocidades de polimerización superiores y mayores longitudes de cadena; que usando los ya mencionados iniciadores lineales monofuncionales.

DEKTP – Diethyl ketone triperoxide

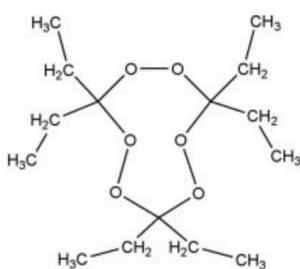


Figura 12. Estructura del DEKTP

En la figura anterior se observa un esquema de la estructura del iniciador. En ella se pueden distinguir los 3 grupos peróxidos, los cuales dividen el anillo en 3 segmentos idénticos. Estas uniones son susceptibles de fragmentar, lo cual determina que la polymerización puede darse de 3 formas posibles. Es por ello que el DEKTP es un iniciador cíclico trifuncional.

Además, existe la posibilidad de que, en la etapa de propagación, vuelva a romper un grupo peróxido que se encontraba en mitad de la cadena, por lo tanto, da lugar a la formación de ramificaciones.

En la siguiente figura se observa el mecanismo de formación de radical, con el estado de transición en el que se forman pequeñas cargas de repulsión.

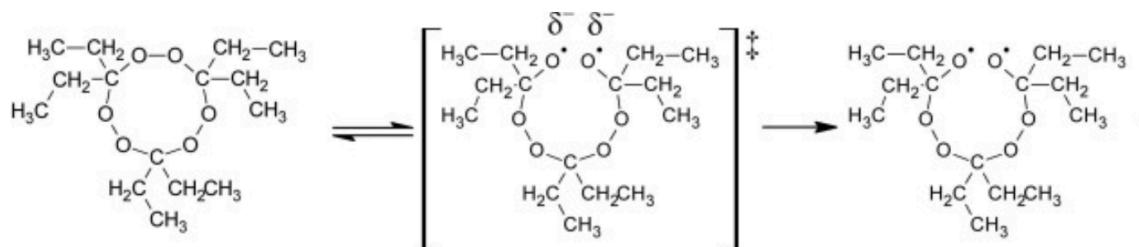


Figura 13. Descomposición del DEKTP

PDP – Pinacolone diperoxide

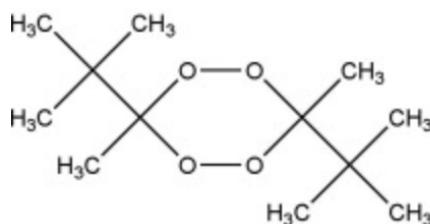


Figura 14. Estructura del PDP

En la figura anterior se observa un esquema de la estructura del iniciador. En ella se pueden distinguir esta vez 2 grupos peróxidos, los cuales dividen el anillo en 2 segmentos idénticos. Estas uniones son susceptibles de fragmentar, lo cual determina que la polymerización puede darse de 2 formas posibles. El PDP es un iniciador cíclico bifuncional.

En la siguiente figura se observa el mecanismo de formación de radical, con el estado de transición en el que se forman pequeñas cargas de repulsión.

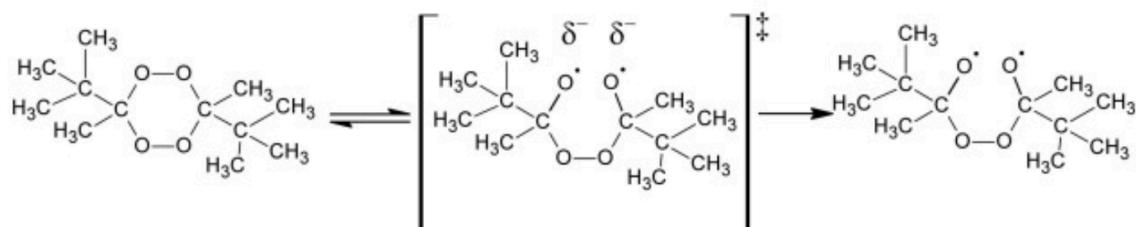


Figura 15. Descomposición del PDP

5.2. Materiales y métodos

Síntesis de iniciadores

El DEKTP fue preparado de acuerdo al método reportado en literatura [1]. Su síntesis implica la reacción entre 3-pantanona y peróxido de hidrógeno (30 v/v) en ácido sulfúrico (70% v/v) en un rango de temperaturas entre -15 y -20°C. El PDP fue preparado también de acuerdo al método reportado por la literatura [2]. Su síntesis implica la reacción entre 3,3-dimetil-2-butanona y peróxido de hidrógeno (30% v/v) con ácido sulfúrico (70% v/v) en el rango de temperaturas entre -15 y -20°C. La pureza de los iniciadores se analizó mediante análisis con resonancia magnética nuclear (RMN).

Descomposición térmica de los iniciadores en MMA

Ambas soluciones, tanto de DEKT P como de PDP, son de una concentración de 0,01M y fueron preparadas con naftaleno (0,01% v/v) como estándar interno. La solución fue transferida a ampollas de vidrio pyrex para ser desgasificadas a -196°C y aplicando vacío con nitrógeno líquido y después selladas utilizando una antorcha. Las ampollas fueron sumergidas en un baño de aceite y retiradas tras determinados intervalos de tiempo. Las reacciones se detuvieron enfriando las ampollas a 0°C.

Tras ello, los productos de la polimerización fueron disueltos en tetrahidrofurano (THF), y precipitadas en metanol (ratio en volumen 1:10). El polímero fue posteriormente decantado y el sobrenadante fue analizado utilizando el método del estándar interno por cromatografía de gases – espectrofotometría de masas (GC-MS).

Polimerización en masa de MMA

Los experimentos de polimerización fueron llevados a cabo en ampollas, seguidas de la misma desgasificación y procedimientos de reacción descritos previamente. Los productos de la polimerización fueron aislados por precipitación y secados en vacío a temperatura ambiente hasta conseguir un peso constante. La conversión de monómero fue determinada por gravimetría, mientras que para la determinación de los pesos moleculares se utilizó cromatografía por exclusión por tamaño (SEC).

Técnicas analíticas

La cuantificación de las soluciones de DEKTP y PDP le llevaron a cabo en una columna capilar BPX70 para realizar el análisis GC-MS, instalada en un cromatógrafo de gases Thermo Quest Trace 2000 con helio como gas transportador (1 mL min^{-1}) y una inyección a 150°C en modo sin separador. Para la detección se utilizó un Finnigan Polaris Ion MS con línea de transferencia a 210°C y fuente de iones a 200°C.

Los pesos moleculares fueron determinados por SEC a 40°C usando un Hewlett-Packard (HPLC series 1100) equipado con detector de índice de refracción. Se utilizó una serie de tres columnas PLGel con porosidades de 10^3 , 10^5 y 10^6 Å. La calibración se llevó a cabo con PMMA estándar y THF como eluyente a un flujo de 1 mL min^{-1} .

La caracterización del DEKTP y el PDP se llevó a cabo con ^1H y ^{13}C RMN utilizando un espectrómetro JEOL Eclipse-300 MHz y utilizando CDCl_3 como solvente a temperatura ambiente.

5.3. Reacciones y condiciones

A continuación, se engloban en las Tabla 3 y Tabla 4 el total de experimentos realizados por los proveedores de los datos. Dichos experimentos se diferencian en dos grandes bloques, en función de si fueron recogidos para la determinación de la velocidad de descomposición de los iniciadores, o bien para la determinación de la velocidad de polimerización utilizando dichos iniciadores.

Tabla 3. Condiciones de reacción para la descomposición de los iniciadores

Número de experimento (#)	Iniciador	Temperatura (ºC)
1	DEKTP	110
2	DEKTP	120
3	DEKTP	130
4	DEKTP	140
5	PDP	110
6	PDP	120
7	PDP	130
8	PDP	140

Tabla 4. Condiciones de reacción para la polimerización

Número de experimento (#)	Iniciador	Temperatura (ºC)
9	DEKTP	110
10	DEKTP	120
11	DEKTP	130
12	DEKTP	140
13	PDP	110
14	PDP	120
15	PDP	130
16	PDP	140

Para los experimentos mostrados en ambas tablas se realizaron medidas para determinados intervalos de tiempos, que se reflejarán en las tablas correspondientes a la sección de resultados.

Además, todos los experimentos fueron realizados para una concentración de iniciador de 0,01M.

5.4. Resultados y discusión

A continuación, se despliegan la lista de reacciones presentes en el medio de reacción llevadas a cabo por el proveedor de los datos empíricos. Junto a ellas, se proveen los datos empíricos obtenidos por los proveedores para después, mostrar la determinación de los parámetros.

5.4.1. Etapa de iniciación

5.4.1.1. Descomposición térmica de DEKTP

Datos experimentales

La concentración inicial de DEKTP en todos los experimentos es de 0,01M. A continuación, se indicará el DEKTP como I (iniciador) para simplificar la nomenclatura.

Tabla 5. Datos experimentales descomposición del DEKTP en MMA puro

Nº Exp.	Tiempo (min)	I (M)	X	In I
110 °C #1	0	0,0100	0	-4,6052
	40	0,0068	0,32	-4,9908
	80	0,0084	0,16	-4,7795
	120	0,0088	0,12	-4,7330
	180	0,0061	0,39	-5,0995
	30	0,0079	0,21	-4,8409
	90	0,0087	0,13	-4,7444
	300	0,0045	0,55	-5,4037
120 °C #2	0	0,0100	0,010	-4,6052
	30	0,0074	0,007	-4,9063
	60	0,0070	0,007	-4,9618
	90	0,0062	0,006	-5,0832
	120	0,0048	0,005	-5,3391
130 °C #3	0	0,0100	0	-4,6052
	20	0,0075	0,25	-4,8929
	40	0,0050	0,5	-5,2983
	60	0,0030	0,7	-5,8091
140 °C #4	0	0,0100	0	-4,6052
	10	0,0067	0,33	-5,0056
	20	0,0032	0,68	-5,7446
	30	0,0028	0,72	-5,8781

Análisis de los datos

Suponiendo inicialmente un orden de reacción 1, la ecuación que describe dicha cinética es:

$$\ln|I| = \ln|I_0| - k_d(T) \cdot t$$

De tal manera que, representando el logaritmo de la concentración frente al tiempo, la pendiente negativa resultante será el valor de la constante cinética de descomposición.

Y sabiendo que:

$$|I| = |I_0| \cdot (1 - X)$$

Donde X es la conversión.

El efecto de la temperatura sobre k_d se evaluó utilizando la expresión de Arrhenius:

$$\ln k_d = \ln A_{k_d} - \frac{E_d}{RT}$$

Donde A_{k_d} es el factor pre-exponencial de Arrhenius y E_d es la energía de activación, expresada en $\frac{J}{mol}$ y R es la constante universal de los gases, siendo $R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$

La representación de los sistemas para comprobar su linealidad es:

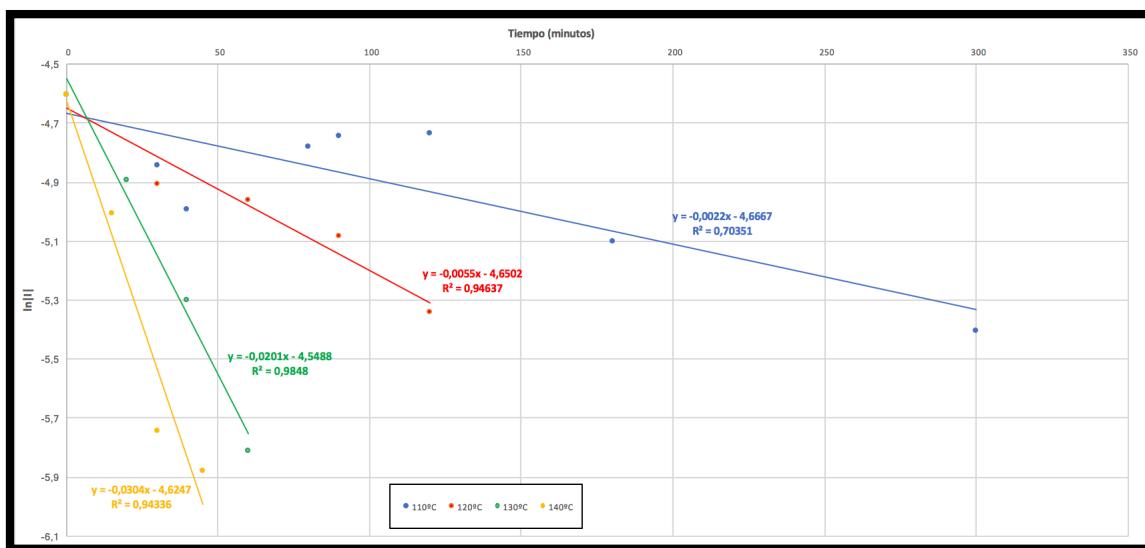


Figura 16. Evolución de la concentración de DEKTP en el tiempo

Por lo tanto, el valor de las constantes para la descomposición del DEKTP a distintas temperaturas es:

Tabla 6. Constante de descomposición del DEKTP a distintas temperaturas

Temperatura (°C)	110	120	130	140
Kd (radical/min)	0,0022	0,0055	0,0201	0,0304
Bondad de ajuste (%)	70	94,63	98,48	94,33

Se comprueba que la capacidad de descomposición del DEKTP aumenta con la temperatura. Con los datos recopilados es posible realizar la representación de la evolución de la constante de disociación en función de la temperatura, con el objetivo de determinar los parámetros de la expresión de Arrhenius.

Para ello, se reestructuran los datos de la siguiente manera, y con el correspondiente cambio a las unidades del SI:

Tabla 7. Cálculo de los valores para Arrhenius – DEKTP

Temperatura (K)	Kd (rad/min)	Kd (rad/s)	Ln(Kd)	1/T(K)
383	0,0022	3,6667E-05	-10,2136	2,6110E-03
393	0,0055	9,1667E-05	-9,2974	2,5445E-03
403	0,0201	3,3500E-04	-8,0014	2,4814E-03
413	0,0304	5,0667E-04	-7,5877	2,4213E-03

A continuación, realizando la representación del logaritmo de la constante cinética (en 1/s) frente a 1/T, se observa el siguiente comportamiento:

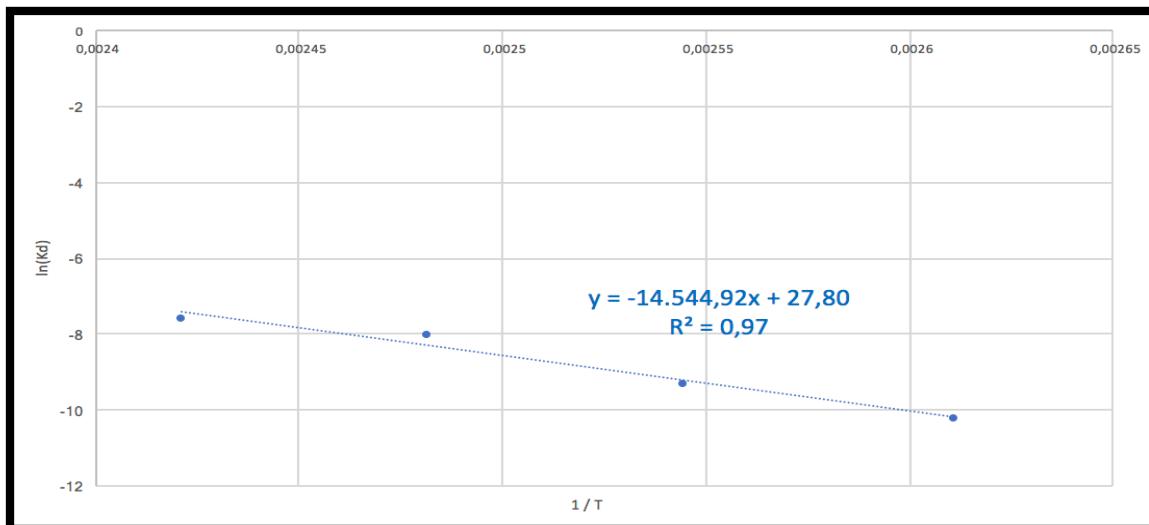


Figura 17. Representación Arrhenius Kd – DEKTP

Y, por tanto, asumiendo que es un comportamiento lineal tal que $y = mx + b$, podremos decir que la constante de disociación del DEKTP sigue una ley de Arrhenius tal que:

$$A_{k_d} = \exp(b) = \exp(27,80) = 1,18 \cdot 10^{12} [s^{-1}]$$

$$E_{d,k_d} = -m \cdot R = -14.544,92 \cdot 8,314 = 120926,46 \left[\frac{J}{mol} \right]$$

Por lo tanto:

$$k_d = A_{k_d} \exp\left(\frac{E_{d,k_d}}{RT}\right) = 1,18 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{-120926,46}{RT}\right) [s^{-1}]$$

5.4.1.2. Descomposición térmica del PDP

Datos experimentales

La concentración inicial de PDP en todos los experimentos es de 0,01M. A continuación, se indicará el PDP como I (iniciador) para simplificar la nomenclatura. La técnica utilizada para determinar la concentración de las muestras en el tiempo es la misma que en el caso anterior para el DEKTP.

Tabla 8. Datos experimentales descomposición del PDP

Nº Exp.	Tiempo (min)	I (M)	X	Ln I
110 °C #5	0	0,010	0	-4,605
	60	0,008	0,18	-4,804
	120	0,007	0,34	-5,021
	180	0,006	0,42	-5,150
	240	0,005	0,54	-5,382
120 °C #6	0	0,010	0	-4,605
	30	0,008	0,17	-4,791
	60	0,007	0,33	-5,006
	90	0,006	0,41	-5,133
130 °C #7	0	0,010	0	-4,605
	20	0,008	0,19	-4,816
	40	0,004	0,56	-5,426
	60	0,003	0,66	-5,684
140 °C #8	0	0,010	0	-4,605
	10	0,005	0,47	-5,240
	20	0,003	0,66	-5,684
	30	0,002	0,795	-6,190
	45	0,001	0,87	-6,645

Análisis de los datos

Las dos últimas columnas de la Tabla 8 corresponden a cálculos realizados para el análisis. Por cuestión de simplicidad y comodidad de lectura se han incorporado junto a los datos tomados empíricamente (tiempo y concentración), debido a la relación inmediata entre el logaritmo de la concentración y la conversión con la concentración del propio iniciador.

Utilizando las mismas suposiciones que se utilizaron respecto al orden de reacción con el DEKTP, y por lo tanto graficando el logaritmo de la concentración de iniciador a lo largo del tiempo en el reactor, obtenemos:

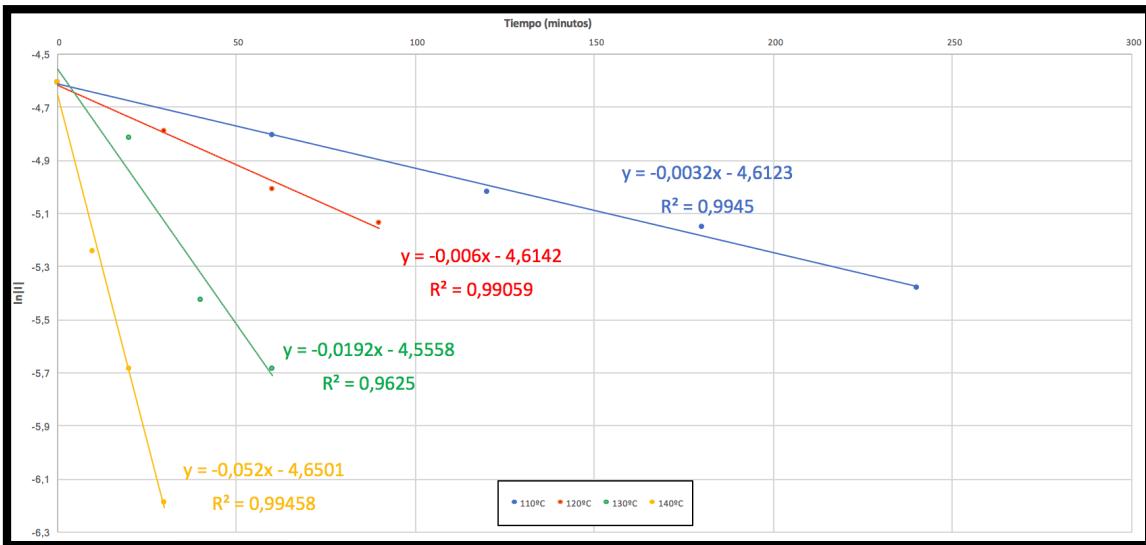


Figura 18. Evolución de la concentración de PDP en el tiempo

Por lo tanto, el valor de las constantes para la descomposición del PDP a distintas temperaturas es:

Tabla 9. Constante de descomposición del PDP a distintas temperaturas

Temperatura (°C)	110	120	130	140
Kd (radical/min)	0,0032	0,006	0,0192	0,052
Bondad de ajuste (%)	99,45	99,06	96,25	99,46

Se comprueba que la capacidad de descomposición del PDP aumenta con la temperatura. Con los datos recopilados es posible realizar la representación de la evolución de la constante de disociación en función de la temperatura, con el objetivo de determinar la expresión de Arrhenius.

Para ello, se reestructuran los datos de la siguiente manera, y con el correspondiente cambio a las unidades del SI:

Tabla 10. Cálculo de los valores para Arrhenius – PDP

Temperatura (K)	Kd (rad/min)	Kd (rad/s)	Ln(Kd)	1/T(K)
383	0,0022	3,6667E-05	-10,2136	2,6110E-03
393	0,0055	9,1667E-05	-9,2974	2,5445E-03
403	0,0201	3,3500E-04	-8,0014	2,4814E-03
413	0,0304	5,0667E-04	-7,5877	2,4213E-03

A continuación, realizando la representación del logaritmo de la constante cinética (en 1/s) frente a 1/T, se observa el siguiente comportamiento:

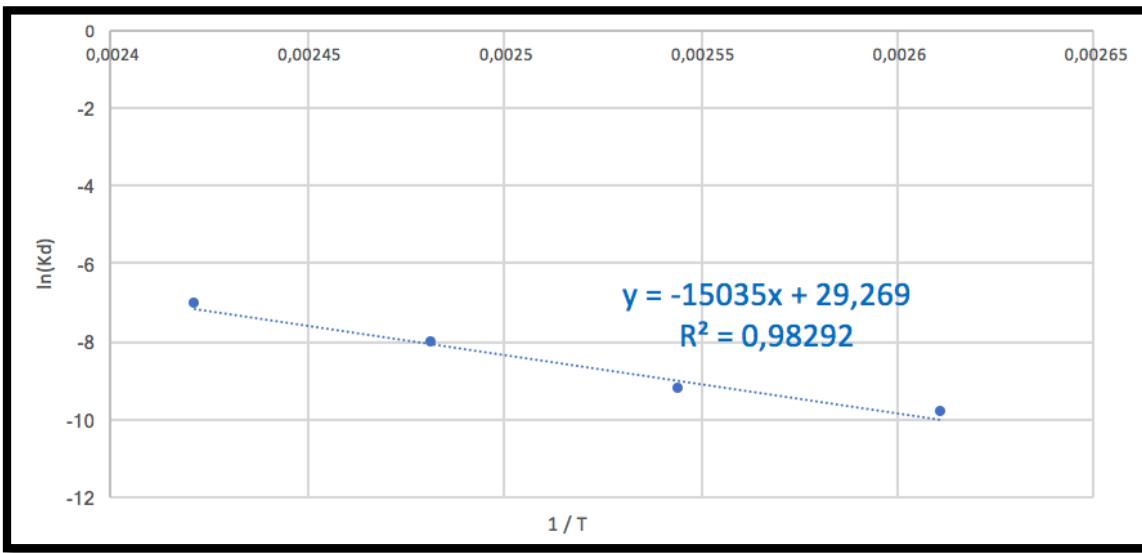


Figura 19. Representación Arrhenius Kd – PDP

Y, por tanto, asumiendo que es un comportamiento lineal tal que $y = mx + b$, podremos decir que la constante de disociación del PDP sigue una ley de Arrhenius tal que:

$$A_{k_d} = \exp(b) = \exp(29,269) = 5,145 \cdot 10^{12} [s^{-1}]$$

$$E_{d,k_d} = -m \cdot R = 14.544,92 \cdot 8,314 = 125000 \left[\frac{J}{mol} \right]$$

Por lo tanto:

$$k_d = A_{k_d} \exp\left(\frac{E_{d,k_d}}{RT}\right) = 5,145 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{-125000}{RT}\right) [s^{-1}]$$

5.4.2. Comparación

En todas las temperaturas evaluadas, el valor de la constante de descomposición para el PDP ha sido superior a los valores obtenidos para el DEKTP. De acuerdo con Karla *et al.* [3], la distribución estérica de los sustituyentes de ambos iniciadores es el factor fundamental en esta diferencia. En la siguiente figura se puede observar dichas distribuciones.

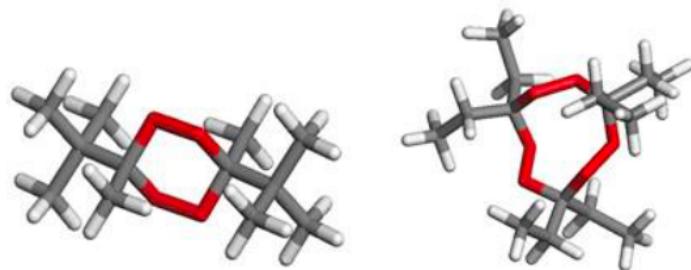


Figura 20. Distribución espacial de las moléculas de PDP y DEKTP respectivamente

A pesar de ser ambas estructuras simétricas, los grupos sustitutivos en el anillo del PDP (grupos tercbutilos) son más voluminosos, y por tanto la libertad histérica de los mismos es más restringida, pudiendo estar el giro de dicho grupo incluso impedido. Esto explica que cuando el PDP y el MMA interactúan, se dificulta la redisposición en el estado de transición debido a este impedimento histérico, acelerando el paso hasta la ruptura del enlace O-O y; por tanto, aumentando el valor de K_d .

Por el contrario, la molécula de DEKTP es hexasustituida con grupos etilos; los cuales le otorgan una mayor libertad conformacional. Entonces, cuando se produce la interacción entre el DEKTP y el MMA, no se genera la dificultad para alcanzar al estado de transición como se daba en el caso del PDP, debido al alto grado de rotación y traslación del DEKTP, por lo cual la molécula de DEKTP es más estable y la ruptura del enlace O-O está menos favorecida que en el caso del PDP, justificando así el menor valor de su K_d .

5.4.3. Resultado de la constante de descomposición

Para finalizar el presente capítulo en relación a la etapa de iniciación, en la tabla a continuación se representan las expresiones de Arrhenius aportadas por los datos empíricos de Méjico, considerando en este caso únicamente los valores aportados como experimentos fiables, sin prestar atención al total de los datos aportados.

$$k_{d_{DEKTP}} = 1,14282 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{-99064,12}{RT}\right)$$

$$k_{d_{PDP}} = 7,2657 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{-115868}{RT}\right)$$

5.4.4. Polimerización de MMA

5.4.4.1. Utilizando DEKTP

Datos experimentales – Conversión

Tabla 11. Datos experimentales polimerización con DEKTP como iniciador

Nº Exp.	Tiempo (min)	MMA (M)	X (%)	In MMA
110 °C #9	0	9,391	0,000	2,2398
	6	9,154	2,525	2,2141
	8	9,005	4,105	2,1978
	10	8,865	5,594	2,1821
	15	8,249	12,157	2,1101
	20	8,577	8,665	2,1491
	30	7,898	15,897	2,0666
	30	6,832	27,246	1,9216
	45	5,666	39,661	1,7345
	60	0,345	96,322	-1,0632
120 °C #10	0	9,391	0,000	2,2397
	4	9,148	2,582	2,2135
	6	8,910	5,120	2,1872
	8	8,616	8,243	2,1537
	10	8,437	10,153	2,1326
	15	8,001	14,795	2,0796
	30	6,427	31,564	1,8604
	45	0,760	91,908	-0,2746
	60	0,221	97,646	-1,5095
	90	0,476	94,928	-0,7417
130 °C #11	0	9,391	0,000	2,2397
	2	9,287	1,106	2,2286
	4	8,958	4,607	2,1925
	6	8,609	8,322	2,1528
	8	8,154	13,172	2,0985
	10	7,739	17,593	2,0462
	15	6,660	29,079	1,8961
	30	0,658	92,996	-0,4190
	45	0,042	99,558	-3,1816
	60	0,134	98,575	-2,0116

Análisis de los datos

La ecuación correspondiente a la conversión de monómero durante la polimerización es:

$$X = \frac{|\text{MMA}_0| - |\text{MMA}|}{|\text{MMA}_0|}$$

Donde X es la conversión.

Atendiendo a los resultados correspondientes a la evolución de la conversión a lo largo del tiempo en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**:

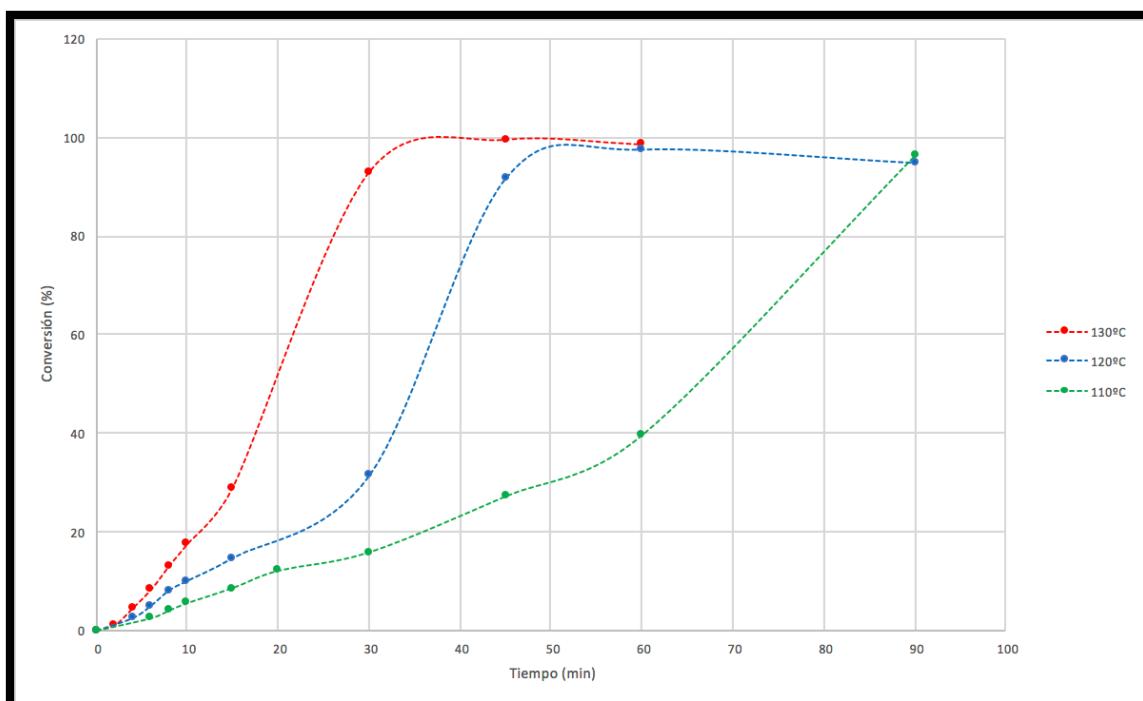


Figura 21. Evolución de la conversión en el tiempo con DEKTP

En dicha figura se puede apreciar un comportamiento particular en la evolución temporal de dicha conversión. Se observa un evidente cambio de pendiente en la evolución de dicha conversión a partir de un instante determinado, distinto para cada temperatura.

Además, dicho cambio de pendiente es creciente, lo cual se traduce en un decremento del tiempo necesario para alcanzar el 100% de la conversión y, lo que es lo mismo, un aumento considerable de la velocidad de polimerización. Este punto de inflexión se atribuye a la naturaleza secuencial de la descomposición del iniciador. Como es de esperar, este punto de inflexión además no se manifiesta en el caso de la polimerización térmica de MMA puro. Por último, en la comparación con datos bibliográficos [4] se observa como a los 60 minutos, la polimerización térmica de MMA puro alcanza el 11% de conversión, mientras que utilizando DEKTP como iniciador ha alcanzado prácticamente el 100%.

Datos experimentales – Pesos moleculares

Tabla 12. Datos experimentales de pesos moleculares con DEKTP como iniciador

Nº Exp.	Tiempo (min)	X (%)	$Mn \cdot 10^{-5}$	$Mw \cdot 10^{-5}$
110 °C #9	0	0,000	-	-
	6	2,525	3,2958	8,0989
	8	4,105	3,8467	7,8711
	10	5,594	-	-
	15	12,157	-	-
	20	8,665	-	-
	30	15,897	2,5446	7,4175
	30	27,246	4,7710	9,3851
	45	39,661	2,7558	9,6697
	60	96,322	3,0475	11,1910
120 °C #10	0	0,000	-	-
	4	2,582	3,1629	6,5988
	6	5,120	1,9381	5,4585
	8	8,243	-	-
	10	10,153	2,7773	5,7598
	15	14,795	-	-
	30	31,564	3,1486	7,0082
	45	91,908	4,1547	9,0808
	60	97,646	-	-
	90	94,928	-	-
130 °C #11	0	0,000	-	-
	2	1,106	1,2643	5,7862
	4	4,607	-	-
	6	8,322	0,8854	3,4943
	8	13,172	-	-
	10	17,593	1,9338	4,0918
	15	29,079	1,8458	3,9459
	30	92,996	1,5455	4,6568
	45	99,558	0,8551	4,2909
	60	98,575	1,8482	4,9127

En la figura a continuación se representan la distribución de los pesos moleculares con la conversión observando, como es lógico mayores pesos moleculares cuando la temperatura del sistema de reacción es menor.

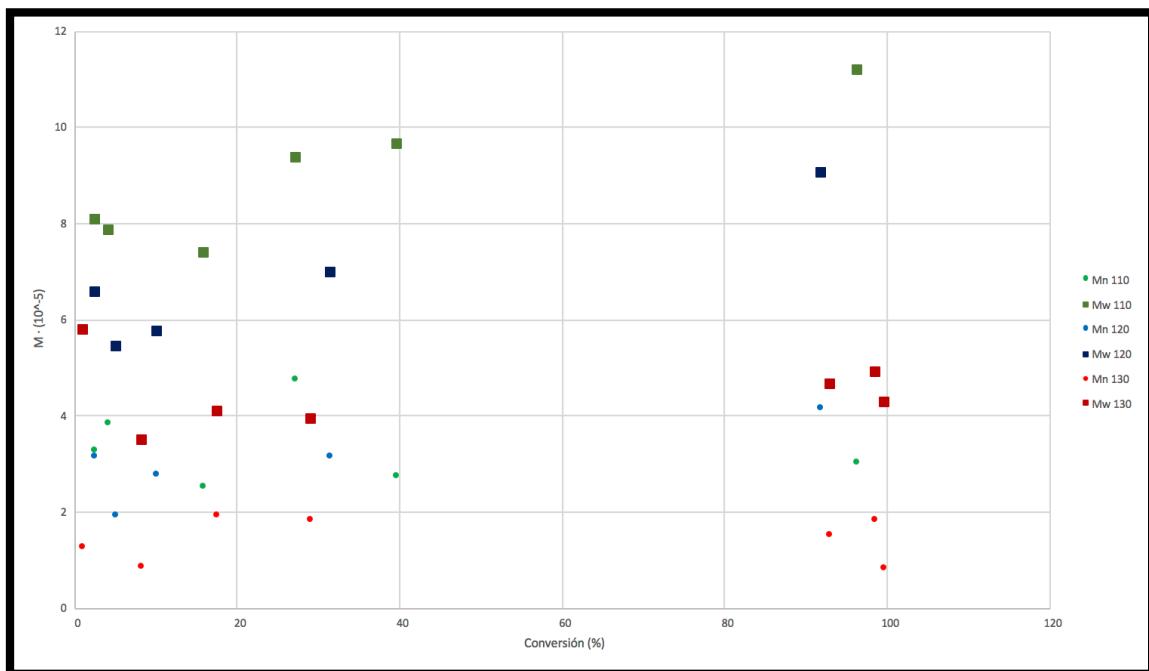


Figura 22. Evolución con la conversión de los pesos moleculares con la conversión con DEKTP como iniciador

5.4.4.2. Utilizando PDP

Datos experimentales – Conversión

Tabla 13. Datos experimentales polimerización con PDP como iniciador

Nº Exp.	Tiempo (min)	MMA (M)	X (%)	Ln MMA
110 °C #12	0	9,391	0,000	2,2397
	4	9,305	0,914	2,2286
	8	9,133	2,744	2,1925
	15	8,617	8,236	2,1528
	30	7,406	21,140	2,0985
	60	0,956	89,821	2,0462
	90	0,746	92,062	1,8961
120 °C #13	0	9,391	0,000	2,2397
	4	9,217	1,847	2,2211
	5	-	-	-
	6	-	-	-
	8	8,746	6,869	2,1685
	10	8,347	11,114	2,1219
	15	7,413	21,057	2,0033
	30	0,550	94,143	-0,5979
	60	-0,110	100,000	-
130 °C #14	0	9,391	0,000	2,2397
	4	8,860	5,655	2,1815
	5	8,404	10,504	2,1287
	6	8,007	14,730	2,0804
	8	7,299	22,278	1,9877
	10	5,612	40,243	1,7248
	15	2,069	77,968	0,7270

Análisis de los datos

Atendiendo ahora a los resultados correspondientes a la evolución de la conversión y la distribución de pesos moleculares a lo largo del tiempo, la Figura 23 permite observar el comportamiento.

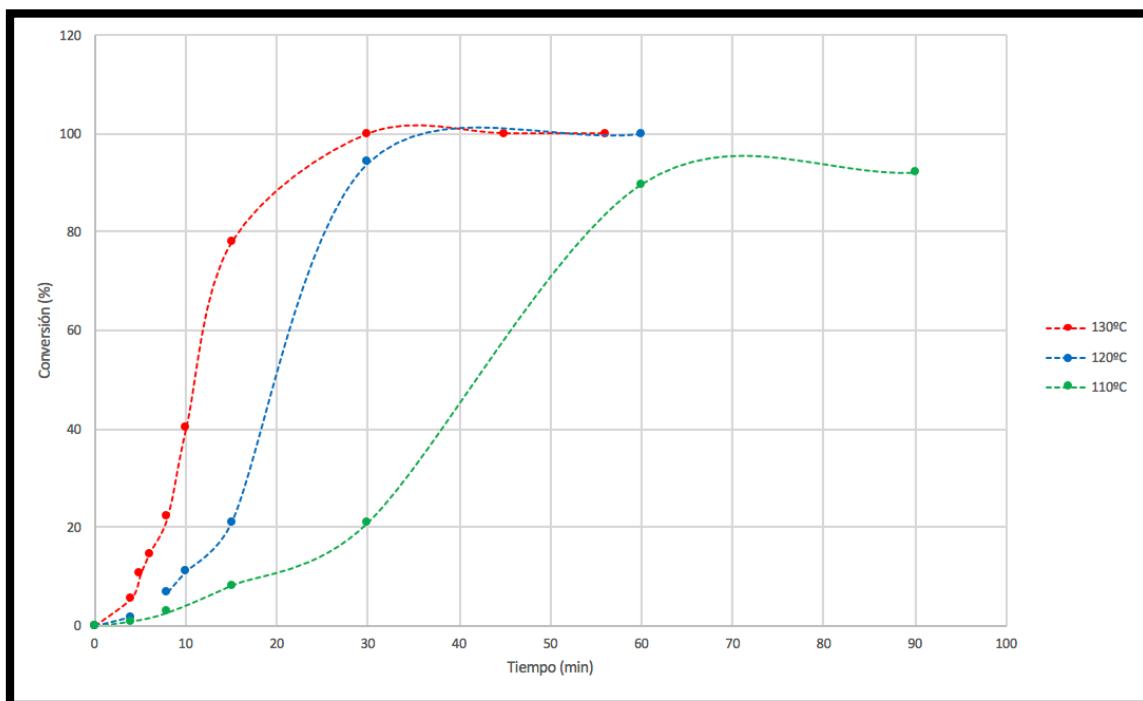


Figura 23. Evolución de la conversión en el tiempo con PDP

En dicha figura se puede apreciar un comportamiento particular en la evolución temporal de dicha conversión. Se observa un evidente cambio de pendiente en la evolución de dicha conversión a partir de un instante determinado, distinto para cada temperatura.

Además, dicho cambio de pendiente es creciente, lo cual se traduce en un decremento del tiempo necesario para alcanzar el 100% de la conversión y, lo que es lo mismo, un aumento considerable de la velocidad de polimerización.

Este punto de inflexión se atribuye a la naturaleza secuencial de la descomposición del iniciador. Como es de esperar, este punto de inflexión además no se manifiesta en el caso de la polimerización térmica de MMA puro.

Datos experimentales – Pesos moleculares

Tabla 14. Datos experimentales de pesos moleculares con PDP como iniciador

Nº Exp.	Tiempo (min)	X (%)	$M_n \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$
110 °C #12	0	9,391	0	0
	4	9,305	5,3873	10,4455
	8	9,133	4,3773	8,2662
	15	8,617	0,0000	0,0000
	30	7,406	3,8711	7,6948
	60	0,956	4,3252	9,8599
	90	0,746	5,8697	11,7891
120 °C #13	0	9,391	0	0
	4	9,217	3,8389	7,8885
	5	-	0,0000	0,0000
	6	-	2,4578	5,3757
	8	8,746	2,0112	4,7022
	10	8,347	1,3852	2,8100
	15	7,413	1,0648	3,2471
	30	0,550	0	0
	60	-0,110	0	0
130 °C #14	0	9,391	0	0
	4	8,860	1,7084	3,8826
	5	8,404	0,0000	0,0000
	6	8,007	0,0000	0,0000
	8	7,299	1,1375	2,7232
	10	5,612	0,8326	2,1432
	15	2,069	0,9105	2,7019

En la figura a continuación se representan la distribución de los pesos moleculares con la conversión observando, como es lógico mayores pesos moleculares cuando la temperatura del sistema de reacción es menor.

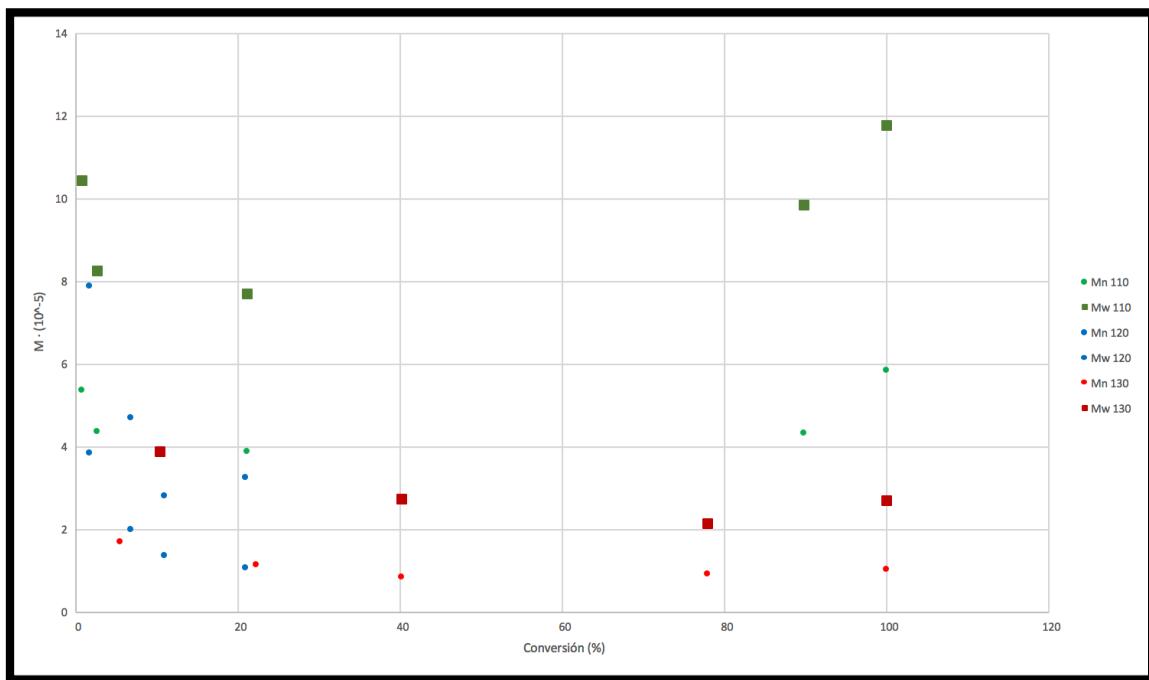


Figura 24. Evolución con la conversión de los pesos moleculares con la conversión con PDP como iniciador

6. Modelado matemático

En el presente capítulo se va a desarrollar el modelo matemático sobre el cual se apoya la cinética (y dinámica) del sistema de reacción.

A continuación, se formularán las ecuaciones químicas presentes en el medio de reacción del caso de estudio, atendiendo a los principios cinéticos de las reacciones de polimerización que se argumentaron en el primer capítulo del presente trabajo.

6.1. Ecuaciones del sistema de reacción – DEKTP

Teniendo en cuenta que el proceso de polimerización ha sido en masa, los únicos reactivos presentes en el medio de reacción son, el monómero y el iniciador en el instante inicial, y las cadenas de polímero a medida que se produce la reacción de polimerización.

A continuación, se muestra la nomenclatura utilizada en la Tabla 16, la cual recoge el mecanismo cinético global:

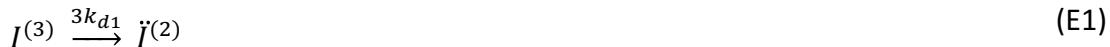
Tabla 15. Nomenclatura utilizada en el modelo cinético

Especie	Descripción
$I^{(3)}$	Iniciador trifuncional (DEKTP)
$\ddot{I}^{(2)}$	Iniciador diradical con 2 grupos peróxidos sin descomponer
M	Monómero de MMA
\dot{M}	Monómero monoradical
$\ddot{M}_1^{(2)}$	Monómero diradical con 2 grupos peróxidos sin descomponer
$\dot{M}_1^{(0)}$	Monómero monoradical sin grupos peróxidos sin descomponer
$\dot{M}_n^{(i)}$	PMMA monoradical con cadena de longitud n e i grupos peróxidos sin descomponer
$\ddot{M}_n^{(i)}$	PMMA diradical con longitud de cadena n e i grupos peróxidos sin descomponer
$M_n^{(i)}$	PMMA con longitud de cadena n e i grupos peróxidos sin descomponer

Tabla 16. Modelo cinético – DEKTP

Iniciación

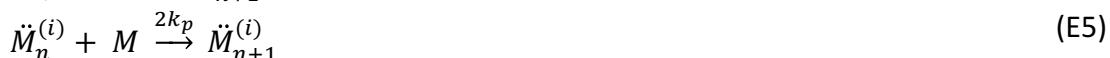
Química



Térmica



Propagación ($n = 1, 2, 3, \dots; i = 0, 1, 2, \dots$)



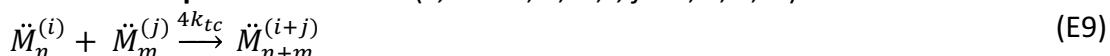
Reacción de transferencia al monómero ($n = 1, 2, \dots; i = 0, 1, \dots$)



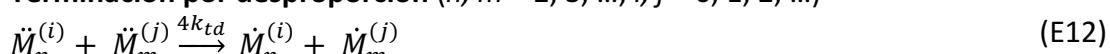
Reiniciación ($n = 2, 3, \dots; m = 1, 2, \dots, n-1; i = 1, 2, \dots; j = 0, 1, \dots, i-1$)



Terminación por combinación ($n, m = 2, 3, \dots; i, j = 0, 1, 2, \dots$)



Terminación por desproporción ($n, m = 2, 3, \dots; i, j = 0, 1, 2, \dots$)



6.1.1. Suposiciones establecidas para el modelo

Se han tomado las siguientes consideraciones: (i) a las temperaturas empleadas, la descomposición del iniciador se debe exclusivamente a la descomposición secuencial; (ii) la terminación intramolecular es despreciable; (iii) no es posible despreciar la terminación por desproporción, que cobra importancia en función de la temperatura para el MMA; (iv) todos los grupos peróxidos presentes en el iniciador trifuncional tienen la misma estabilidad térmica: debido a la corta vida media de los radicales, no puede ocurrir la descomposición de grupos peróxidos no descompuestos en moléculas radicalarias; (v) la propagación y las reacciones de transferencia no se ven afectadas por

la longitud de las cadenas ni el grado de conversión; (vi) las reacciones de degradación son despreciables.

6.1.2. Consideraciones del modelo

- (1) Cuando 2 monoradicales con i y j grupos peróxidos sin descomponer terminan, el polímero formado tendrá $i + j$ grupos peróxidos sin descomponer (9, 10 y 11)
- (2) En un iniciador trifuncional cíclico, los diradicales solo tienen un número par de grupos peróxidos, ya que únicamente son generados por la propagación del iniciador diradical (con solo 2 grupos peróxidos) y por la terminación por combinación de otros diradicales, los cuales tendrán también un número par de grupos peróxidos.
- (3) La reiniciación incluye la descomposición de un grupo peróxido dentro de una cadena polimérica con grupos peróxidos sin descomponer, generando dos monoradicales que permiten que siga el crecimiento. Debido a la estructura molecular del DEKTP, solo los monoradicales y diradicales lineales y las cadenas de polímero lineales se pueden formar en este sistema de reacción.

6.2. Modelo homogéneo – DEKTP

De las ecuaciones cinéticas de la Tabla 16 y asumiendo una polimerización en masa homogénea se desarrolló el modelo matemático del sistema.

Este modelo se basa en los balances de materia para las especies químicas presentes en el medio de reacción.

Con el objetivo de modelar las reacciones de reiniciación se ha asumido una distribución homogénea de grupos peróxido en las cadenas de polímero. Así, un corte aleatorio de la cadena puede producirse usando una variable aleatoria uniformemente distribuida.

El modelo matemático está dividido en dos módulos. El Módulo Básico y el Módulo de Distribuciones. El Básico permite la predicción global de la evolución de las especies a lo largo de la reacción. El de Distribuciones permite la simulación de la evolución de todas las especies químicas caracterizadas por su longitud de cadena y su número de grupos peróxidos sin descomponer; y permite simular la evolución de la distribución de pesos moleculares de cada especie química, caracterizada por el número de grupos peróxidos sin descomponer.

El modelo propuesto considera una temperatura constante, asumiendo que el sistema de atemperación es ideal en el sentido de mantener dicha temperatura. Sin embargo, es posible simular reacciones a distintas temperaturas a través de la expresión de Arrhenius para las constantes cinéticas. El efecto gel fue indirectamente considerado reduciendo el valor de la constante cinética de terminación con el aumento de conversión.

El modelo básico es autosuficiente desde el punto de vista del cálculo, y para su resolución es necesario resolver las ecuaciones (B.1), (B.2), (B.4), (B.7), (B.8), (B.16) y (B.22) de manera simultánea. Las ecuaciones del Módulo de Distribuciones deben ser integradas utilizando los resultados conseguidos con el Módulo Básico.

El Módulo Básico se resuelve utilizando una ecuación diferencial estándar con un método numérico basado en una modificación de la fórmula de Rosenbrock³ orden 2. En el Módulo de Distribuciones, un gran número de ecuaciones (más de 250.000) deben ser integradas. Por esta razón, un método de Euler explícito se utilizó, usando los intervalos de tiempo obtenidos de la resolución del Módulo Básico.

³ La función de Rosenbrock es una función no-convexa utilizada para la optimización de algoritmos introducida por Howard H. Rosenbrock en 1960.

6.3. Ajuste y validación del modelo – DEKTP

Los parámetros cinéticos empleados para la simulación se presentan en la tabla Tabla 17.

Tabla 17. Parámetros cinéticos – Polimerización MMA con DEKTP rango 110 – 130 °C

Parámetro	Unidades	Expresión	Referencia
k_{d1}, k_{d2}	s^{-1}	$1,4828 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(\frac{-99064,12}{RT}\right)$	[3]
k_{i0}	$\frac{L^2}{mol^2 \cdot s}$	0	[9]
k_{i1}, k_p	$\frac{L}{mol \cdot s}$	$4 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-18195,54}{RT}\right)$	Ajustada en este trabajo
k_{fM}	$\frac{L}{mol \cdot s}$	$2,012 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-704545,84}{RT}\right)$	Ajustada en este trabajo
k_{td}	$\frac{L}{mol \cdot s}$	$9,8 \cdot 10^7 \cdot e^{\left(\frac{-2930,18}{RT} - (bX + cX^2)\right)}$	Ajustada en este trabajo
k_{tc}	$\frac{L}{mol \cdot s}$	$0,9 \cdot k_{td}$	[6]
f		0,75	[10]

Las expresiones para k_p , k_{td} y k_{fM} fueron ajustadas en este trabajo. Como consecuencia de asumir que la estabilidad térmica en el caso de los grupos peróxidos del iniciador es la misma que para los grupos peróxidos en las cadenas de polímero, se puede determinar que $k_{d1} = k_{d2}$. Los valores ajustados para k_p coinciden con valores reportados [5]. El valor de k_{fM} es prácticamente igual a los reportados por bibliografía [6]. El ajuste para la terminación por efecto gel está en acorde con los valores de bibliografía [7].

El Módulo Básico permite el ajuste de k_p a través de los datos conocidos para la evolución de la conversión en el tiempo de las tablas del capítulo 2. El valor de k_{fM} se pudo ajustar gracias a los valores de los pesos moleculares medios utilizado el Módulo de Distribuciones.

6.4. Resultados de la simulación – DEKTP

Los resultados simulados fueron comparados con los resultados experimentales en la Figura 25, Figura 26, Figura 27 y Figura 28.

En general, se puede observar una gran correlación entre los datos ofrecidos por la simulación y los datos de carácter empírico. En la Figura 25 se puede observar la evolución de la conversión en el tiempo a las diferentes temperaturas de las cuales se conocían los valores experimentales. Además, en la Figura 26 y en la Figura 27 se puede observar un notorio cambio de pendiente en torno a los 25 minutos cuando la temperatura es de 130°C, 45 minutos cuando la temperatura es 120°C y 80 minutos cuando la temperatura es de 110°C; o cuando la conversión se aproxima al 80-90%.

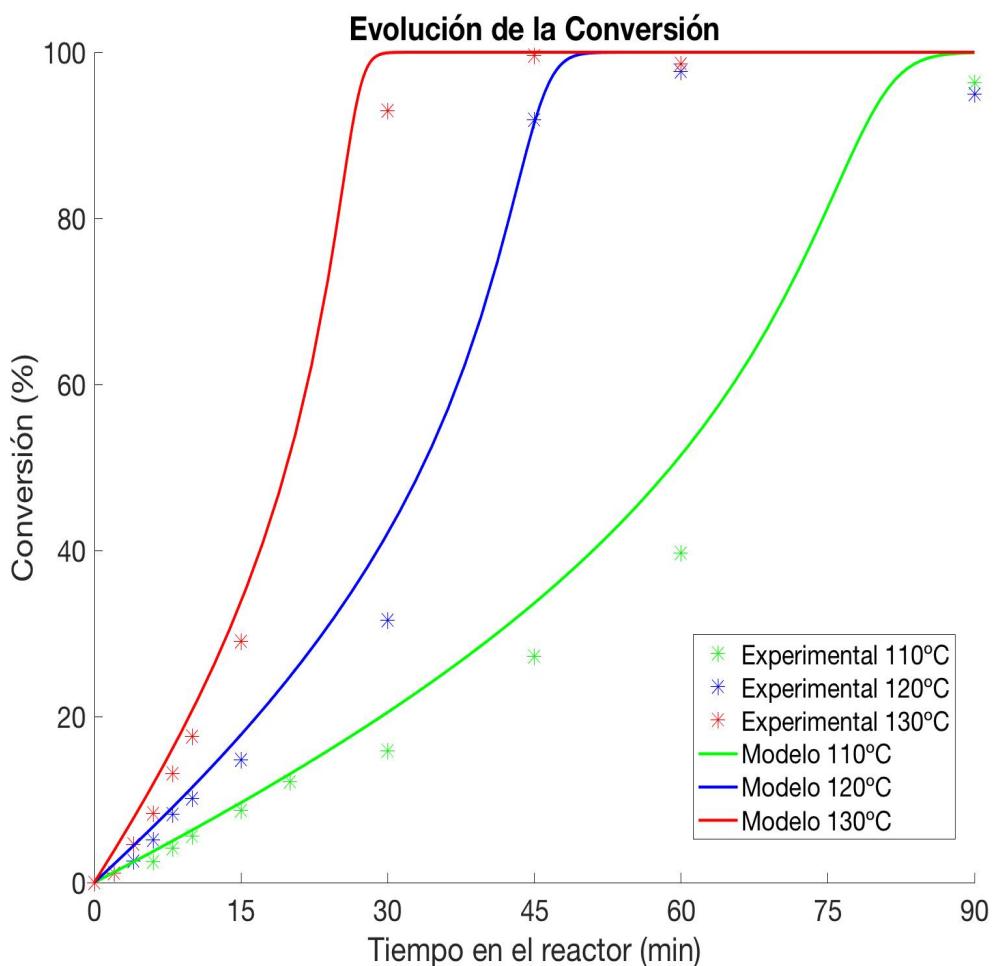


Figura 25. Evolución de la conversión en el tiempo – Modelo vs Experimental – DEKTP

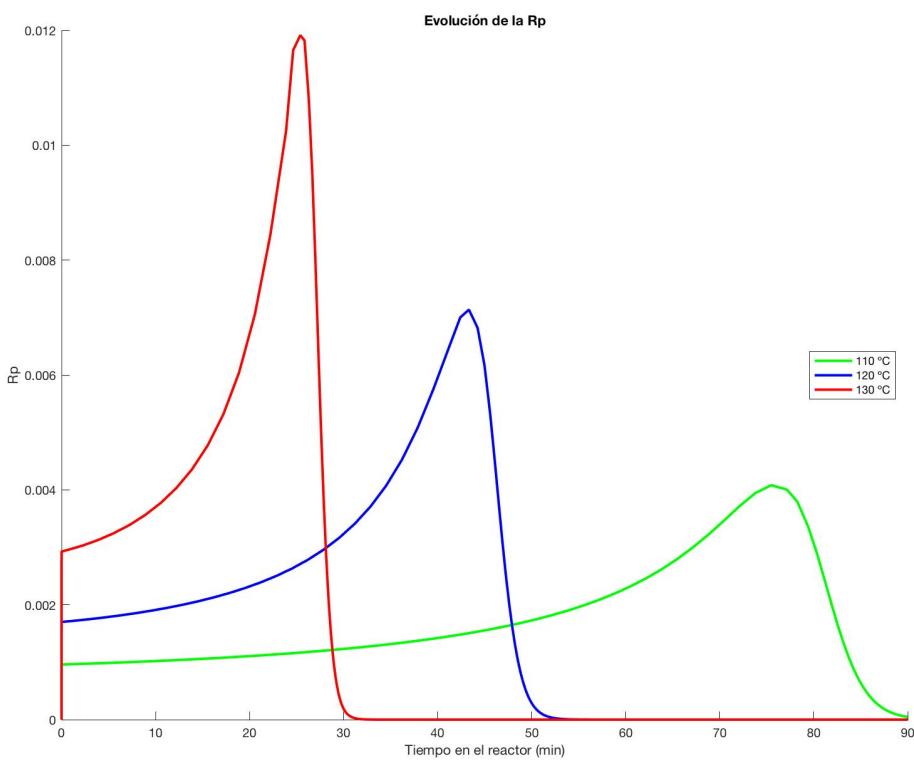


Figura 26. Evolución de la velocidad de polimerización en el tiempo – DEKTP

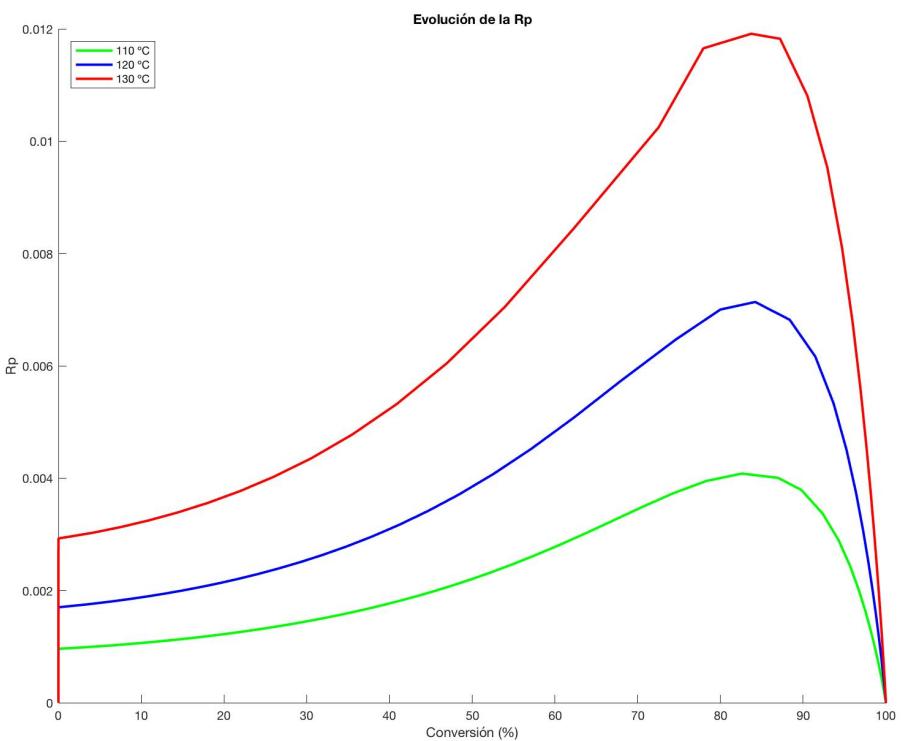


Figura 27. Evolución de la velocidad de polimerización frente a la conversión

Estos cambios son consecuencia del efecto gel, de gran importancia en la polimerización del MMA, y la consecuente ya mencionada disminución de las constantes de terminación; lo cual se traduce en el pronunciado aumento de la velocidad de polimerización que se observa.

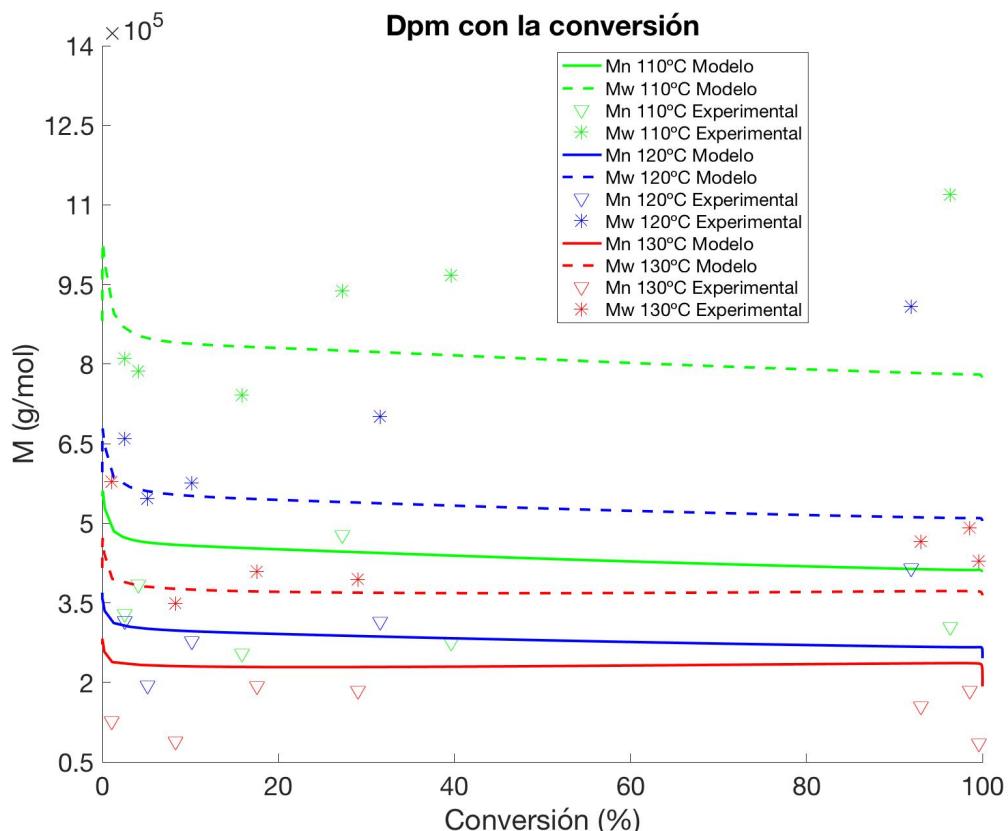
Efecto gel (Quitar este título al final)

Según [8], la ramificación suele ocurrir cuando un doble enlace terminal (que se origina tras la desproporción) es atacado por otro radical. Este fenómeno no suele ocurrir en el caso del MMA. Las consecuencias se atribuyen a que el doble enlace terminal de los monómeros tiene mucha mayor movilidad que un enlace doble terminar de una cadena, que se mueve más lentamente. Estos radicales son más propensos, por tanto, a reaccionar con monómeros que con los dobles enlaces terminales.

Modelando el efecto gel, el ratio de terminación inicial es controlado por difusión segmental, mientras que a altas conversiones este ratio es controlado por difusión translacional. En el modelo se ha incluido una ecuación elaborada por [7], en la que se han ajustado los parámetros B y C de dicha ecuación, que relaciona el valor de la constante de terminación en función del grado de avance de la reacción:

$$k_{td} = k_{td,0} * \exp -(BX + CX^2)$$

Los valores para dichos parámetros que han conseguido el buen ajuste mostrado en la Figura 25 son los de $B = 4$, $C = 5$.



Los valores de los parámetros cinéticos que se encontraron para conseguir el resultado mostrado fueron los que se muestran a continuación:

Tabla 18. Valores de la Constante de Transferencia usados en el ajuste

Temperatura (°C)	130	120	110
k_{fM} ($\frac{L}{mol \cdot s}$)	1,5	0,85	0,5

A partir de dichos resultados se puede construir la expresión de Arrhenius para la constante de transferencia al monómero como sigue, reestructurando en primero lugar los datos.

Tabla 19. Ajuste de la expresión de Arrhenius para la Constante de Transferencia

Temperatura (K)	1/T(K)	k_{fM}	$\ln(k_{fM})$
383	0,002611	0,5	-0,693147181
393	0,002545	0,85	-0,162518929
403	0,002481	1,5	0,405465108

Y con los datos en escala logarítmica, se realiza la representación para obtener la expresión de Arrhenius a partir de la pendiente y la ordenada en el origen.

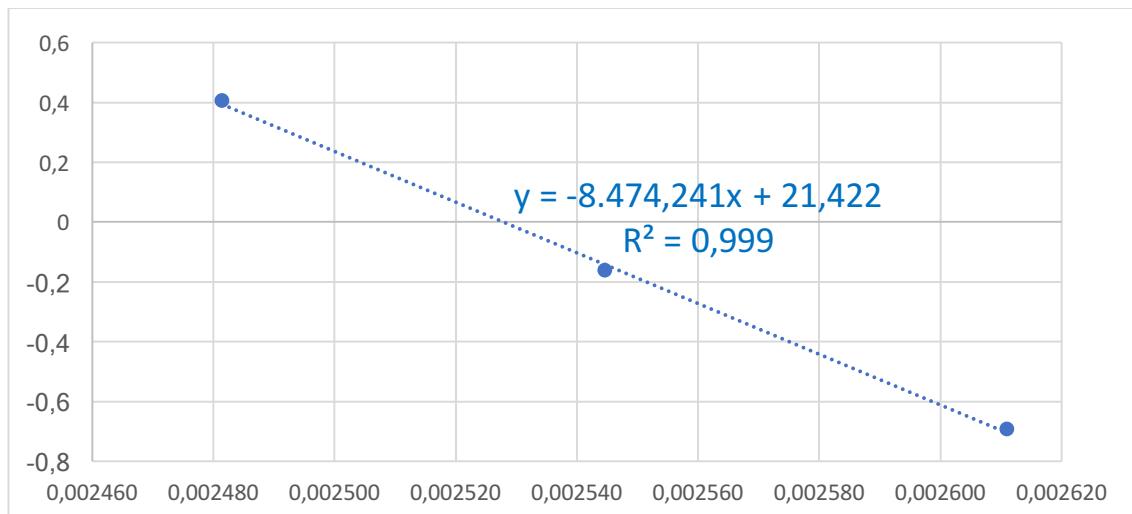


Figura 29. Representación de Arrhenius para la Constante de Transferencia

$$k_{fM} = 2,012 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-704545,84}{RT}\right)$$

6.5. Ecuaciones del sistema de reacción – PDP

La diferencia del presente sistema en comparación con las fórmulas y el modelo desarrollado en el punto anterior para el DEKTP son las ecuaciones correspondientes a la iniciación. Debido a que las fórmulas correspondientes a la polimerización y a la terminación son independientes del iniciador utilizado, como simplificación no se incluirán en el siguiente capítulo.

En este caso, el iniciador es una molécula con 2 grupos peróxidos, por lo tanto, el mecanismo de iniciador queda como sigue en la Tabla 20.

Tabla 20. Fórmulas de iniciación – PDP

Iniciación

Química



Siendo:

Tabla 21. Nomenclatura utilizada en el modelo cinético – PDP

Especie	Descripción
$I^{(2)}$	Iniciador bifuncional (PDP)
$\ddot{I}^{(1)}$	Iniciador diradical con 1 grupo peróxido sin descomponer

Los balances correspondientes al sistema con dicho iniciador se incluyen en el Anexo B.

6.6. Resultados del modelo – PDP

Los resultados simulados fueron comparados con los resultados experimentales en la Figura 30, Figura 31, Figura 32 y Figura 33.

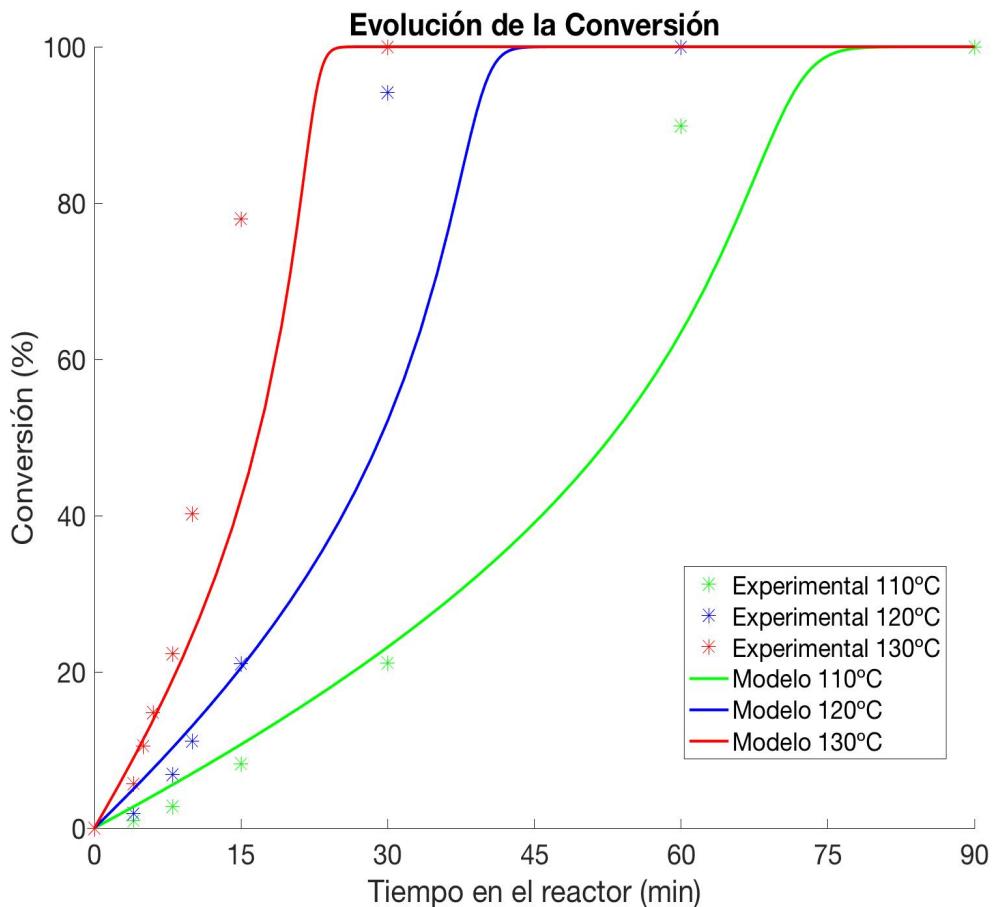


Figura 30. Evolución de la conversión en el tiempo – Modelo vs Experimental – PDP

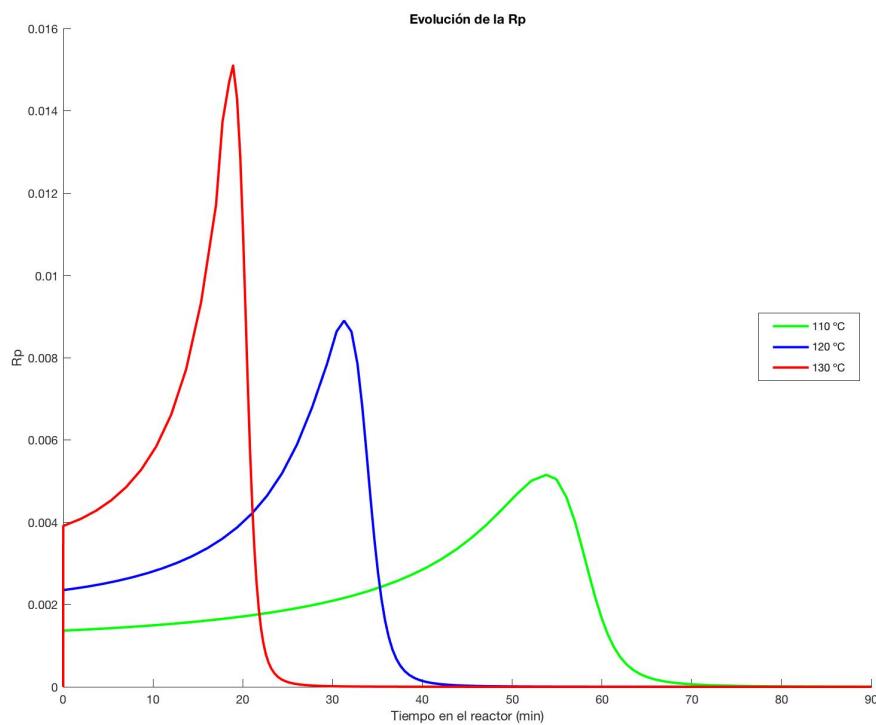


Figura 31. Evolución de la velocidad de polimerización en el tiempo – PDP

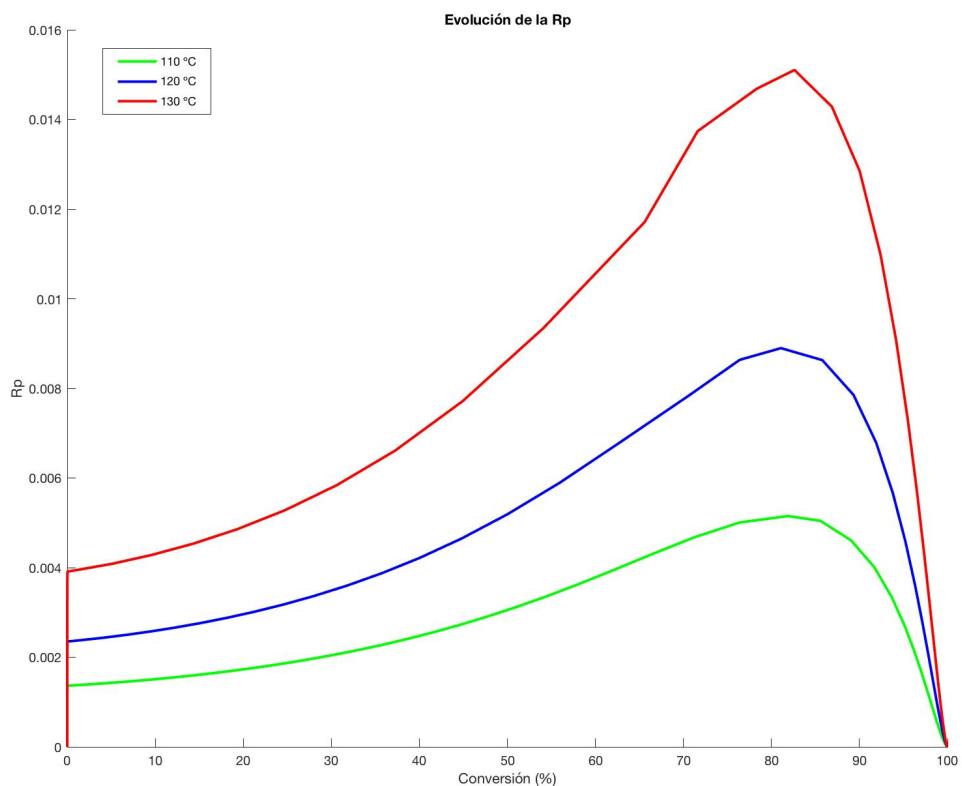


Figura 32. Evolución de la velocidad de polimerización con la conversión – PDP

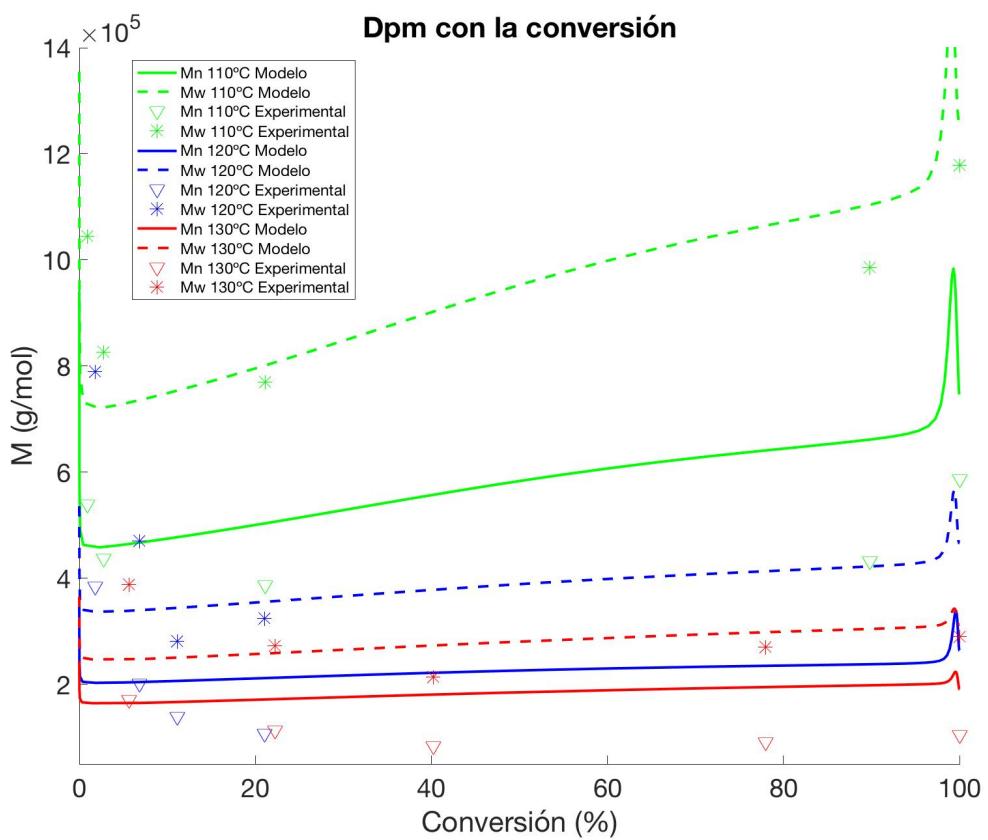


Figura 33. Evolución de la Distribución de Pesos Moleculares con la conversión – PDP

De nuevo, encontramos que el modelo construido para simular el sistema de polymerización de MMA se ajusta muy bien a los valores experimentales utilizados, ajustándose además el valor de las constantes utilizadas en el modelo a las reportadas en bibliografía.

7. Aportación al modelo

A lo largo del desarrollo del modelo, y tras la búsqueda de información en bibliografía, se ha pensado que es una aproximación razonable, que la relación entre los distintos fenómenos de terminación, combinación y desproporción; sea un factor dependiente tanto de la temperatura como del grado de avance de la reacción.

Es por ello que se han propuesto las siguientes ecuaciones, para comprobar la respuesta del modelo y, por tanto, poder aproximar el ajuste del modelo y mejorar la descripción del efecto gel para la terminación con grados de avance por encima del 60%, ya que la respuesta ofrecida por el modelo antes de la corrección no correspondía con los datos empíricos a partir de dicho valor.

$$k_{tc} = \frac{X}{1-X} k_{td} \quad (\text{Ec. 6. 1})$$

$$k_{tc} = \frac{X^2}{1-X} k_{td} \quad (\text{Ec. 6. 2})$$

$$k_{tc} = \frac{X}{1-X^2} k_{td} \quad (\text{Ec. 6. 3})$$

$$k_{tc} = \frac{X}{(1-X)^2} k_{td} \quad (\text{Ec. 6. 4})$$

En la Figura 34 se pueden observar la representación de dichas evoluciones para comprobar cómo evolucionan una sobre la otra, variando la x (k_{td}) de 0 a 1.

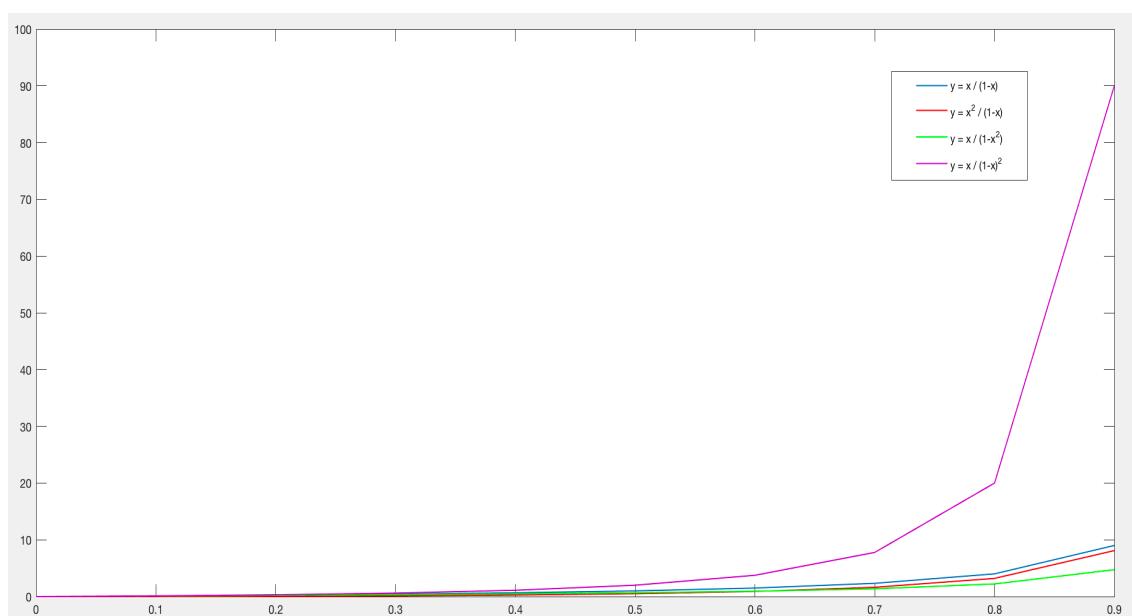


Figura 34. Diferentes evoluciones para la relación de los métodos de terminación

De las simulaciones realizadas para cada una de dichas expresiones, la que obtuvo un mejor ajuste fue la (Ec. 6. 3, el cual se puede observar en la Figura 35.

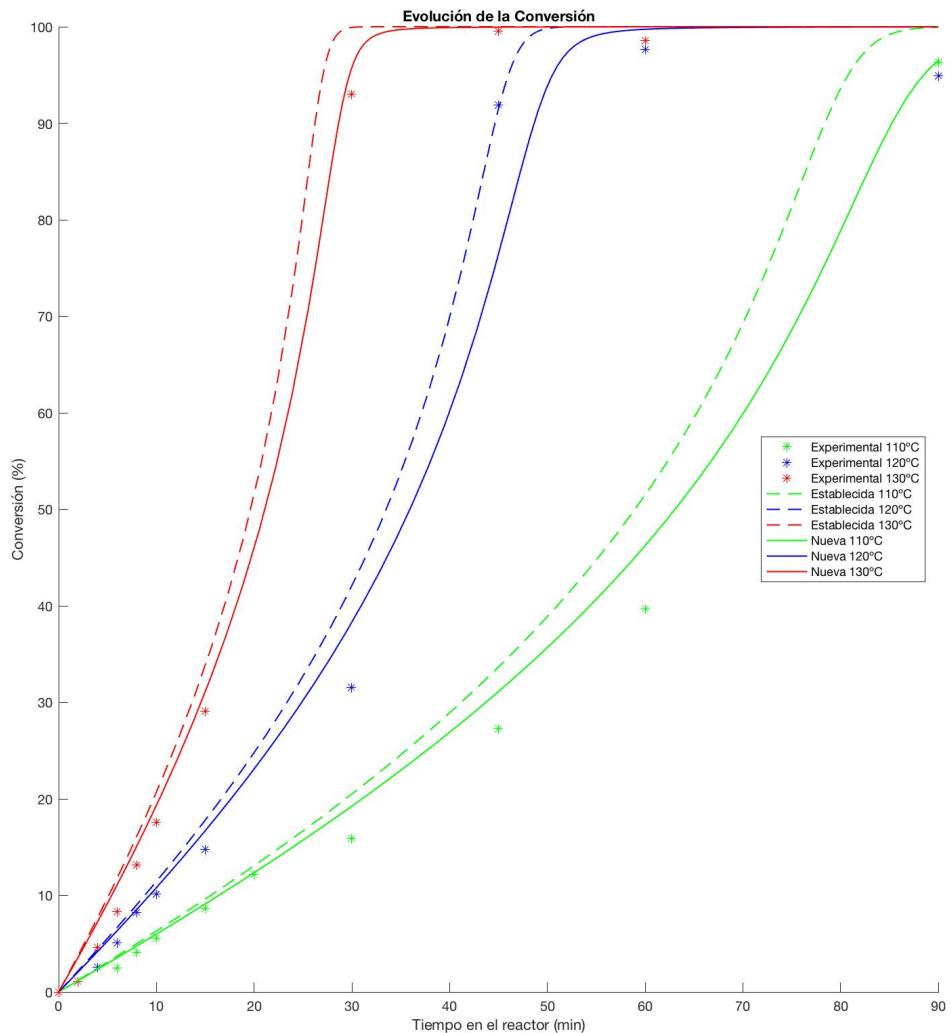


Figura 35. Conversión frente al tiempo con la nueva propuesta para la terminación – DEKTP

Para la comparación, se representa en línea continua la nueva propuesta para la relación entre la desproporción y la combinación, frente a los resultados planteados en el capítulo de validación del modelo del presente trabajo.

En dicha figura vemos un ajuste aparentemente mejor que el modelo validado. La relación establecida entre las dos constantes, aparentemente no frena el efecto de aceleración de la velocidad de polimerización causado por el efecto gel; sin embargo, si reduce la velocidad de polimerización a partir del 85-90% de conversión de monómero; simulando de mejor manera lo que parecen indicar los valores experimentales.

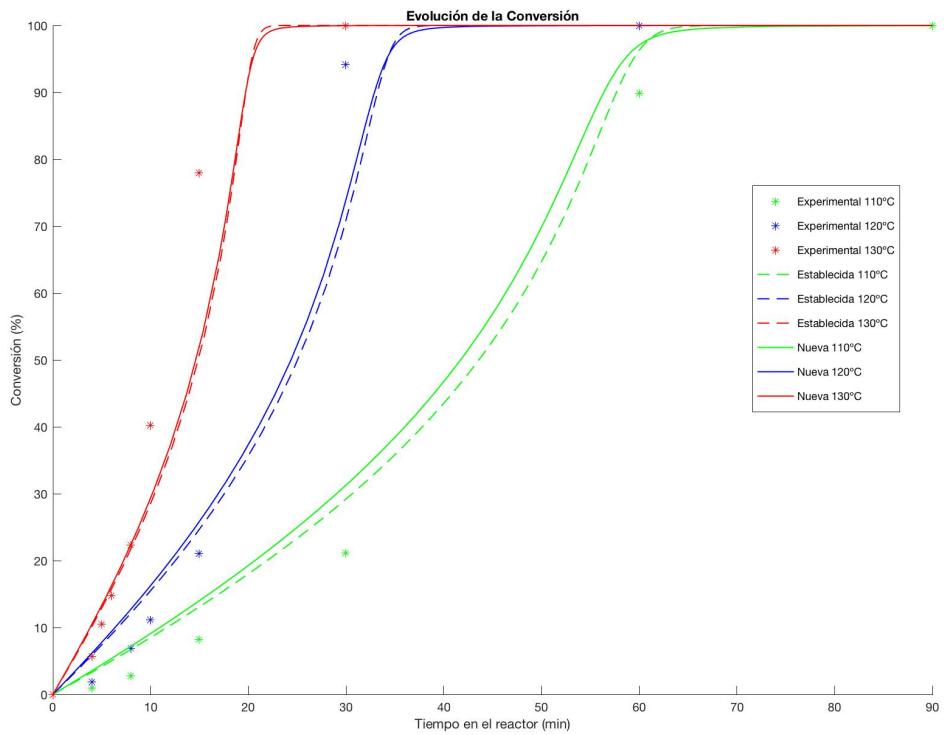


Figura 36. Conversión frente al tiempo con la nueva propuesta para la terminación – PDP

Anexo A

Modelo matemático: polimerización en masa de MMA utilizando DEKTP

Este modelo matemático está basado en los mecanismos de reacción de la Tabla 16 y considera los balances de materia para las especies químicas en el medio de reacción.

A.1. Módulo Básico

A.1.1. Balance de los reactivos y productos de naturaleza no polimérica

Iniciador – DEKTP

$$\frac{d}{dt}([I^{(3)}]V) = -3k_{d1}[I^{(3)}]V \quad (\text{A. 1})$$

Monómero – MMA

Asumiendo la hipótesis de cadena larga, la propagación es la única reacción de consumo de monómero.

$$\frac{d}{dt}([M]V) = -R_p \cdot V = -K_p[M](\dot{R} + 2\ddot{R})V \quad (\text{A. 2})$$

Donde R_p es la velocidad de polimerización global, y

$$[\dot{R}] = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} [\dot{M}_n^{(i)}] \quad (\text{A. 3})$$

$$[\ddot{R}] = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} [\ddot{M}_n^{(i)}] \quad (\text{A. 4})$$

representan la concentración total de monoradicales y diradicales respectivamente.

A.1.2. Especies radicales

Considerando los balances de materia de todas las especies radicalarias en las reacciones, el resultado de los balances resulta:

$$\frac{d}{dt}([\ddot{I}^{(2)}]V) = (3fk_{d1}[I^{(3)}] - 2k_{i1}[\ddot{I}^{(2)}][M])V \quad (\text{A. 5})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}([\dot{M}_1^{(0)}]V) = & \left\{ k_{i0}[M] \right. \\ & - \left(k_p[\dot{M}_1^{(0)}] - 2k_{fM}([\dot{R}] + 2[\ddot{R}]) + k_{fM}[\dot{M}_1^{(0)}] \right)[M] \\ & \left. - k_{tc}([\dot{R}] + 2[\ddot{R}])[\dot{M}_1^{(0)}] \right\} V \end{aligned} \quad (\text{A. 6})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}([\ddot{M}_1^{(2)}]V) = & \left\{ (2k_{i1}[\ddot{I}^{(2)}] - 2k_{i1}[\ddot{M}_1^{(2)}] - 2k_{fM}[\ddot{M}_1^{(2)}])[M] \right. \\ & \left. - 2(k_{tc} + k_{td})[\ddot{M}_1^{(2)}]([\dot{R}] + 2[\ddot{R}]) \right\} V \end{aligned} \quad (\text{A. 7})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}([\ddot{M}_n^{(i)}]V) = & \left\{ 2k_p[M]([\ddot{M}_{n-1}^{(i)}] - [\ddot{M}_n^{(i)}]) - 2k_{fM}[M][\ddot{M}_n^{(i)}] \right. \\ & - 2(k_{tc} + k_{td})([\dot{R}] + 2[\ddot{R}])[\ddot{M}_n^{(i)}] \\ & \left. + 2k_{tc} \sum_{j=0}^i \sum_{m=1}^{n-1} [\ddot{M}_{n-m}^{(i-j)}][\ddot{M}_m^{(j)}] \right\} V \\ & (n \geq 2, i = 2, 4, 6 \dots) \end{aligned} \quad (\text{A. 8})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}([\dot{M}_n^{(i)}]V) = & \left\{ (k_p([\dot{M}_{n-1}^{(i)}] - [\dot{M}_n^{(i)}]) + k_{fM}(2[\dot{M}_n^{(i)}] - [\dot{M}_n^{(i)}]))[M] \right. \\ & - (k_{tc} + k_{td})([\dot{R}] + 2[\ddot{R}])[\dot{M}_n^{(i)}] \\ & + 2k_{tc} \sum_{j=0}^i \sum_{m=1}^{n-1} [\dot{M}_{n-m}^{(i-j)}][\dot{M}_m^{(j)}] - 2k_{td}([\dot{R}] + 2[\ddot{R}])[\dot{M}_n^{(i)}] \\ & \left. + k_{d2} \sum_{j=i+1}^{\infty} \sum_{m=n+1}^{\infty} p_{mj}(n, i) j [\dot{M}_m^{(j)}] \right\} V \\ & (n \geq 2, i = 2, 4, 6 \dots) \end{aligned} \quad (\text{A. 9})$$

Donde $p_{mj}(n, i)$ denota la probabilidad de ruptura en la cadena de polímero de longitud m y j grupos peróxidos sin descomponer, resultado en una cadena monoradical de longitud n con i grupos peróxidos sin descomponer.

Añadiendo esta probabilidad sobre todos los ns y is , se puede probar como sigue:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^{\infty} \sum_{m=n+1}^{\infty} p_{mj}(n, i) j [M_m^{(j)}] = 2 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} i [M_m^{(i)}] = 2[Pe_P] \quad (\text{A. 10})$$

Donde $[Pe_P]$ es la concentración de grupos peróxido en las cadenas de polímero.

Rescribiendo las ecuaciones para la concentración total de monoradicales y diradicales:

$$\frac{d}{dt}([\dot{R}]V) = \left\{ k_{i0}[M] + 4k_{fM}[M][\ddot{R}] - 2(k_{tc} + k_{td})[\dot{R}]^2 + 8k_{td}[\ddot{R}]^2 + 2k_{d2}[Pe_P] \right\} V \quad (\text{A. 11})$$

$$\frac{d}{dt}([\ddot{R}]V) = \left\{ (2k_{i1}[\ddot{I}^{(2)}] - 2k_{fM}[\ddot{R}])[M] - 2k_{tc}[\dot{R}]([\dot{R}] + 2[\ddot{R}]) - 2k_{td}[\ddot{R}]([\dot{R}] + 4[\ddot{R}]) \right\} V \quad (\text{A. 12})$$

A.1.3. Especies poliméricas

$$\frac{d}{dt} ([M_n^{(i)}]V) = \left\{ k_{fM}[M][\dot{M}_n^{(i)}] + \frac{k_{tc}}{2} \sum_{j=0}^i \sum_{m=1}^{n-1} [\ddot{M}_{n-m}^{(i-j)}][\dot{M}_m^{(j)}] + k_{td}([\dot{R}] + 2[\ddot{R}])[\dot{M}_n^{(i)}] - k_{d2}i[M_n^{(i)}] \right\} V \quad (\text{A. 13})$$

(n ≥ 2, i = 0, 1, 2 ...)

La concentración de polímero con i grupos peróxidos sin descomponer en las cadenas puede calcularse mediante:

$$[P^{(i)}] = \sum_{n=1}^{\infty} [M_n^{(i)}] \quad (\text{A. 14})$$

La concentración total de polímero entonces es:

$$[P] = \sum_{i=0}^{\infty} [P^{(i)}] = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{n=2}^{\infty} [M_n^{(i)}] \quad (\text{A. 15})$$

Por lo tanto, sumando la ecuación A.12 para todos los ns y todos los is , el balance global de materia al polímero resulta en:

$$\frac{d}{dt} ([P]V) = \left\{ k_{fM}[M][\dot{R}] + \frac{k_{tc}}{2} [\dot{R}]^2 + k_{td}[\dot{R}]([\dot{R}] + 2[\ddot{R}]) - k_{d2}[Pe_P] \right\} V \quad (\text{A. 16})$$

A.1.4. Grupos peróxidos

La concentración total de grupos peróxidos es:

$$[Pe] = 3[I^{(3)}] + 2[\ddot{I}^{(2)}] + [Pe_{\dot{R}}] + [Pe_{\ddot{R}}] + [Pe_P] \quad (\text{A. 17})$$

con:

$$[Pe_{\dot{R}}] = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} i[\dot{M}_n^{(i)}] \quad (\text{A. 18})$$

$$[Pe_{\ddot{R}}] = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} i[\ddot{M}_n^{(i)}] \quad (\text{A. 19})$$

$$[Pe_P] = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} i[M_n^{(i)}] \quad (\text{A. 20})$$

donde $[Pe_{\dot{R}}]$, $[Pe_{\ddot{R}}]$, $[Pe_P]$ representan la concentración molar de grupos peróxidos acumulados en monoradicales, diradicales y especies poliméricas respectivamente.

Asumiendo el estado pseudo-estacionario para las especies radicales, la variación de su concentración en el tiempo ha de ser cero:

$$\frac{d[Pe]}{dt} = 3 \frac{d[I^{(3)}]}{dt} + \frac{d[Pe_P]}{dt} \quad (\text{A. 21})$$

Los grupos peróxidos son consumidos solo por las reacciones de descomposición en el iniciador y las cadenas de polímero. Por lo tanto:

$$\frac{d[Pe]}{dt} = -3k_d[I^{(3)}] - k_{d2}[Pe_P] \quad (\text{A. 22})$$

La concentración total de grupos peróxidos contenidos en cadenas poliméricas puede ser, por tanto, calculada como sigue:

$$\frac{d[Pe_P]}{dt} = 6k_{d1}[I^{(3)}] - k_{d2}[Pe_P] \quad (\text{A. 23})$$

A.1.5. Conversión

El valor de la conversión se calcula de acuerdo a:

$$x = \frac{[M]_0 V_0 - [M]V}{[M]_0 V_0} \quad (\text{A. 24})$$

Donde el subíndice 0 indica el estado inicial. En este modelo, el efecto de la contracción de volumen se desprecia, por lo que la expresión se puede simplificar:

$$x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} \quad (\text{A. 25})$$

Para resolver el sistema dinámico, se deben resolver simultáneamente las ecuaciones (A. 1), (A. 2), (A. 5), (A. 11), (A. 12), (A. 16), (A. 23), (A. 24); para determinar la evolución de las especies $[I^{(3)}]$, $[M]$, $[\dot{I}^{(2)}]$, $[\dot{R}]$, $[\ddot{R}]$, $[P]$, $[Pe_P]$ y la conversión x.

A.2. Módulo de distribuciones

Asumiendo de nuevo el modelo pseudo-estacionario y, considerando las ecuaciones A.8 y A.9, todas las derivadas con respecto al tiempo valen 0 y es posible deducir las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} [\ddot{M}_n^{(i)}] &= \frac{k_p[M][\ddot{M}_{n-1}^{(i)}] + k_{tc} \sum_{j=1}^i \sum_{m=1}^{n-1} [\ddot{M}_{n-m}^{(i-j)}][\ddot{M}_m^{(j)}]}{(k_p + k_{fM})[M] + (k_{tc} + k_{tc})([\dot{R}] + 2[\ddot{R}])} \\ &\quad (n \geq 2, i = 2, 4, 6 \dots) \end{aligned} \quad (\text{A. 26})$$

$$\begin{aligned} [\dot{M}_n^{(i)}] &= \frac{\left(k_p[\dot{M}_{n-1}^{(i)}] + 2k_{fM}[\ddot{M}_n^{(i)}]\right)[M] + 2k_{tc} \sum_{j=0}^i \sum_{m=1}^{n-1} [\ddot{M}_{n-m}^{(i-j)}][\dot{M}_m^{(j)}]}{(k_p + k_{fM})[M] + k_{tc}[M]([\dot{R}] + 2[\ddot{R}])} \\ &+ \frac{2k_{td}[\ddot{M}_n^{(i)}]([\dot{R}] + 2[\ddot{R}]) + k_{d2} \sum_{j=i+1}^{\infty} \sum_{m=n+1}^{\infty} p_{mj}(n, i) j [\dot{M}_m^{(j)}]}{(k_p + k_{fM})[M] + k_{tc}[M]([\dot{R}] + 2[\ddot{R}])} \\ &\quad (n \geq 2, i = 0, 1, 2 \dots) \end{aligned} \quad (\text{A. 27})$$

Definiendo el siguiente ratio molar:

$$\sigma_2 = \frac{[\ddot{M}_1^{(2)}]}{[\dot{R}] + 2[\ddot{R}]} \quad (\text{A. 28})$$

y los siguientes parámetros cinéticos dimensionales:

$$\tau = \frac{k_{fM}}{k_p} \quad (\text{A. 29})$$

$$\beta = \frac{k_{tc} R_p}{(k_p[M])^2} = \frac{k_{tc}([\dot{R}] + 2[\ddot{R}])}{k_p[M]} \quad (\text{A. 30})$$

$$\alpha = \tau + \beta \quad (\text{A. 31})$$

$$\gamma = \frac{k_{d2}}{k_p} \quad (\text{A. 32})$$

Reemplazando las expresiones en las ecuaciones A.25, A.26, A.27 y A.28 en la ecuación A.23 y resolviendo la fórmula resultante, se obtiene la expresión explícita para la distribución de pesos moleculares (MWD) para los diradicales:

$$[\ddot{M}_n^{(2k)}] = \frac{1}{(1+\alpha)^{n-1}} (\beta \sigma_2)^{k-1} \frac{(n+k-2)!}{(n-k)! k! (k-1)!} [\ddot{M}_1^{(2)}] \quad (\text{A. 33})$$

$$(n \geq 2, k = 1, 2, 3 \dots)$$

La ecuación A.24 también puede reescribirse como:

$$[\dot{M}_n^{(i)}] = \frac{1}{1+\alpha} \left([\dot{M}_{n-1}^{(i)}] + 2\tau [\dot{M}_n^{(i)}] + \frac{2\beta}{[\dot{R}] + 2[\ddot{R}]} \sum_{j=0}^i \sum_{m=1}^{n-1} [\dot{M}_{n-m}^{(i-j)}] [\dot{M}_m^{(j)}] + \frac{\gamma}{[M]} \psi(n, i) \right) \quad (\text{A. 34})$$

$$(n \geq 2, k = 1, 2, 3 \dots)$$

donde:

$$\psi(n, i) = \sum_{j=i+1}^{\infty} \sum_{m=n+1}^{\infty} p_{mj}(n, i) j [M_m^{(j)}] \quad (\text{A. 35})$$

Las ecuaciones A.30 y A.31 deben ser resueltas utilizando las ecuaciones A.5 y A.6. El NCDL (*Number Chain Length Distribution*) para las especies de PMMA puede ser obtenido integrando la ecuación A.12 con las expresiones deducidas para $[\dot{M}_n^{(i)}]$.

El máximo valor de longitud de cadena (n), y de grupos peróxidos (i) simulado por la resolución del modelo se determinan realizando las simulaciones con un número máximo de grupos peróxidos sin descomponer alto (hasta 30) y un número de longitud de cadena máximo muy alto (hasta 25000 unidades repetitivas de monómero). El número máximo de longitud de cadena y de grupos peróxidos simulados son después adaptados con el objetivo de asegurar que el sistema simula las especies que determinan la estructura molecular del polímero y los valores de los pesos moleculares medio, y que, al mismo tiempo, minimiza el tiempo requerido para las simulaciones.

Se considera que todos los grupos peróxidos i en la cadena de polímero tienen la misma estabilidad térmica, con el objetivo de contar la formación de monoradicales de las rupturas aleatorias de dichos peróxidos. El modelo también asume que los grupos peróxidos se distribuyen de manera uniforme a lo largo de la cadena. Para un instante dado en que se produce la descomposición de un grupo peróxido, la cadena resulta en la generación de dos monoradicales, uno de los cuales de longitud m , siendo el otro de $n-m$. Estas cadenas tendrán respectivamente $i-j$ y $j-1$ grupos peróxidos sin descomponer. Por lo tanto, si los grupos peróxidos están uniformemente distribuidos:

$$\frac{j-1}{n-m} = \frac{i-j}{m}$$

Por lo tanto:

$$j = \frac{i(m-n) + m}{n}$$

La ruptura de $M_n^{(i)}$ genera dos monoradicales, uno de longitud m con $i-j$ grupos peróxidos, y otra de longitud $n-m$ con $j-1$ grupos peróxidos, llamadas $\dot{M}_m^{(i-j)}$ y $\dot{M}_{n-m}^{(j-1)}$. Dichos monoradicales son generados a una velocidad determinada por $k_{d2} i [M_n^{(i)}]$.

A.2.1. Pesos moleculares medios

El peso molecular medio en número, en peso y la polidispersidad se calculan, respectivamente, como sigue:

$$\bar{M}_n = M_M \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{n=2}^{\infty} n [M_n^{(i)}]}{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{n=2}^{\infty} [M_n^{(i)}]} \quad (\text{A. 36})$$

$$\bar{M}_w = M_M \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 [M_n^{(i)}]}{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{n=2}^{\infty} n [M_n^{(i)}]} \quad (\text{A. 37})$$

$$D = \frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_w} \quad (\text{A. 38})$$

Donde M_M es el peso molecular de la unidad repetitiva de MMA.

Anexo B

Modelo matemático: polimerización en masa de MMA utilizando PDP

Este modelo matemático está basado en los mecanismos de reacción de la Tabla 16 y Tabla 20; y considera los balances de materia para las especies químicas en el medio de reacción.

B.1. Módulo Básico

B.1.1. Balance de los reactivos y productos de naturaleza no polimérica

Iniciador – PDP

$$\frac{d}{dt}([I^{(2)}]V) = -2k_{d1}[I^{(2)}]V \quad (\text{B. } 1)$$

Monómero – MMA

Asumiendo la hipótesis de cadena larga, la propagación es la única reacción de consumo de monómero.

$$\frac{d}{dt}([M]V) = -R_p \cdot V = -R_p[M](\dot{R} + 2\ddot{R})V \quad (\text{B. } 2)$$

Donde R_p es la velocidad de polimerización global, y

$$[\dot{R}] = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} [\dot{M}_n^{(i)}] \quad (\text{B. } 3)$$

$$[\ddot{R}] = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} [\ddot{M}_n^{(i)}] \quad (\text{B. } 4)$$

representan la concentración total de monoradicales y diradicales respectivamente.

B.1.2. Especies radicales

Considerando los balances de materia de todas las especies radicalarias en las reacciones, el resultado de los balances resulta:

$$\frac{d}{dt}([\dot{I}^{(1)}]V) = (2fk_{d1}[I^{(2)}] - k_{i1}[\ddot{I}^{(1)}][M])V \quad (\text{B. 5})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}([\dot{M}_1^{(0)}]V) = & \left\{ k_{i1}[M] \right. \\ & - \left(k_p[\dot{M}_1^{(0)}] - 2k_{fM}([\dot{R}] + 2[\ddot{R}]) + k_{fM}[\dot{M}_1^{(0)}] \right)[M] \\ & \left. - k_{tc}([\dot{R}] + 2[\ddot{R}])[\dot{M}_1^{(0)}] \right\} V \end{aligned} \quad (\text{B. 6})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}([\ddot{M}_1^{(2)}]V) = & \left\{ (2k_{i1}[\ddot{I}^{(2)}] - 2k_{i1}[\ddot{M}_1^{(2)}] - 2k_{fM}[\ddot{M}_1^{(2)}])[M] \right. \\ & \left. - 2(k_{tc} + k_{td})[\ddot{M}_1^{(2)}]([\dot{R}] + 2[\ddot{R}]) \right\} V \end{aligned} \quad (\text{B. 7})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}([\ddot{M}_n^{(i)}]V) = & \left\{ 2k_p[M]([\ddot{M}_{n-1}^{(i)}] - [\ddot{M}_n^{(i)}]) - 2k_{fM}[M][\ddot{M}_n^{(i)}] \right. \\ & - 2(k_{tc} + k_{td})([\dot{R}] + 2[\ddot{R}])[\ddot{M}_n^{(i)}] \\ & \left. + 2k_{tc} \sum_{j=0}^i \sum_{m=1}^{n-1} [\ddot{M}_{n-m}^{(i-j)}][\ddot{M}_m^{(j)}] \right\} V \\ & (n \geq 2, i = 2, 4, 6 \dots) \end{aligned} \quad (\text{B. 8})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}([\dot{M}_n^{(i)}]V) = & \left\{ (k_p([\dot{M}_{n-1}^{(i)}] - [\dot{M}_n^{(i)}]) + k_{fM}(2[\dot{M}_n^{(i)}] - [\dot{M}_n^{(i)}]))[M] \right. \\ & - (k_{tc} + k_{td})([\dot{R}] + 2[\ddot{R}])[\dot{M}_n^{(i)}] \\ & + 2k_{tc} \sum_{j=0}^i \sum_{m=1}^{n-1} [\dot{M}_{n-m}^{(i-j)}][\dot{M}_m^{(j)}] - 2k_{td}([\dot{R}] + 2[\ddot{R}])[\dot{M}_n^{(i)}] \\ & \left. + k_{d2} \sum_{j=i+1}^{\infty} \sum_{m=n+1}^{\infty} p_{mj}(n, i) j [M_m^{(j)}] \right\} V \\ & (n \geq 2, i = 2, 4, 6 \dots) \end{aligned} \quad (\text{B. 9})$$

Donde $p_{mj}(n, i)$ denota la probabilidad de ruptura en la cadena de polímero de longitud m y j grupos peróxidos sin descomponer, resultado en una cadena monoradical de longitud n con i grupos peróxidos sin descomponer.

Añadiendo esta probabilidad sobre todos los ns y is , se puede probar como sigue:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^{\infty} \sum_{m=n+1}^{\infty} p_{mj}(n, i) j [M_m^{(j)}] = 2 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} i [M_m^{(i)}] = 2[Pe_P] \quad (\text{B. 10})$$

Donde $[Pe_P]$ es la concentración de grupos peróxido en las cadenas de polímero.

Rescribiendo las ecuaciones para la concentración total de monoradicales y diradicales:

$$\frac{d}{dt} ([\dot{R}]V) = \left\{ k_{i0}[M] + 4k_{fM}[M][\ddot{R}] - 2(k_{tc} + k_{td})[\dot{R}]^2 + 8k_{td}[\ddot{R}]^2 + 2k_{d2}[Pe_P] \right\} V \quad (\text{B. 11})$$

$$\frac{d}{dt} ([\ddot{R}]V) = \left\{ (2k_{i1}[\ddot{I}^{(1)}] - 2k_{fM}[\ddot{R}])[M] - 2k_{tc}[\ddot{R}]([\dot{R}] + 2[\ddot{R}]) - 2k_{td}[\ddot{R}]([\dot{R}] + 4[\ddot{R}]) \right\} V \quad (\text{B. 12})$$

B.1.3. Especies poliméricas

$$\frac{d}{dt} ([M_n^{(i)}]V) = \left\{ k_{fM}[M][\dot{M}_n^{(i)}] + \frac{k_{tc}}{2} \sum_{j=0}^i \sum_{m=1}^{n-1} [\ddot{M}_{n-m}^{(i-j)}][\dot{M}_m^{(j)}] + k_{td}([\dot{R}] + 2[\ddot{R}])[\dot{M}_n^{(i)}] - k_{d2}i[M_n^{(i)}] \right\} V \quad (B. 13)$$

(n ≥ 2, i = 0, 1, 2 ...)

La concentración de polímero con i grupos peróxidos sin descomponer en las cadenas puede calcularse mediante:

$$[P^{(i)}] = \sum_{n=1}^{\infty} [M_n^{(i)}] \quad (B. 14)$$

La concentración total de polímero entonces es:

$$[P] = \sum_{i=0}^{\infty} [P^{(i)}] = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{n=2}^{\infty} [M_n^{(i)}] \quad (B. 15)$$

Por lo tanto, sumando la ecuación A.13 para todos los ns y todos los is , el balance global de materia al polímero resulta en:

$$\frac{d}{dt} ([P]V) = \left\{ k_{fM}[M][\dot{R}] + \frac{k_{tc}}{2} [\dot{R}]^2 + k_{td}[\dot{R}]([\dot{R}] + 2[\ddot{R}]) - k_{d2}[Pe_P] \right\} V \quad (B. 16)$$

B.1.4. Grupos peróxidos

La concentración total de grupos peróxidos es:

$$[Pe] = 3[I^{(3)}] + 2[\ddot{I}^{(2)}] + [Pe_{\dot{R}}] + [Pe_{\ddot{R}}] + [Pe_P] \quad (\text{B. 17})$$

con:

$$[Pe_{\dot{R}}] = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} i[\dot{M}_n^{(i)}] \quad (\text{B. 18})$$

$$[Pe_{\ddot{R}}] = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} i[\ddot{M}_n^{(i)}] \quad (\text{B. 19})$$

$$[Pe_P] = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} i[M_n^{(i)}] \quad (\text{B. 20})$$

donde $[Pe_{\dot{R}}]$, $[Pe_{\ddot{R}}]$, $[Pe_P]$ representan la concentración molar de grupos peróxidos acumulados en monoradicales, diradicales y especies poliméricas respectivamente.

Asumiendo el estado pseudo-estacionario para las especies radicales, la variación de su concentración en el tiempo ha de ser cero:

$$\frac{d[Pe]}{dt} = 3 \frac{d[I^{(3)}]}{dt} + \frac{d[Pe_P]}{dt} \quad (\text{B. 21})$$

Los grupos peróxidos son consumidos solo por las reacciones de descomposición en el iniciador y las cadenas de polímero. Por lo tanto:

$$\frac{d[Pe]}{dt} = -3k_d[I^{(3)}] - k_{d2}[Pe_P] \quad (\text{B. 22})$$

La concentración total de grupos peróxidos contenidos en cadenas poliméricas puede ser, por tanto, calculada como sigue:

$$\frac{d[Pe_P]}{dt} = 6k_{d1}[I^{(3)}] - k_{d2}[Pe_P] \quad (\text{B. 23})$$

B.1.5. Conversión

El valor de la conversión se calcula de acuerdo a:

$$x = \frac{[M]_0 V_0 - [M]V}{[M]_0 V_0} \quad (\text{B. 24})$$

Donde el subíndice 0 indica el estado inicial. En este modelo, el efecto de la contracción de volumen se desprecia, por lo que la expresión se puede simplificar:

$$x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} \quad (\text{B. 25})$$

Para resolver el sistema dinámico, se deben resolver simultáneamente las ecuaciones (A. 1), (A. 2), (A. 5), (A. 11), (A. 12), **iError! No se encuentra el origen de la referencia.**, (A. 23), (A. 24); para determinar la evolución de las especies $[I^{(3)}]$, $[M]$, $[\dot{I}^{(2)}]$, $[\dot{R}]$, $[\ddot{R}]$, $[P]$, $[Pe_P]$ y la conversión x .

B.2. Módulo de distribuciones

Asumiendo de nuevo el modelo pseudo-estacionario y, considerando las ecuaciones B.8 y B.9, todas las derivadas con respecto al tiempo valen 0 y es posible deducir las siguientes expresiones:

$$\left[\ddot{M}_n^{(i)} \right] = \frac{k_p[M] \left[\ddot{M}_{n-1}^{(i)} \right] + k_{tc} \sum_{j=1}^i \sum_{m=1}^{n-1} \left[\ddot{M}_{n-m}^{(i-j)} \right] \left[\ddot{M}_m^{(j)} \right]}{(k_p + k_{fM})[M] + (k_{tc} + k_{td})([\dot{R}] + 2[\ddot{R}])} \quad (\text{B. 26})$$

$$(n \geq 2, i = 2, 4, 6 \dots)$$

$$\begin{aligned} & \left[\dot{M}_n^{(i)} \right] \\ &= \frac{\left(k_p \left[\dot{M}_{n-1}^{(i)} \right] + 2k_{fM} \left[\ddot{M}_n^{(i)} \right] \right) [M] + 2k_{tc} \sum_{j=0}^i \sum_{m=1}^{n-1} \left[\ddot{M}_{n-m}^{(i-j)} \right] \left[\dot{M}_m^{(j)} \right]}{(k_p + k_{fM})[M] + k_{tc} [M] ([\dot{R}] + 2[\ddot{R}])} \\ &+ \frac{2k_{td} \left[\ddot{M}_n^{(i)} \right] ([\dot{R}] + 2[\ddot{R}]) + k_{d2} \sum_{j=i+1}^{\infty} \sum_{m=n+1}^{\infty} p_{mj}(n, i) j \left[M_m^{(j)} \right]}{(k_p + k_{fM})[M] + k_{tc} [M] ([\dot{R}] + 2[\ddot{R}])} \quad (\text{B. 27}) \\ & (n \geq 2, i = 0, 1, 2 \dots) \end{aligned}$$

Definiendo el siguiente ratio molar:

$$\sigma_2 = \frac{[\ddot{M}_1^{(2)}]}{[\dot{R}] + 2[\ddot{R}]} \quad (\text{B. 28})$$

y los siguientes parámetros cinéticos dimensionales:

$$\tau = \frac{k_{fM}}{k_p} \quad (\text{B. 29})$$

$$\beta = \frac{k_{tc}R_p}{(k_p[M])^2} = \frac{k_{tc}([\dot{R}] + 2[\ddot{R}])}{k_p[M]} \quad (\text{B. 30})$$

$$\alpha = \tau + \beta \quad (\text{B. 31})$$

$$\gamma = \frac{k_{d2}}{k_p} \quad (\text{B. 32})$$

Reemplazando las expresiones en las ecuaciones B.25, B.26, B.27 y B.28 en la ecuación B.23 y resolviendo la fórmula resultante, se obtiene la expresión explícita para la distribución de pesos moleculares (MWD) para los diradicales:

$$[\ddot{M}_n^{(2k)}] = \frac{1}{(1+\alpha)^{n-1}} (\beta \sigma_2)^{k-1} \frac{(n+k-2)!}{(n-k)! k! (k-1)!} [\ddot{M}_1^{(2)}] \quad (\text{B. 33})$$

$$(n \geq 2, k = 1, 2, 3 \dots)$$

La ecuación B.24 también puede reescribirse como:

$$[\dot{M}_n^{(i)}] = \frac{1}{1+\alpha} \left([\dot{M}_{n-1}^{(i)}] + 2\tau [\ddot{M}_n^{(i)}] \right. \\ \left. + \frac{2\beta}{[\dot{R}] + 2[\ddot{R}]} \sum_{j=0}^i \sum_{m=1}^{n-1} [\ddot{M}_{n-m}^{(i-j)}] [\dot{M}_m^{(j)}] + \frac{\gamma}{[M]} \psi(n, i) \right) \quad (\text{B. 34})$$

$$(n \geq 2, k = 1, 2, 3 \dots)$$

donde:

$$\psi(n, i) = \sum_{j=i+1}^{\infty} \sum_{m=n+1}^{\infty} p_{mj}(n, i) j [M_m^{(j)}] \quad (\text{B. 35})$$

Las ecuaciones A.30 y A.31 deben ser resueltas utilizando las ecuaciones A.5 y A.6. El NCDL (*Number Chain Length Distribution*) para las especies de PMMA puede ser obtenido integrando la ecuación A.12 con las expresiones deducidas para $[\dot{M}_n^{(i)}]$.

El máximo valor de longitud de cadena (n), y de grupos peróxidos (i) simulado por la resolución del modelo se determinan realizando las simulaciones con un número máximo de grupos peróxidos sin descomponer alto (hasta 30) y un número de longitud de cadena máximo muy alto (hasta 25000 unidades repetitivas de monómero). El número máximo de longitud de cadena y de grupos peróxidos simulados son después adaptados con el objetivo de asegurar que el sistema simula las especies que determinan la estructura molecular del polímero y los valores de los pesos moleculares medio, y que, al mismo tiempo, minimiza el tiempo requerido para las simulaciones.

Se considera que todos los grupos peróxidos i en la cadena de polímero tienen la misma estabilidad térmica, con el objetivo de contar la formación de monoradicales de las rupturas aleatorias de dichos peróxidos. El modelo también asume que los grupos peróxidos se distribuyen de manera uniforme a lo largo de la cadena. Para un instante dado en que se produce la descomposición de un grupo peróxido, la cadena resulta en la generación de dos monoradicales, uno de los cuales de longitud m , siendo el otro de $n-m$. Estas cadenas tendrán respectivamente $i-j$ y $j-1$ grupos peróxidos sin descomponer. Por lo tanto, si los grupos peróxidos están uniformemente distribuidos:

$$\frac{j-1}{n-m} = \frac{i-j}{m}$$

Por lo tanto:

$$j = \frac{i(m-n) + m}{n}$$

La ruptura de $M_n^{(i)}$ genera dos monoradicales, uno de longitud m con $i-j$ grupos peróxidos, y otra de longitud $n-m$ con $j-1$ grupos peróxidos, llamadas $\dot{M}_m^{(i-j)}$ y $\dot{M}_{n-m}^{(j-1)}$. Dichos monoradicales son generados a una velocidad determinada por $k_{d2} i [M_n^{(i)}]$.

B.2.1. Pesos moleculares medios

El peso molecular medio en número, en peso y la polidispersidad se calculan, respectivamente, como sigue:

$$\bar{M}_n = M_M \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{n=2}^{\infty} n [M_n^{(i)}]}{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{n=2}^{\infty} [M_n^{(i)}]} \quad (\text{B. 36})$$

$$\bar{M}_w = M_M \frac{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{n=2}^{\infty} n^2 [M_n^{(i)}]}{\sum_{i=0}^{\infty} \sum_{n=2}^{\infty} n [M_n^{(i)}]} \quad (\text{B. 37})$$

$$D = \frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_w} \quad (\text{B. 38})$$

Donde M_M es el peso molecular de la unidad repetitiva de MMA.

Referencias

- [1] G. N. Eyler, A. I. Cañizo, E. E. Alvarez and L. F. R. Cafferata. *Tetrahedron Letters*, 34, 1745 – **1993**
- [2] G. N. Eyler and A. I. Cañizo, *Quimica Nova*, 25, 364 – **2002**
- [3] Delgado, K.; Morales, G. – *Macromex* **2014**
- [4] Delgado, K.; Enrique-Medrano – F.J. *J. Applied Polymer Science* **2015**, 10, 1002.
- [5] Mahabadi, O'Driscoll – Absolute rate constants in free-radical polymerization III - Determination of propagation and termination rate constants for styrene and methyl methacrylate – F.J. *J. Applied Molecular Science* **1977**
- [6] M. J. Scorah - Free-Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with a Tetrafunctional Peroxide Initiator – *Wiley InterScience* – **2004**
- [7] Friis, Hamielec – Gel effect in emulsion polymerization of vinyl monomers – F.J. *J. Applied Polymer Science* **1976**
- [8] I. Piirma and L. H. Chou. Block copolymers obtained by free-radical mechanism. I. Methyl methacrylate and styrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 24(9): 2051{2070, November 1979. ISSN 00218995. doi: 10.1002/app.1979.070240913. URL <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1979.070240913>.
- [9] Louie, Carrat, Soong – Modeling the free radical solution and bulk polymerization of methyl methacrylate – **1985**
- [10] E. Berkenwald, C. Spies – Mathematical Model for the Bulk Polymerization of Styrene Using the Symmetrical Cyclic Trifunctional Initiator Diethyl Ketone Triperoxide. I. Chemical Initiation by Sequential Decomposition – *Journal of Applied Polymer* – **2012**

Bibliografía

- [1] M. A. Villalobos, A.E.H.a.P.E.W., *Kinetic Model for Short-Cycle Bulk Styrene Polymerization through Bifunctional Initiators*. Journal of Applied Polymer Science, 1991. **41**: p. 629-641.
- [2] D. A. Estenoz, G.R.L., Y. R. Lopez, Ha. M. Oliva, and G. R. Meira, *Bulk polymerization of styrene in the presence of polybutadiene. The use of bifunctional initiators*. Journal of Applied Polymer Science, 1996. **62**(6): p. 917-939.
- [3] Apuntes del Máster en Ingeniería Química de la Universidad Politécnica de Catalunya
- [4] Balke, Hamielec - 1973 - Bulk polymerization of methyl methacrylate
- [5] Cardenas, O'Driscoll - 1976 - High-converion polymerization I - Theory and application to methyl methacrylate
- [6] Fukuda, Ma, Inagaki - 1985 - Free-radical copolymerization 3
- [7] George Wypych (Auth.)-Handbook of Polymers-ChemTec (2013)
- [8] Hutchinson, Beuermann, Paquet, McMinn - 1997 - Determination of free-radical propagation rate coefficients for alkyl methacrylates by pulsed-laser polymerization
- [9] Suddaby, Maloney, Haddleton - 1997 - Homopolymerizations of methyl methacrylate and styrene

Anexo C

Código Matlab – Modelo Matemático con DEKTP

main.m

```
clear variables
clear globals

% DATOS EMPIRICOS

global tiempos110
global convers110
global MN110
global MW110

global tiempos120
global convers120
global MN120
global MW120

global tiempos130
global convers130
global MN130
global MW130

datosMejico = '/Users/pablorr10/OneDrive/UNIVERSIDAD/Ingeniería Química/MIQ/PROYECTO/Matlab/data/Resultados de Pablo.xlsx';

[tiempos110, ~, ~] = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionDEKTP', 'B8:B17');
```

```

[convers110, ~, ~] = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionDEKTP', 'D8:D17');
[MN110, ~, ~] = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionDEKTP', 'E8:E17');
    MN110 = MN110*10^5; % En el excel están por 10^-5
[MW110, ~, ~] = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionDEKTP', 'F8:F17');
    MW110 = MW110*10^5;

[tiempos120, ~, ~] = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionDEKTP', 'B25:B34');
[convers120, ~, ~] = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionDEKTP', 'D25:D34');
[MN120, ~, ~] = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionDEKTP', 'E25:E34');
    MN120 = MN120*10^5;
[MW120, ~, ~] = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionDEKTP', 'F25:F34');
    MW120 = MW120*10^5;

[tiempos130, ~, ~] = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionDEKTP', 'B42:B51');
[convers130, ~, ~] = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionDEKTP', 'D42:D51');
[MN130, ~, ~] = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionDEKTP', 'E42:E51');
    MN130 = MN130*10^5;
[MW130, ~, ~] = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionDEKTP', 'F42:F51');
    MW130 = MW130*10^5;

% DEFINICION DE LOS PARAMETROS DEL SISTEMA

global Rjul
global Rcal
    Rjul = 8.314; % J/mol·K
    Rcal = 1.987; % cal/mol·K

global ef
    ef = 0.75;

```

```
% DEFINICION DE LAS VARIABLES DEL SISTEMA

global T1 % 110 °C
global T2 % 120 °C
global T3 % 130 °C
T1 = 110 + 273; % K
T2 = 120 + 273; % K
T3 = 130 + 273; % K

global PM
global p

PM = 100; % g/mol
p = 940; % g/L

global Mo
global Vo
global I3o

I3o = 0.01; % mol/L
%I3o = 0; % Para las pruebas sin iniciador
Mo = p / PM; % mol/L ( densidad / PM)
Vo = 0.9; % L

global B
global C

B = -4;
C = -5;
```

conversion.m

```

global tiempo
global Rjul
global T1
global T2
global T3

global Mo
global I3o

to = 0;           % s
tf = 5400;        % s

tiempo = [to tf];
step = 100;

inicial = zeros(1, 7);  % Vector iniciado a 0 de las 8 variables del sistema
inicial(1) = I3o;
inicial(2) = Mo;

[t1,x1] = ode23s(@(t,x)sistemaDinamico110(t,x), tiempo, inicial, odeset('Maxstep', step)); % 110 °C
[t2,x2] = ode23s(@(t,x)sistemaDinamico120(t,x), tiempo, inicial, odeset('Maxstep', step)); % 120 °C
[t3,x3] = ode23s(@(t,x)sistemaDinamico130(t,x), tiempo, inicial, odeset('Maxstep', step)); % 130 °C

k110 = constantes(0, T1, Rjul, 0, 0);
kp110 = k110(4);

monomero110    = x1(:,2);          % Monomero(t)    a 110°C
polimero110    = x1(:,6);          % Polimero(t)    a 110°C
PeP110         = x1(:,7);          % PeP(t)         a 110°C
conversion110  = (Mo - monomero110(:))/Mo; % Conversion(t) a 110°C

rad110          = x1(:,4);          % R1(t)          a 110°C
rads110         = x1(:,5);          % R2(t)          a 110°C

```

```

radicales110 = rad110 + 2.*rads110; % R(t) totales a 110°C
rp110       = kp110 .* monomero110 .* radicales110; % Rp(t) a 110°C

% --- %

k120 = constantes(0, T2, Rjul, 0, 0);
kp120 = k120(4);
monomero120 = x2(:,2); % Monomero(t) a 120°C
polimero120 = x2(:,6); % Polimero(t) a 120°C
PeP120      = x2(:,7); % PeP(t) a 120°C
conversion120 = (Mo - monomero120(:))/Mo; % Conversion(t) a 120°C

rad120      = x2(:,4); % R1(t) a 120°C
rads120     = x2(:,5); % R2(t) a 120°C
radicales120 = rad120 + 2.*rads120; % R(t) totales a 120°C
rp120       = kp120 .* monomero120 .* radicales120; % Rp(t) a 120°C

% --- %

k130 = constantes(0, T3, Rjul, 0, 0);
kp130 = k130(4);
monomero130 = x3(:,2); % Monomero(t) a 130°C
polimero130 = x3(:,6); % Polimero(t) a 130°C
PeP130      = x3(:,7); % PeP(t) a 130°C
conversion130 = (Mo - monomero130(:))/Mo; % Conversion(t) a 130°C

rad130      = x3(:,4); % R1(t) a 130°C
rads130     = x3(:,5); % R2(t) a 130°C
radicales130 = rad130 + 2.*rads130; % R(t) totales a 130°C
rp130       = kp130 .* monomero130 .* radicales130; % Rp(t) a 130°C

% Creación del gráfico

```

```
pintarConversiones(t1, t2, t3, conversion110, conversion120, conversion130, rp110, rp120, rp130)
```

constantes.m

```
function k = constantes(X, T, R, B, C)

% kd  = k(1);
% ki0 = k(2);
% ki1 = k(3);
% kp  = k(4);
% ktd = k(5);
% ktc = k(6);
% kfM = k(7);

k(1) = 1.43 * 10^10 * exp(-111380/(R*T));           % Datos Mejico
k(2) = 0;
k(3) = 4.92 * 10^5 * exp(-18195.54/(R*T));         % Mahabadi

k(4) = 4.92 * 10^5 * exp(-18195.54/(R*T));         % Mahabadi

ktd0 = 9.80 * 10^7 * exp(-2930.180/(R*T));
k(5) = ktd0 * exp( B*X + C*X^2);                   % Friis

k(6) = 0.9 * k(5);                                 % Matthew Justin
%k(6) = (X/(1-X^2)) * k(5)/10;                     % Ajuste

k(7) = 2.012 * 10^9 * exp(-70454.84/(R*T));       % Ajuste del trabajo

end
```

sistemaDinamico130

```
% Sistema dinamico en derivadas parciales para la polimerizacion a 130°C

function f = sistemaDinamico130 (t,x)

% CONDICIONES INICIALES

global Rjul
global Mo          % Monomero inicial
global I3o         % Iniciador inicial
global ef          % eficiencia iniciador
global T3
global B
global C

% COMPONENTES DEL SISTEMA

I3    = x(1);      % x(1) = Iniciador trifuncional
M     = x(2);      % x(2) = Monomero
I2p2 = x(3);      % x(3) -> Diradical, 2 peroxidos sin descomponer

R1   = x(4);      % x(4) -> Monoradicales
R2   = x(5);      % x(5) -> Diradicales

P    = x(6);      % x(6) -> Polimero

PeP  = x(7);      % x(7) -> Peroxidos totales en PMMA

Rt = R1 + 2*R2;    % Radicales totales
X  = (Mo - M) / (Mo); % Conversión
```

```

% PARA PROBAR SI LA EFICIENCIA ES VERDAD QUE VARÍA Y AFECTA
efic = ef;
%efic = ef*exp(-2*X);
%efic = (x(1)/I3o)*ef*exp(-2*X);

% CONSTANTES CINÉTICAS

T = T3;
R = Rjul;
k = constantes(X, T, R, B, C);

kd = k(1);
ki0 = k(2);
kil = k(3);
kp = k(4);
ktd = k(5);
ktc = k(6);
kFM = k(7);

% BALANCES DE COMPONENTES

% Evolucion de DEKTP (I3) - A.1
f(1) = -3*efic*kd*I3;

% Evolucion de monomero (M) - A.2
f(2) = -kp*M*Rt;

% Evolucion de I2p2 - A.5
f(3) = 3*efic*kd*I3 - 2*kil*M*I2p2;

% Evolucion de R1 - A.11
f(4) = ki0*M + 4*kfM*M*R2 - 2*(ktc+ktd)*R1^2 + 8*ktd*R2^2 + 2*efic*kd*PeP;

% Evolucion de R2 - A.12
f(5) = 2*(kil*I2p2 - kfM*R2)*M - 2*ktc*R2*Rt - 2*ktd*R2*Rt;

```

```

        % Evolucion de P
f(6) = kfM*M*R1 + ktc/2*R1^2 + ktd*R1*Rt - kd*PeP;           - A.16
        % Evolucion de PeP
f(7) = ki1*I2p2*M - kd*PeP;                                     - A.23

f = f';

end

```

De igual manera que para sistemaDinamico130, se construyeron los archivos sistemaDinamico120 y sistemaDinamico110 para ejecutar las mismas sentencias a las respectivas temperaturas.

Para un trabajo próximo, se ha considerado la manera de hacer un bucle para ejecutar un único archivo al que se le pasa como parámetro una temperatura distinta; y por último reformar el script pintarConversiones, para que ejecute los resultados que se almenen en una matriz multidimensional, ya que cada función sistemaDinamico devuelve un vector de 7xlength(tiempo).

pintarConversiones.m

```
function pintarConversiones(t1, t2, t3, x110, x120, x130, r110, r120, r130)

global tiempos110
global convers110
global tiempos120
global convers120
global tiempos130
global convers130

pantalla = get(groot, 'ScreenSize');
figure('Position',[0 0 pantalla(3)/2 pantalla(4)])
hold on
plot(tiempos110,convers110,'g*')
plot(tiempos120,convers120,'b*')
plot(tiempos130,convers130,'r*')
plot(t1/60, x110*100, 'g')
plot(t2/60, x120*100, 'b')
plot(t3/60, x130*100, 'r')
title('Evolución de la Conversión')
xlabel('Tiempo en el reactor (min)')
ylabel('Conversión (%)')
ylim([0 100]);
legend('Experimental 110°C', 'Experimental 120°C', 'Experimental 130°C', 'Modelo 110°C', 'Modelo 120°C', 'Modelo 130°C')
legend('Location','east')

hold off

pantalla = get(groot, 'ScreenSize');
figure('Position',[pantalla(3)/2 pantalla(4)/2 pantalla(3)/2 pantalla(4)/2])
```

```

hold on
plot(x110*100, r110, 'g')
plot(x120*100, r120, 'b')
plot(x130*100, r130, 'r')
title('Evolución de la Rp')
xlabel('Conversión (%)')
ylabel('Rp')
legend('110 °C', '120 °C', '130 °C')
legend('Location', 'northwest')

hold off

pantalla = get(groot, 'ScreenSize');
figure('Position',[pantalla(3)/2 0 pantalla(3)/2 pantalla(4)/2])
hold on
plot(t1/60, r110, 'g')
plot(t2/60, r120, 'b')
plot(t3/60, r130, 'r')
title('Evolución de la Rp')
xlabel('Tiempo en el reactor (min)')
ylabel('Rp')
legend('110 °C', '120 °C', '130 °C')
legend('Location', 'east')

end

```

dpm.m

```
global T1
global T2
global T3

global nmax;
nmax = 30000;           % Longitud de cadena máxima

[Mn1, Mw1, X1] = dpm110(t1, x1, T1); % 110°C
[Mn2, Mw2, X2] = dpm120(t2, x2, T2); % 120°C
[Mn3, Mw3, X3] = dpm130(t3, x3, T3); % 130°C

pintarPesos(t1, X1, Mn1, Mw1, t2, X2, Mn2, Mw2, t3, X3, Mn3, Mw3)
```

dpm130.m

```
function [Mn, Mw, X] = dpm130(tiempo, x, T)

global Rjul
global B
global C
global Mo
global Vo
global nmax

long = length(tiempo); % Longitud de los vectores de variables (t)
V = Vo;

denominador(1:long) = 0; % Inicializar denominador con el tamaño del vector tiempo
alp(1:long) = 0; % Inicializar alp con el tamaño del vector tiempo

% Vectores de las especies

% Diradicales --> Inicializamos a 0

%Rn = Diradical con N grupos peróxidos
R0 = zeros(1, nmax);
R1 = zeros(1, nmax);
R2 = zeros(1, nmax);
R3 = zeros(1, nmax);
R4 = zeros(1, nmax);
R5 = zeros(1, nmax);
R6 = zeros(1, nmax);
R7 = zeros(1, nmax);
R8 = zeros(1, nmax);
```

```

% Monoradicales --> Inicializamos a 0

%rn = Monoradical con n grupos peróxidos
r0 = zeros(1, nmax);
r1 = zeros(1, nmax);
r2 = zeros(1, nmax);
r3 = zeros(1, nmax);
r4 = zeros(1, nmax);
r5 = zeros(1, nmax);
r6 = zeros(1, nmax);
r7 = zeros(1, nmax);
r8 = zeros(1, nmax);

%genrn = Generación de monoradicales por ruptura de cadena
genrl1 = zeros(nmax, 1);
genrl2 = zeros(nmax, 2);
genrl3 = zeros(nmax, 3);
genrl4 = zeros(nmax, 4);
genrl5 = zeros(nmax, 5);
genrl6 = zeros(nmax, 6);
genrl7 = zeros(nmax, 7);
genrl8 = zeros(nmax, 8);

% Generación de monoradicales por desproporción

%termdrn = Monoradical con n grupos peróxidos por Desproporción
termdr0 = zeros(1, nmax-1);
termdr1 = zeros(1, nmax-1);
termdr2 = zeros(1, nmax-1);
termdr3 = zeros(1, nmax-1);
termdr4 = zeros(1, nmax-1);
termdr5 = zeros(1, nmax-1);
termdr6 = zeros(1, nmax-1);

```

```

termldr7 = zeros(1, nmax-1);
termldr8 = zeros(1, nmax-1);

% Polímeros --> Inicializamos a 0

%genPn = Término de --> Generación de Polímero con n grupos peróxidos
genP0 = zeros(long, nmax);
genP1 = zeros(long, nmax);
genP2 = zeros(long, nmax);
genP3 = zeros(long, nmax);
genP4 = zeros(long, nmax);
genP5 = zeros(long, nmax);
genP6 = zeros(long, nmax);
genP7 = zeros(long, nmax);
genP8 = zeros(long, nmax);

%NPSn --> Moles de Polímero con N grupos peróxidos sin descomponer
NPS0 = zeros(long, nmax);
NPS1 = zeros(long, nmax);
NPS2 = zeros(long, nmax);
NPS3 = zeros(long, nmax);
NPS4 = zeros(long, nmax);
NPS5 = zeros(long, nmax);
NPS6 = zeros(long, nmax);
NPS7 = zeros(long, nmax);
NPS8 = zeros(long, nmax);

% Cálculo

M      = x(:,2);
I2p2  = x(:,3);
RT    = x(:,4) + 2.*x(:,5);

```

```

X      = (Mo - x(:,2)) / Mo;

for t = 1:long-1                                % BUCLE PARA AVANZAR EN EL TIEMPO

    % Constantes cinéticas

    R = Rjul;
    k = constantes(X(t), T, R, B, C);

    ki0 = k(2);
    ki1 = k(3);
    kp = k(4);
    ktd = k(5);
    ktc = k(6);
    kfM = k(7);
    kdp = k(8);

    denominador(t) = (kp+kfM)*M(t) + (ktc+ktd)*RT(t);      % Factor común al radical
    alp(t) = denominador(t) / (kp*M(t));                      % Para poner 1 sobre kp*M(t)

    % Dar el valor inicial antes del bucle;

    % Diradicales

    %R0(1) = 2*ki1*I2p0(t)*M(t) / denominador(t); % Si hay iniciador monofuncional
    %R1(1) = 2*ki1*I2p1(t)*M(t) / denominador(t); % Si hay iniciador difuncional
    R2(1) = 2*ki1*I2p2(t)*M(t) / denominador(t);

    % Monoradicales

    r0(1) = (ki0 + 2*kfM*R0(t)) * M(t) / denominador(t);  % Si hay iniciador monofuncional
    %r0(1) = (ki0 + kfM*RT(t)) * M(t) / denominador(t);
    %r1(1) = (ki1*Ipl(t) + ki0 + 2*kfM*R1(t)) * M(t) / denominador(t); % Si hay iniciador difuncional

```

```

r2(1) = (2*kfM*R2(t)) * M(t) / denominador(t);

% Polímeros

genP0(t,1) = kfM*r0(1)*M(t);
genP1(t,1) = kfM*r1(1)*M(t);
genP2(t,1) = kfM*r2(1)*M(t);
genP3(t,1) = kfM*r3(1)*M(t);
genP4(t,1) = kfM*r4(1)*M(t);
genP5(t,1) = kfM*r5(1)*M(t);
genP6(t,1) = kfM*r6(1)*M(t);
genP7(t,1) = kfM*r7(1)*M(t);
genP8(t,1) = kfM*r8(1)*M(t);

```

% Generación de diradicales por terminación (Solo combinación)

```

termcR0 = ktc / (kp*M(t)) * ( conv(R0, R0));
termcR1 = ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R0, R1));
termcR2 = ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R2, R0) + conv(R1, R1));
termcR3 = ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R3, R0) + 2*conv(R2, R1));
termcR4 = ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R4, R0) + 2*conv(R3, R1) + conv(R2, R2));
termcR5 = ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R5, R0) + 2*conv(R4, R1) + 2*conv(R3, R2));
termcR6 = ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R6, R0) + 2*conv(R5, R1) + 2*conv(R4, R2) + conv(R3, R3));
termcR7 = ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R7, R0) + 2*conv(R6, R1) + 2*conv(R5, R2) + 2*conv(R4, R3));
termcR8 = ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R8, R0) + 2*conv(R7, R1) + 2*conv(R6, R2) + 2*conv(R5, R3) + conv(R4, R4));

```

% Generación de monoradicales por terminación por combinación

```

termcr0 = 2*ktc / (kp*M(t)) * ( conv(R0, r0));
termcr1 = 2*ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R1, r0) + 2*conv(R0, r1));
termcr2 = 2*ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R2, r0) + conv(R1, r1) + 2*conv(R0, r2));
termcr3 = 2*ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R3, r0) + 2*conv(R2, r1) + 2*conv(R1, r2) + 2*conv(R0, r3));
termcr4 = 2*ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R4, r0) + 2*conv(R3, r1) + conv(R2, r2) + 2*conv(R1, r3) + 2*conv(R0, r4));

```

```

termcr5 = 2*ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R5, r0) + 2*conv(R4, r1) + 2*conv(R3, r2) + 2*conv(R2, r3) + 2*conv(R1, r4) +
2*conv(R0, r5));
termcr6 = 2*ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R6, r0) + 2*conv(R5, r1) + 2*conv(R4, r2) + conv(R3, r3) + 2*conv(R2, r4) +
2*conv(R1, r5) + 2*conv(R0, r6));
termcr7 = 2*ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R7, r0) + 2*conv(R6, r1) + 2*conv(R5, r2) + 2*conv(R4, r3) + 2*conv(R3, r4) +
2*conv(R2, r5) + 2*conv(R1, r6) + 2*conv(R0, r7));
termcr8 = 2*ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R8, r0) + 2*conv(R7, r1) + 2*conv(R6, r2) + 2*conv(R5, r3) + conv(R4, r4) +
2*conv(R3, r5) + 2*conv(R2, r6) + 2*conv(R1, r7) + 2*conv(R0, r8));

for n = 2:nmax % Bucle para sacar el n a partir del n-1 de radicales

    % Diradicales en cada t (no se almacenan)

    R0(n) = (R0(n-1) + termcR0(n-1)) / alp(t);
    R1(n) = (R1(n-1) + termcR1(n-1)) / alp(t);
    R2(n) = (R2(n-1) + termcR2(n-1)) / alp(t);
    R3(n) = (R3(n-1) + termcR3(n-1)) / alp(t);
    R4(n) = (R4(n-1) + termcR4(n-1)) / alp(t);
    R5(n) = (R5(n-1) + termcR5(n-1)) / alp(t);
    R6(n) = (R6(n-1) + termcR6(n-1)) / alp(t);
    R7(n) = (R7(n-1) + termcR7(n-1)) / alp(t);
    R8(n) = (R8(n-1) + termcR8(n-1)) / alp(t);

    % Generación de monoradicales por terminación por desproporción (no se almacenan)

    termdr0(n) = 2*ktd / (kp*M(t)) * R0(n)*RT(t);
    termdr1(n) = 2*ktd / (kp*M(t)) * R1(n)*RT(t);
    termdr2(n) = 2*ktd / (kp*M(t)) * R2(n)*RT(t);
    termdr3(n) = 2*ktd / (kp*M(t)) * R3(n)*RT(t);
    termdr4(n) = 2*ktd / (kp*M(t)) * R4(n)*RT(t);
    termdr5(n) = 2*ktd / (kp*M(t)) * R5(n)*RT(t);
    termdr6(n) = 2*ktd / (kp*M(t)) * R6(n)*RT(t);

```

```

termdr7(n) = 2*ktd / (kp*M(t)) * R7(n)*RT(t);
termdr8(n) = 2*ktd / (kp*M(t)) * R8(n)*RT(t);

% Monoradicales en cada t (no se almacenan)

r0(n) = (r0(n-1) + termdr0(n) + 2*kfM/kp*R0(n) + termcr0(n-1)) / alp(t);
r1(n) = (r1(n-1) + termdr1(n) + 2*kfM/kp*R1(n) + termcr1(n-1)) / alp(t);
r2(n) = (r2(n-1) + termdr2(n) + 2*kfM/kp*R2(n) + termcr2(n-1)) / alp(t);
r3(n) = (r3(n-1) + termdr3(n) + 2*kfM/kp*R3(n) + termcr3(n-1)) / alp(t);
r4(n) = (r4(n-1) + termdr4(n) + 2*kfM/kp*R4(n) + termcr4(n-1)) / alp(t);
r5(n) = (r5(n-1) + termdr5(n) + 2*kfM/kp*R5(n) + termcr5(n-1)) / alp(t);
r6(n) = (r6(n-1) + termdr6(n) + 2*kfM/kp*R6(n) + termcr6(n-1)) / alp(t);
r7(n) = (r7(n-1) + termdr7(n) + 2*kfM/kp*R7(n) + termcr7(n-1)) / alp(t);
r8(n) = (r8(n-1) + termdr8(n) + 2*kfM/kp*R8(n) + termcr8(n-1)) / alp(t);

end

% Generación de cadena de polímero por terminación por combinación

termp0 = 0.5*ktc * ( conv(r0, r0));
termp1 = 0.5*ktc * (2*conv(r1, r0));
termp2 = 0.5*ktc * (2*conv(r2, r0) + conv(r1,r1));
termp3 = 0.5*ktc * (2*conv(r3, r0) + 2*conv(r2,r1));
termp4 = 0.5*ktc * (2*conv(r4, r0) + 2*conv(r3,r1) + conv(r2,r2));
termp5 = 0.5*ktc * (2*conv(r5, r0) + 2*conv(r4,r1) + 2*conv(r3,r2));
termp6 = 0.5*ktc * (2*conv(r6, r0) + 2*conv(r5,r1) + 2*conv(r4,r2) + conv(r3,r3));
termp7 = 0.5*ktc * (2*conv(r7, r0) + 2*conv(r6,r1) + 2*conv(r5,r2) + 2*conv(r4,r3));
termp8 = 0.5*ktc * (2*conv(r8, r0) + 2*conv(r7,r1) + 2*conv(r6,r2) + 2*conv(r5,r3) + conv(r4,r4));

for n = 2:nmax

% Término de GENERACIÓN de Polímero de longitud de cadena n en cada t

```

```

genP0(t,n) = kfM*r0(n)*M(t) + termp0(n-1) + ktd*r0(n)*RT(t);
genP1(t,n) = kfM*r1(n)*M(t) + termp1(n-1) + ktd*r1(n)*RT(t);
genP2(t,n) = kfM*r2(n)*M(t) + termp2(n-1) + ktd*r2(n)*RT(t);
genP3(t,n) = kfM*r3(n)*M(t) + termp3(n-1) + ktd*r3(n)*RT(t);
genP4(t,n) = kfM*r4(n)*M(t) + termp4(n-1) + ktd*r4(n)*RT(t);
genP5(t,n) = kfM*r5(n)*M(t) + termp5(n-1) + ktd*r5(n)*RT(t);
genP6(t,n) = kfM*r6(n)*M(t) + termp6(n-1) + ktd*r6(n)*RT(t);
genP7(t,n) = kfM*r7(n)*M(t) + termp7(n-1) + ktd*r7(n)*RT(t);
genP8(t,n) = kfM*r8(n)*M(t) + termp8(n-1) + ktd*r8(n)*RT(t);

% MOLES de polímero
NPS0(t+1,n) = NPS0(t,n) + genP0(t,n)*V*(tiempo(t+1)-tiempo(t));
NPS1(t+1,n) = NPS1(t,n) + genP1(t,n)*V*(tiempo(t+1)-tiempo(t));
NPS2(t+1,n) = NPS2(t,n) + genP2(t,n)*V*(tiempo(t+1)-tiempo(t));
NPS3(t+1,n) = NPS3(t,n) + genP3(t,n)*V*(tiempo(t+1)-tiempo(t));
NPS4(t+1,n) = NPS4(t,n) + genP4(t,n)*V*(tiempo(t+1)-tiempo(t));
NPS5(t+1,n) = NPS5(t,n) + genP5(t,n)*V*(tiempo(t+1)-tiempo(t));
NPS6(t+1,n) = NPS6(t,n) + genP6(t,n)*V*(tiempo(t+1)-tiempo(t));
NPS7(t+1,n) = NPS7(t,n) + genP7(t,n)*V*(tiempo(t+1)-tiempo(t));
NPS8(t+1,n) = NPS8(t,n) + genP8(t,n)*V*(tiempo(t+1)-tiempo(t));

end

for n = 2:nmax % Cortes por ruptura secuencial

y1 = corte(1,n);
a = y1(1,1);
b = y1(1,2) + 1;
c = y1(2,1);
d = y1(2,2) + 1;
genr1(a,b) = genr1(a,b) + kdp*NPS1(t+1,n) / V;
genr1(c,d) = genr1(c,d) + kdp*NPS1(t+1,n) / V;

```

```
y2 = corte(2,n);
a = y2(1,1);
b = y2(1,2) + 1;
c = y2(2,1);
d = y2(2,2) + 1;
genr2(a,b) = genr2(a,b) + kdp*NPS2(t+1,n) / V;
genr2(c,d) = genr2(c,d) + kdp*NPS2(t+1,n) / V;

y3 = corte(3,n);
a = y3(1,1);
b = y3(1,2) + 1;
c = y3(2,1);
d = y3(2,2) + 1;
genr3(a,b) = genr3(a,b) + kdp*NPS3(t+1,n) / V;
genr3(c,d) = genr3(c,d) + kdp*NPS3(t+1,n) / V;

y4 = corte(4,n);
a = y4(1,1);
b = y4(1,2) + 1;
c = y4(2,1);
d = y4(2,2) + 1;
genr4(a,b) = genr4(a,b) + kdp*NPS4(t+1,n) / V;
genr4(c,d) = genr4(c,d) + kdp*NPS4(t+1,n) / V;

y5 = corte(5,n);
a = y5(1,1);
b = y5(1,2) + 1;
c = y5(2,1);
d = y5(2,2) + 1;
genr5(a,b) = genr5(a,b) + kdp*NPS5(t+1,n) / V;
genr5(c,d) = genr5(c,d) + kdp*NPS5(t+1,n) / V;

y6 = corte(6,n);
```

```

a = y6(1,1);
b = y6(1,2) + 1;
c = y6(2,1);
d = y6(2,2) + 1;
genr6(a,b) = genr6(a,b) + kdp*NPS6(t+1,n) / V;
genr6(c,d) = genr6(c,d) + kdp*NPS6(t+1,n) / V;

y7 = corte(7,n);
a = y7(1,1);
b = y7(1,2) + 1;
c = y7(2,1);
d = y7(2,2) + 1;
genr7(a,b) = genr7(a,b) + kdp*NPS7(t+1,n) / V;
genr7(c,d) = genr7(c,d) + kdp*NPS7(t+1,n) / V;

y8 = corte(8,n);
a = y8(1,1);
b = y8(1,2) + 1;
c = y8(2,1);
d = y8(2,2) + 1;
genr8(a,b) = genr8(a,b) + kdp*NPS8(t+1,n) / V;
genr8(c,d) = genr8(c,d) + kdp*NPS8(t+1,n) / V;

end

NPS0(NPS0<0)=0;
NPS1(NPS1<0)=0;
NPS2(NPS2<0)=0;
NPS3(NPS3<0)=0;
NPS4(NPS4<0)=0;
NPS5(NPS5<0)=0;
NPS6(NPS6<0)=0;
NPS7(NPS7<0)=0;

```

```

NPS8 (NPS8<0)=0;

end

[Mn, Mw] = pesos130(tiempo, NPS0, NPS1, NPS2, NPS3, NPS4, NPS5, NPS6, NPS7, NPS8);

end
function [Mn, Mw, X] = dpm130(tiempo, x, T)

global Rjul
global B
global C
global Mo
global Vo
global nmax

long = length(tiempo); % Longitud de los vectores de variables (t)
V = Vo;

denominador(1:long) = 0; % Inicializar denominador con el tamaño del vector tiempo
alp(1:long) = 0; % Inicializar alp con el tamaño del vector tiempo

% Vectores de las especies

% Diradicales --> Inicializamos a 0

%Rn = Diradical con N grupos peróxidos
R0 = zeros(1, nmax);
R1 = zeros(1, nmax);
R2 = zeros(1, nmax);
R3 = zeros(1, nmax);
R4 = zeros(1, nmax);
R5 = zeros(1, nmax);

```

```

R6 = zeros(1, nmax);
R7 = zeros(1, nmax);
R8 = zeros(1, nmax);

% Monoradicales --> Inicializamos a 0

%rn = Monoradical con n grupos peróxidos
r0 = zeros(1, nmax);
r1 = zeros(1, nmax);
r2 = zeros(1, nmax);
r3 = zeros(1, nmax);
r4 = zeros(1, nmax);
r5 = zeros(1, nmax);
r6 = zeros(1, nmax);
r7 = zeros(1, nmax);
r8 = zeros(1, nmax);

%genrn = Generación de monoradicales por ruptura de cadena
genr1 = zeros(nmax, 1);
genr2 = zeros(nmax, 2);
genr3 = zeros(nmax, 3);
genr4 = zeros(nmax, 4);
genr5 = zeros(nmax, 5);
genr6 = zeros(nmax, 6);
genr7 = zeros(nmax, 7);
genr8 = zeros(nmax, 8);

% Generación de monoradicales por desproporción

%termdrn = Monoradical con n grupos peróxidos por Desproporción
termdr0 = zeros(1, nmax-1);
termdr1 = zeros(1, nmax-1);
termdr2 = zeros(1, nmax-1);

```

```

termdr3 = zeros(1, nmax-1);
termdr4 = zeros(1, nmax-1);
termdr5 = zeros(1, nmax-1);
termdr6 = zeros(1, nmax-1);
termdr7 = zeros(1, nmax-1);
termdr8 = zeros(1, nmax-1);

% Polímeros --> Inicializamos a 0

%genPn = Término de --> Generación de Polímero con n grupos peróxidos
genP0 = zeros(long, nmax);
genP1 = zeros(long, nmax);
genP2 = zeros(long, nmax);
genP3 = zeros(long, nmax);
genP4 = zeros(long, nmax);
genP5 = zeros(long, nmax);
genP6 = zeros(long, nmax);
genP7 = zeros(long, nmax);
genP8 = zeros(long, nmax);

%NPSn --> Moles de Polímero con N grupos peróxidos sin descomponer
NPS0 = zeros(long, nmax);
NPS1 = zeros(long, nmax);
NPS2 = zeros(long, nmax);
NPS3 = zeros(long, nmax);
NPS4 = zeros(long, nmax);
NPS5 = zeros(long, nmax);
NPS6 = zeros(long, nmax);
NPS7 = zeros(long, nmax);
NPS8 = zeros(long, nmax);

% Cálculo

```

```

M      = x(:,2);
I2p2  = x(:,3);
RT    = x(:,4) + 2.*x(:,5);
X     = (Mo - x(:,2)) / Mo;

for t = 1:long-1                                % BUCLE PARA AVANZAR EN EL TIEMPO

    % Constantes cinéticas

    R = Rjul;
    k = constantes(X(t), T, R, B, C);

    ki0 = k(2);
    ki1 = k(3);
    kp  = k(4);
    ktd = k(5);
    ktc = k(6);
    kfM = k(7);
    kdp = k(8);

    denominador(t) = (kp+kfM)*M(t) + (ktc+ktd)*RT(t);      % Factor común al radical
    alp(t) = denominador(t) / (kp*M(t));                      % Para poner 1 sobre kp*M(t)

    % Dar el valor inicial antes del bucle;

    % Diradicales

        %R0(1) = 2*ki1*I2p0(t)*M(t) / denominador(t); % Si hay iniciador monofuncional
        %R1(1) = 2*ki1*I2p1(t)*M(t) / denominador(t); % Si hay iniciador difuncional
        R2(1) = 2*ki1*I2p2(t)*M(t) / denominador(t);

    % Monoradicales

```

```

r0(1) = (ki0 + 2*kfM*R0(t)) * M(t) / denominador(t); % Si hay iniciador monofuncional
%r0(1) = (ki0 + kfM*RT(t)) * M(t) / denominador(t);
%r1(1) = (kil*Ipl(t) + ki0 + 2*kfM*R1(t)) * M(t) / denominador(t); % Si hay iniciador difuncional
r2(1) = (2*kfM*R2(t)) * M(t) / denominador(t);

% Polímeros

genP0(t,1) = kfM*r0(1)*M(t);
genP1(t,1) = kfM*r1(1)*M(t);
genP2(t,1) = kfM*r2(1)*M(t);
genP3(t,1) = kfM*r3(1)*M(t);
genP4(t,1) = kfM*r4(1)*M(t);
genP5(t,1) = kfM*r5(1)*M(t);
genP6(t,1) = kfM*r6(1)*M(t);
genP7(t,1) = kfM*r7(1)*M(t);
genP8(t,1) = kfM*r8(1)*M(t);

% Generación de diradicales por terminación (Solo combinación)

termcR0 = ktc / (kp*M(t)) * ( conv(R0, R0));
termcR1 = ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R0, R1));
termcR2 = ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R2, R0) + conv(R1, R1));
termcR3 = ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R3, R0) + 2*conv(R2, R1));
termcR4 = ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R4, R0) + 2*conv(R3, R1) + conv(R2, R2));
termcR5 = ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R5, R0) + 2*conv(R4, R1) + 2*conv(R3, R2));
termcR6 = ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R6, R0) + 2*conv(R5, R1) + 2*conv(R4, R2) + conv(R3, R3));
termcR7 = ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R7, R0) + 2*conv(R6, R1) + 2*conv(R5, R2) + 2*conv(R4, R3));
termcR8 = ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R8, R0) + 2*conv(R7, R1) + 2*conv(R6, R2) + 2*conv(R5, R3) + conv(R4, R4));

% Generación de monoradicales por terminación por combinación

termcr0 = 2*ktc / (kp*M(t)) * ( conv(R0, r0));

```

```

termcrl = 2*ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R1, r0) + 2*conv(R0, r1));
termcr2 = 2*ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R2, r0) + conv(R1, r1) + 2*conv(R0, r2));
termcr3 = 2*ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R3, r0) + 2*conv(R2, r1) + 2*conv(R1, r2) + 2*conv(R0, r3));
termcr4 = 2*ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R4, r0) + 2*conv(R3, r1) + conv(R2, r2) + 2*conv(R1, r3) + 2*conv(R0, r4));
termcr5 = 2*ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R5, r0) + 2*conv(R4, r1) + 2*conv(R3, r2) + 2*conv(R2, r3) + 2*conv(R1, r4) +
2*conv(R0, r5));
termcr6 = 2*ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R6, r0) + 2*conv(R5, r1) + 2*conv(R4, r2) + conv(R3, r3) + 2*conv(R2, r4) +
2*conv(R1, r5) + 2*conv(R0, r6));
termcr7 = 2*ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R7, r0) + 2*conv(R6, r1) + 2*conv(R5, r2) + 2*conv(R4, r3) + 2*conv(R3, r4) +
2*conv(R2, r5) + 2*conv(R1, r6) + 2*conv(R0, r7));
termcr8 = 2*ktc / (kp*M(t)) * (2*conv(R8, r0) + 2*conv(R7, r1) + 2*conv(R6, r2) + 2*conv(R5, r3) + conv(R4, r4) +
2*conv(R3, r5) + 2*conv(R2, r6) + 2*conv(R1, r7) + 2*conv(R0, r8));

for n = 2:nmax % Bucle para sacar el n a partir del n-1 de radicales

    % Diradicales en cada t (no se almacenan)

    R0(n) = (R0(n-1) + termcR0(n-1)) / alp(t);
    R1(n) = (R1(n-1) + termcR1(n-1)) / alp(t);
    R2(n) = (R2(n-1) + termcR2(n-1)) / alp(t);
    R3(n) = (R3(n-1) + termcR3(n-1)) / alp(t);
    R4(n) = (R4(n-1) + termcR4(n-1)) / alp(t);
    R5(n) = (R5(n-1) + termcR5(n-1)) / alp(t);
    R6(n) = (R6(n-1) + termcR6(n-1)) / alp(t);
    R7(n) = (R7(n-1) + termcR7(n-1)) / alp(t);
    R8(n) = (R8(n-1) + termcR8(n-1)) / alp(t);

    % Generación de monoradicales por terminación por desproporción (no se almacenan)

    termdr0(n) = 2*ktd / (kp*M(t)) * R0(n)*RT(t);
    termdr1(n) = 2*ktd / (kp*M(t)) * R1(n)*RT(t);
    termdr2(n) = 2*ktd / (kp*M(t)) * R2(n)*RT(t);

```

```

termldr3(n) = 2*ktd / (kp*M(t)) * R3(n)*RT(t);
termldr4(n) = 2*ktd / (kp*M(t)) * R4(n)*RT(t);
termldr5(n) = 2*ktd / (kp*M(t)) * R5(n)*RT(t);
termldr6(n) = 2*ktd / (kp*M(t)) * R6(n)*RT(t);
termldr7(n) = 2*ktd / (kp*M(t)) * R7(n)*RT(t);
termldr8(n) = 2*ktd / (kp*M(t)) * R8(n)*RT(t);

% Monoradicales en cada t (no se almacenan)

r0(n) = (r0(n-1) + termldr0(n) + 2*kfM/kp*R0(n) + termcr0(n-1)) / alp(t);
r1(n) = (r1(n-1) + termldr1(n) + 2*kfM/kp*R1(n) + termcr1(n-1)) / alp(t);
r2(n) = (r2(n-1) + termldr2(n) + 2*kfM/kp*R2(n) + termcr2(n-1)) / alp(t);
r3(n) = (r3(n-1) + termldr3(n) + 2*kfM/kp*R3(n) + termcr3(n-1)) / alp(t);
r4(n) = (r4(n-1) + termldr4(n) + 2*kfM/kp*R4(n) + termcr4(n-1)) / alp(t);
r5(n) = (r5(n-1) + termldr5(n) + 2*kfM/kp*R5(n) + termcr5(n-1)) / alp(t);
r6(n) = (r6(n-1) + termldr6(n) + 2*kfM/kp*R6(n) + termcr6(n-1)) / alp(t);
r7(n) = (r7(n-1) + termldr7(n) + 2*kfM/kp*R7(n) + termcr7(n-1)) / alp(t);
r8(n) = (r8(n-1) + termldr8(n) + 2*kfM/kp*R8(n) + termcr8(n-1)) / alp(t);

end

% Generación de cadena de polímero por terminación por combinación

termp0 = 0.5*ktc * ( conv(r0, r0));
termp1 = 0.5*ktc * (2*conv(r1, r0));
termp2 = 0.5*ktc * (2*conv(r2, r0) + conv(r1,r1));
termp3 = 0.5*ktc * (2*conv(r3, r0) + 2*conv(r2,r1));
termp4 = 0.5*ktc * (2*conv(r4, r0) + 2*conv(r3,r1) + conv(r2,r2));
termp5 = 0.5*ktc * (2*conv(r5, r0) + 2*conv(r4,r1) + 2*conv(r3,r2));
termp6 = 0.5*ktc * (2*conv(r6, r0) + 2*conv(r5,r1) + 2*conv(r4,r2) + conv(r3,r3));
termp7 = 0.5*ktc * (2*conv(r7, r0) + 2*conv(r6,r1) + 2*conv(r5,r2) + 2*conv(r4,r3));
termp8 = 0.5*ktc * (2*conv(r8, r0) + 2*conv(r7,r1) + 2*conv(r6,r2) + 2*conv(r5,r3) + conv(r4,r4));

```

```

for n = 2:nmax

    % Término de GENERACIÓN de Polímero de longitud de cadena n en cada t
    genP0(t,n) = kfM*r0(n)*M(t) + termp0(n-1) + ktd*r0(n)*RT(t);
    genP1(t,n) = kfM*r1(n)*M(t) + termp1(n-1) + ktd*r1(n)*RT(t);
    genP2(t,n) = kfM*r2(n)*M(t) + termp2(n-1) + ktd*r2(n)*RT(t);
    genP3(t,n) = kfM*r3(n)*M(t) + termp3(n-1) + ktd*r3(n)*RT(t);
    genP4(t,n) = kfM*r4(n)*M(t) + termp4(n-1) + ktd*r4(n)*RT(t);
    genP5(t,n) = kfM*r5(n)*M(t) + termp5(n-1) + ktd*r5(n)*RT(t);
    genP6(t,n) = kfM*r6(n)*M(t) + termp6(n-1) + ktd*r6(n)*RT(t);
    genP7(t,n) = kfM*r7(n)*M(t) + termp7(n-1) + ktd*r7(n)*RT(t);
    genP8(t,n) = kfM*r8(n)*M(t) + termp8(n-1) + ktd*r8(n)*RT(t);

    % MOLES de polímero
    NPS0(t+1,n) = NPS0(t,n) + genP0(t,n)*V*(tiempo(t+1)-tiempo(t));
    NPS1(t+1,n) = NPS1(t,n) + genP1(t,n)*V*(tiempo(t+1)-tiempo(t));
    NPS2(t+1,n) = NPS2(t,n) + genP2(t,n)*V*(tiempo(t+1)-tiempo(t));
    NPS3(t+1,n) = NPS3(t,n) + genP3(t,n)*V*(tiempo(t+1)-tiempo(t));
    NPS4(t+1,n) = NPS4(t,n) + genP4(t,n)*V*(tiempo(t+1)-tiempo(t));
    NPS5(t+1,n) = NPS5(t,n) + genP5(t,n)*V*(tiempo(t+1)-tiempo(t));
    NPS6(t+1,n) = NPS6(t,n) + genP6(t,n)*V*(tiempo(t+1)-tiempo(t));
    NPS7(t+1,n) = NPS7(t,n) + genP7(t,n)*V*(tiempo(t+1)-tiempo(t));
    NPS8(t+1,n) = NPS8(t,n) + genP8(t,n)*V*(tiempo(t+1)-tiempo(t));

end

for n = 2:nmax           % Cortes por ruptura secuencial

    y1 = corte(1,n);
    a = y1(1,1);
    b = y1(1,2) + 1;
    c = y1(2,1);

```

```
d = y1(2,2) + 1;
genr1(a,b) = genr1(a,b) + kdp*NPS1(t+1,n) / V;
genr1(c,d) = genr1(c,d) + kdp*NPS1(t+1,n) / V;

y2 = corte(2,n);
a = y2(1,1);
b = y2(1,2) + 1;
c = y2(2,1);
d = y2(2,2) + 1;
genr2(a,b) = genr2(a,b) + kdp*NPS2(t+1,n) / V;
genr2(c,d) = genr2(c,d) + kdp*NPS2(t+1,n) / V;

y3 = corte(3,n);
a = y3(1,1);
b = y3(1,2) + 1;
c = y3(2,1);
d = y3(2,2) + 1;
genr3(a,b) = genr3(a,b) + kdp*NPS3(t+1,n) / V;
genr3(c,d) = genr3(c,d) + kdp*NPS3(t+1,n) / V;

y4 = corte(4,n);
a = y4(1,1);
b = y4(1,2) + 1;
c = y4(2,1);
d = y4(2,2) + 1;
genr4(a,b) = genr4(a,b) + kdp*NPS4(t+1,n) / V;
genr4(c,d) = genr4(c,d) + kdp*NPS4(t+1,n) / V;

y5 = corte(5,n);
a = y5(1,1);
b = y5(1,2) + 1;
c = y5(2,1);
d = y5(2,2) + 1;
```

```

genr5(a,b) = genr5(a,b) + kdp*NPS5(t+1,n) / V;
genr5(c,d) = genr5(c,d) + kdp*NPS5(t+1,n) / V;

y6 = corte(6,n);
a = y6(1,1);
b = y6(1,2) + 1;
c = y6(2,1);
d = y6(2,2) + 1;
genr6(a,b) = genr6(a,b) + kdp*NPS6(t+1,n) / V;
genr6(c,d) = genr6(c,d) + kdp*NPS6(t+1,n) / V;

y7 = corte(7,n);
a = y7(1,1);
b = y7(1,2) + 1;
c = y7(2,1);
d = y7(2,2) + 1;
genr7(a,b) = genr7(a,b) + kdp*NPS7(t+1,n) / V;
genr7(c,d) = genr7(c,d) + kdp*NPS7(t+1,n) / V;

y8 = corte(8,n);
a = y8(1,1);
b = y8(1,2) + 1;
c = y8(2,1);
d = y8(2,2) + 1;
genr8(a,b) = genr8(a,b) + kdp*NPS8(t+1,n) / V;
genr8(c,d) = genr8(c,d) + kdp*NPS8(t+1,n) / V;

end

NPS0(NPS0<0)=0;
NPS1(NPS1<0)=0;
NPS2(NPS2<0)=0;
NPS3(NPS3<0)=0;

```

```

NPS4 (NPS4<0)=0;
NPS5 (NPS5<0)=0;
NPS6 (NPS6<0)=0;
NPS7 (NPS7<0)=0;
NPS8 (NPS8<0)=0;

end

[Mn, Mw] = pesos130(tiempo, NPS0, NPS1, NPS2, NPS3, NPS4, NPS5, NPS6, NPS7, NPS8);

end

```

De igual manera que para dpm130, se construyeron los archivos dpm120 y dpm110 para ejecutar las mismas sentencias a las respectivas temperaturas. Además, a continuación, se observa que también existe un archivo pesos130.m etc que es invocado por cada archivo dpm130.m respectivamente. Por tanto, en un código futuro más optimizado, se podrán solapar ambas ramas de funcionalidad en un solo bucle.

La función corte a la cual se llama al final del script es una función que representa la ruptura aleatoria secuencial de las cadenas, conteniendo un algoritmo que distribuye de forma uniforme los grupos peróxidos a lo largo de la cadena, dividinedo por tanto el total de grupos peróxidos de la cadena que rompe proporcionalmente en función de la longitud de cada uno de los fragmentos resultantes de la división.

corte.m

```
function f = corte(i,n)

m = max(1,round((n-1)*rand));
f(1,1) = m;

j = round((i*(n-m)+m)/n);

f(1,2)= i-j;
f(2,1)= n-m;
f(2,2)= j-1; % -1 El que se rompe

end
```

pesos130.m

```
function [Mn, Mw] = pesos130(t, NPS0, NPS1, NPS2, NPS3, NPS4, NPS5, NPS6, NPS7, NPS8)

global PM
global nmax
n = 1:nmax;

GPS0(1:length(t),1:nmax)=0;
GPS1(1:length(t),1:nmax)=0;
GPS2(1:length(t),1:nmax)=0;
GPS3(1:length(t),1:nmax)=0;
GPS4(1:length(t),1:nmax)=0;
GPS5(1:length(t),1:nmax)=0;
GPS6(1:length(t),1:nmax)=0;
GPS7(1:length(t),1:nmax)=0;
GPS8(1:length(t),1:nmax)=0;

NPS(1:length(t))=0;
GPS(1:length(t))=0;
Mn(1:length(t))=0;
Mw(1:length(t))=0;
D(1:length(t))=0;
PeP2(1:length(t))=0;

for i=2:length(t)

    for j=1:nmax

        GPS0(i,j)=j*PM*NPS0(i,j);
        GPS1(i,j)=j*PM*NPS1(i,j);
```

```

GPS2(i,j)=j*PM*NPS2(i,j);
GPS3(i,j)=j*PM*NPS3(i,j);
GPS4(i,j)=j*PM*NPS4(i,j);
GPS5(i,j)=j*PM*NPS5(i,j);
GPS6(i,j)=j*PM*NPS6(i,j);
GPS7(i,j)=j*PM*NPS7(i,j);
GPS8(i,j)=j*PM*NPS8(i,j);

end

NPS(i)=sum(NPS0(i,:)+NPS1(i,:)+NPS2(i,:)+NPS3(i,:)+NPS4(i,:)+NPS5(i,:)+NPS6(i,:)+NPS7(i,:)+NPS8(i,:));
GPS(i)=sum(GPS0(i,:)+GPS1(i,:)+GPS2(i,:)+GPS3(i,:)+GPS4(i,:)+GPS5(i,:)+GPS6(i,:)+GPS7(i,:)+GPS8(i,:));

Mn(i)=GPS(i)./NPS(i);
Mw(i)=PM*sum((GPS0(i,:)+GPS1(i,:)+GPS2(i,:)+GPS3(i,:)+GPS4(i,:)+GPS5(i,:)+GPS6(i,:)+GPS7(i,:)+GPS8(i,:)).*n)./GPS(i);

D(i)=Mw(i)./Mn(i);
PeP2(i)=sum(NPS1(i,:)+2*NPS2(i,:)+3*NPS3(i,:)+4*NPS4(i,:)+5*NPS5(i,:)+6*NPS6(i,:)+7*NPS7(i,:)+8*NPS8(i,:));

end

end

```

La idea en un futuro sería la de realizar un único archivo dpm., que pase parámetros de temperatura y llame a un único archivo pesos al cual le pase el vector solución del dpm.m calculado para cada temperatura,

pintarPesos.m

```
function pintarPesos(t1, x1, Mn1, Mw1, t2, x2, Mn2, Mw2, t3, x3, Mn3, Mw3)

global tiempos110
global convers110
global MN110
global MW110

global tiempos120
global convers120
global MN120
global MW120

global tiempos130
global convers130
global MN130
global MW130

pantalla = getgetRoot, 'ScreenSize');

figure('Position',[0 pantalla(4)/2 pantalla(3) pantalla(4)/2])
hold on
plot(x1*100, Mn1, 'g')
plot(x1*100, Mw1, 'g--')
plot(convers110, MN110, 'gs')
plot(convers110, MW110, 'g*')
plot(x2*100, Mn2, 'b')
plot(x2*100, Mw2, 'b--')
plot(convers120, MN120, 'bs')
plot(convers120, MW120, 'b*')
plot(x3*100, Mn3, 'r')
```

```

plot(x3*100, Mw3, 'r--')
plot(convers130, MN130, 'rs')
plot(convers130, MW130, 'r*')
    title('Dpm con la conversión')
    xlabel('Conversión (%)')
    ylabel('M (g/mol)')
    xlim([0, 100])
    ylim([0.5*10^5, 12*10^5])
    legend('Mn 110°C Modelo', 'Mw 110°C Modelo', 'Mn 110°C Experimental', 'Mw 110°C Experimental', 'Mn 120°C Modelo', 'Mw 120°C Modelo', 'Mn 120°C Experimental', 'Mw 120°C Experimental', 'Mn 130°C Modelo', 'Mw 130°C Modelo', 'Mn 130°C Experimental', 'Mw 130°C Experimental')

hold off

figure('Position',[0 0 pantalla(3) pantalla(4)/2])
hold on
    plot(t1/60, Mn1, 'g')
    plot(t1/60, Mw1, 'g--')
    plot(tiempos110, MN110, 'gs')
    plot(tiempos110, MW110, 'g*')
    plot(t2/60, Mn2, 'b')
    plot(t2/60, Mw2, 'b--')
    plot(tiempos120, MN120, 'bs')
    plot(tiempos120, MW120, 'b*')
    plot(t3/60, Mn3, 'r')
    plot(t3/60, Mw3, 'r--')
    plot(tiempos130, MN130, 'rs')
    plot(tiempos130, MW130, 'r*')
        title('Dpm en el tiempo')
        xlabel('Tiempo (min)')
        ylabel('M (g/mol)')
        xlim([5, 90])
        ylim([0.5*10^5, 12*10^5])

```

```
legend('Mn 110°C Modelo', 'Mw 110°C Modelo', 'Mn 110°C Experimental', 'Mw 110°C Experimental', 'Mn 120°C Modelo', 'Mw  
120°C Modelo', 'Mn 120°C Experimental', 'Mw 120°C Experimental', 'Mn 130°C Modelo', 'Mw 130°C Modelo', 'Mn 130°C Experimental',  
'Mw 130°C Experimental')

hold off

end
```


Anexo D

Código Matlab – Modelo Matemático con PDP

Con respecto al código de Matlab para el modelado para el sistema que utiliza DEKTP como iniciador, los archivos que cambian para modelado del sistema que utiliza PDP son:

main.m

```
clear variables
clear globals

% DATOS EMPIRICOS

global tiempos110
global convers110
global MN110
global MW110

global tiempos120
global convers120
global MN120
global MW120

global tiempos130
global convers130
global MN130
global MW130

datosMejico = '/Users/pablorr10/OneDrive/UNIVERSIDAD/Ingeniería Química/MIQ/PROYECTO/Matlab/data/Resultados de Pablo.xlsx';
```

```

[tiempos110, ~, ~] = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionPDP', 'B8:B14');
[convers110, ~, ~] = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionPDP', 'D8:D14');
[MN110, ~, ~]      = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionPDP', 'E8:E14');
    MN110 = MN110*10^5;                                         % En el excel están por 10^-5
[MW110, ~, ~]      = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionPDP', 'F8:F14');
    MW110 = MW110*10^5;

[tiempos120, ~, ~] = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionPDP', 'B25:B33');
[convers120, ~, ~] = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionPDP', 'D25:D33');
[MN120, ~, ~]      = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionPDP', 'E25:E33');
    MN120 = MN120*10^5;
[MW120, ~, ~]      = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionPDP', 'F25:F33');
    MW120 = MW120*10^5;

[tiempos130, ~, ~] = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionPDP', 'B42:B51');
[convers130, ~, ~] = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionPDP', 'D42:D51');
[MN130, ~, ~]      = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionPDP', 'E42:E51');
    MN130 = MN130*10^5;
[MW130, ~, ~]      = xlsread(datosMejico, 'PolimerizacionPDP', 'F42:F51');
    MW130 = MW130*10^5;

% DEFINICION DE LOS PARAMETROS DEL SISTEMA

global Rjul
global Rcal
    Rjul = 8.314;          % J/mol·K
    Rcal = 1.987;          % cal/mol·K

global ef

```

```
ef = 0.75;

% global B
% global C

% DEFINICION DE LAS VARIABLES DEL SISTEMA

global T1 % 110 °C
global T2 % 120 °C
global T3 % 130 °C
T1 = 110 + 273; % K
T2 = 120 + 273; % K
T3 = 130 + 273; % K

global PM
global p

PM = 100; % g/mol
p = 940; % g/L

global Mo
global Vo
global I2o

I2o = 0.01; % mol/L
Mo = p / PM; % mol/L ( densidad / PM)
Vo = 0.9; % L

global B
global C
B = -4;
```

C = -5;

Ya que los datos de carácter experimental que se importan para realizar las comparaciones son

sistemaDinamico130.m

```
% Sistema dinamico en derivadas parciales para la polimerizacion a 130°C

function f = sistemaDinamico130 (t,x)

% CONDICIONES INICIALES

global Rjul
global Mo          % Monomero inicial
global ef          % eficiencia iniciador
global T3
global B
global C

% COMPONENTES DEL SISTEMA

I2    = x(1);      % x(1) = Iniciador trifuncional
M     = x(2);      % x(2) = Monomero
I2p1 = x(3);      % x(3) -> Diradical, 1 peroxidos sin descomponer

R1    = x(4);      % x(4) -> Monoradicales
R2    = x(5);      % x(5) -> Diradicales

P     = x(6);      % x(6) -> Polimero

PeP   = x(7);      % x(7) -> Peroxidos totales en PMMA

X = (Mo - M) / (Mo);

% CONSTANTES CINÉTICAS
```

```

T = T3;
R = Rjul;
k = constantes(X, T, R, B, C);

kd = k(1);
ki0 = k(2);
ki1 = k(3);
kp = k(4);
ktd = k(5);
ktc = k(6);
kfm = k(7);

% BALANCES DE COMPONENTES

% Evolucion de DEKTP (I2) - A.1
f(1) = -2*ef*kd*I2;

% Evolucion de monomero (M) - A.2
f(2) = -kp*M*(R1+2*R2);

% Evolucion de I2p1 - A.5
f(3) = 2*ef*kd*I2 - ki1*M*I2p1;

% Evolucion de R1 - A.11
f(4) = 2*ki0*M^3 + 2*kfm*M*R2 - ktc*R1^2 - ktd*R1*(R1+2*R2) + 2*ktd*R2*(R1+2*R2) + 2*ef*kd*PeP;

% Evolucion de R2 - A.12
f(5) = (ki1*I2p1 - 2*kfm*R2)*M - 2*ktc*R2*(R1+2*R2) - 2*ktd*R2*(R1+2*R2);

% Evolucion de P - A.16
f(6) = kfm*M*R1 + ktc/2*R1^2 + 2*ktd*R1*(R1*R2) - kd*PeP;

% Evolucion de PeP - A.23
f(7) = ki1*I2p1*M - kd*PeP;

f = f';

```

end

Debido a que cambian ligeramente los balances, y los archivos sistemaDInamico130.m, sistemaDInamico120.m y sistemaDInamico110 son los archivos que contienen los balances de materia de las especies involucradas.