1. Simulación de Procesos de Polimerización con Entrecruzamiento en Fase Dispersa

Reporte de Resultados

Responsable: Dr. Eduardo Vivaldo Lima, FQ-UNAM

2. Resumen

Se modelaron las cinéticas de polimerización vía radicales libres en masa (sin disolvente) y en dióxido de carbono supercrítico, a través de métodos determinísticos y/o estocásticos. Los cálculos numéricos se programaron en los lenguajes Fortran y C, y se ejecutaron con el uso de compiladores Intel. Se compararon los requerimientos computacionales de los métodos numéricos utilizados en términos de tiempo de cómputo (CPU) y memoria RAM. Los resultados numéricos se validaron con datos experimentales de literatura.

3. Descripción de avances

El objetivo principal de esta investigación es la modelación y simulación de procesos de polimerización en dispersión. Para abordar este problema, se siguen tres líneas de investigación: aplicación de métodos numéricos estocásticos, cálculo del equilibrio de fases en sistemas multicomponente y predicción de propiedades estructurales de copolímeros (dos o más monómeros).

El algoritmo estocástico de Gillespie (AEG) es uno de los métodos numéricos aplicados al estudio de la cinética de las reacciones químicas.[1] Actualmente, existen varios métodos Monte Carlo aplicados al estudio de polimerizaciones, incluyendo modificaciones al AEG.[2] Para alcanzar los objetivos propuestos, primero se ha validado la implementación del AEG a sistemas sencillos, como polimerización convencional por radicales libres, polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP) y copolimerización convencional con entrecruzamiento vía radicales libres. En el futuro se abordarán problemas más complejos que implican la combinación de estos sistemas sencillos.

3.1 Aplicación del AEG a la polimerización en masa vía radicales libres

En el AEG se usan números aleatorios para decidir el tipo de reacción que ocurre y las moléculas que reaccionan en un intervalo de tiempo [t, t+τ]. Este procedimiento se repite hasta obtener las condiciones deseadas de conversión o tiempo de reacción. Para el caso de la aplicación del AEG a la polimerización por radicales libres, se estudió la polimerización de estireno a 60 °C con AIBN como iniciador.[3] Los resultados numéricos describieron adecuadamente los datos experimentales.

3.2 Aplicación del AEG a la polimerización ATRP

La polimerización radicálica por transferencia de átomo (*atom transfer radical polymerization, ATRP*) es uno de los métodos más utilizados para sintetizar polímeros con propiedades específicas, tanto en composición como en estructura.[5] Se estudió la polimerización ATRP de estireno en masa a 95 °C. Se usaron 2-Bromopropianato de etilo (EBP) y Bromuro de cobre (CuBr) como iniciador y catalizador, respectivamente.[6] El AEG permite calcular las características principales de cada molécula polimérica. Por ejemplo, se puede conocer el porcentaje de moléculas cuyo peso molecular, M_n, es mayor a cierta cantidad.

3.3 Aplicación del AEG a la copolimerización convencional con entrecruzamiento vía radicales libres (CRC)

El uso de monómeros multifuncionales permite la unión entre cadenas poliméricas que den pie a la formación de redes poliméricas de muy alto peso molecular.[7] Las redes poliméricas aumentan su tamaño al avanzar la reacción. El punto en el que la longitud de cadena en masa, P_w, rebasa el ordende 10^7 se conoce como punto de gelación. Se estudió el caso hipotético de CRC de estireno. Se calculó la conversión del monómero y la evolución de pesos moleculares en función de la conversión. Los resultados se compararon con el método de momentos.

3.4 Estudio de la copolimerización RAFT con entrecruzamiento en dióxido de carbono supercrítico

El reparto de monómero y disolvente en una polimerización en dispersión se puede estimar fácilmente usando las ecuaciones de reparto de Kiparissides.[8,9] En este modelo se considera que la polimerización en dispersión ocurre en 3 etapas. Sin embargo, las ecuaciones describen una discontinuidad entre la etapa 1 y la etapa 2. Se propusieron dos ecuaciones adicionales para la etapa 1 con las cuales se hace continua la transición entre la etapa 1 y la etapa 2. Esta modificación se aplicó al estudio de la copolimerización RAFT con entrecruzamiento en CO_2 supercrítico de estireno. [9] Se obtuvo una excelente descripción de la conversión del monómero, así como resultados satisfactorios para otras propiedades.

4. Cálculos realizados

Se usaron los lenguajes Fortran 90 y C para escribir los códigos de solución de los problemas mencionados anteriormente. La compilación de los códigos y su ejecución se realizaron con ayuda de los compiladores Intel.

4.1 Implementación del AEG

Los códigos para la implementación del AEG se escribieron en Fortran 90. El tiempo de cálculo para cada sistema aumenta proporcionalmente al número de poblaciones de las moléculas poliméricas. Al inicio del proyecto, el tiempo promedio de cálculo para la polimerización por radicales libres fue de 3 días. Sin embargo, se usaron códigos más eficientes para reducir el tiempo a 1 hora, aproximadamente. Otro de los aspectos importantes de este trabajo es la combinación de métodos estocásticos con métodos determinísticos (métodos híbridos). La implementación del AEG con integración numérica permitió reducir el tiempo de cálculo en un

orden de magnitud. Sin embargo, los métodos híbridos se aplican solo cuando se cumplen ciertas condiciones.

En el caso de la polimerización ATRP, el tiempo de cálculo aumentó debido a que se consideró una nueva población de moléculas (polímero durmiente). Asimismo, para este caso fue necesario un mayor consumo de memoria RAM. La CRC fue la que requirió mayor tiempo de cálculo debido a que se consideran 2 monómeros que originan tres tipos de cadenas poliméricas que pueden experimentar propagación y terminación cruzada.

Estos cálculos se repitieron varias veces con diferentes condiciones iniciales para analizar el efecto de parámetros fisicoquímicos y coeficientes cinéticos. Se usó un núcleo para cada simulación.

4.2 Integración de ecuaciones diferenciales

Para el caso de la integración de ecuaciones diferenciales rígidas se usaron el lenguaje de programación C y las librerías del paquete Sundials.[10] Se integraron las ecuaciones diferenciales correspondientes a la polimerización ATRP y la copolimerización RAFT con entrecruzamiento en CO_2 supercrítico. Las integraciones duraron menos de 10 minutos, lo que comprueba la eficiencia de los compiladores Intel en el ambiente Linux, en comparación con el software Matlab® en ambiente Windows. Sin embargo, se espera consumir mayor tiempo de cálculo para la integración de ecuaciones de estado para el caso de polimerización en dispersión.

5. Software utilizado

No aplica. Sólo se usaron Compiladores Fortran y C.

6. Recursos utilizados

Se utilizó un núcleo para cada simulación. Las cantidades promedio para cada sistema estudiado se presentan en la siguiente Tabla.

Sistema	Lenguaje	Componentes	Tiempo (CPU hora)	Memoria RAM (GB)
Polimerización por radicales libres	Fortran 90	Monómero Iniciador	1	6
Polimerización por radicales libres (Método híbrido)	Fortran 90	Monómero Iniciador	0.2	6
Polimerización radicálica controlada (ATRP)	Fortran 90	Monómero Iniciador/Catalizador	1	10
CRC	Fortran 90	Monómero vinílico y divinílico	10	6
Copolimerización en CO_2	C	Monómero	0.2	2

		CO_2		

En el periodo del 1 de marzo al 31 de diciembre de 2016 se utilizaron aproximadamente 6000 horas CPU de las 40000 horas solicitadas. Esto se debe a la implementación de códigos más eficientes, principalmente en el lenguaje Fortran 90. Sin embargo, sistemas más complejos requerirán naturalmente un mayor tiempo de cálculo.

7. Lista de colaboradores

Responsable: Dr. Eduardo Vivaldo Lima

Alumno: M. en I. Porfirio López Domínguez

8. Lista de artículos publicados

En progreso: Para el caso de la copolimerización RAFT con entrecruzamiento en CO_2 supercrítico ya se tiene un avance del 70% y se enviará a una revista arbitrada para su revisión. En las otras 2 líneas de investigación se han hecho avances significativos. En el caso del sistema ATRP se tiene un avance aproximado de 50% en un segundo artículo de investigación.

9. Lista de alumnos graduados

No aplica. Dado que el alumno que participa ya había obtenido su grado de maestro en ingeniería antes de iniciar este proyecto e inició el doctorado durante la vigencia de este proyecto, su graduación ocurrirá en aproximadamente 3 años (25% de avance).

10. Lista de congresos nacionales e internacionales y participantes

a) “On the RAFT synthesis of homogeneous polymer networks and cellulose based hybrid materials”, Eduardo Vivaldo Lima (invited key-note speaker), XV Simposio Latinoamericano de Polímeros y XIII Congreso Iberoamericano de Polímeros (SLAP 2016), Riviera Maya, Quintana Roo, 23 al 27 de Octubre de 2016.

Referencias

[1] D.T.Gillespie, *J. Phys. Chem.* **1979**, 81, 2340.

[2] A. L. T. Brandão, J. B. P. Soares, J. C. Pinto, A. L. Alberton, *Macromol. React. Eng.* **2015**, 9, 141.

[3] E. Vivaldo-Lima, A. E. Hamielec, P. E. Wood, *Polym. React. Eng.* **1994**, *2(1&2)*, 17.

[4] A. K. Tripathi, D. C. Sundberg, *Macromol. Theory Simul.* **2015**, 24, 52.

[5] K. Matyjaszewski , N. V. Tsarevsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6513.

[6] P. Marcasuzaa, S. Reynaud, B. Grassl, H. Preud'homme, J. Desbrières, M. Trchovà, O. F. X. Donard, *Polymer*, **2011**, 33.

[7] E. Vivaldo-Lima, A. E. Hamielec, P. E. Wood, *Polym. React. Eng.* **1994**, *2(1&2)*, 87.

[8] Kiparissides, C.; Pagalos, N.; Chatzidoukas, C.; Mantelis, C. Mathematical Modeling of Dispersion Polymerization of Vinyl Monomers in Supercritical Fluids. International Conference of High-PressureChemicalEngineering,Karlsruche,Germany,March 3-5, 1999.

[9] C. Chatzidoukas, P. Pladis, C. Kiparissides, *Ind. Eng. Chem.* **2003**, 42, 743

[10] http://computation.llnl.gov/casc/sundials/download/license.html