



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

"MODELADO DE HOMOPOLIMERIZACION RADICALICA  
CONTROLADA POR TRANSFERENCIA DE ADICION-  
FRAGMENTACION REVERSIBLE (RAFT) CON MECANISMO  
DE REACCION SIMPLIFICADO Y CONSIDERANDO EFECTOS  
DIFUSIONALES"

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERA QUIMICA**

P R E S E N T A :

**CITLALLI FLORES CATAÑO**



MEXICO, D.F.



2005

EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

M352028



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**Jurado Asignado:**

Presidente	Carlos Guzmán de las Casas
Vocal	Francisco López Serrano Ramos
Secretario	Eduardo Vivaldo Lima
1er. Suplente	Ángel Enrique Chávez Castellanos
2do. Suplente	Minerva Estela Téllez Ortiz

Edificio D, Facultad de Química, UNAM.

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Eduardo Vivaldo Lima  
Asesor

  
\_\_\_\_\_  
Cualli Flores Cataño  
Sustentate





## AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

- A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM, por la beca de Tesis de Licenciatura en el marco del Proyecto PAPIIT IN120599.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el financiamiento al Proyecto de Polimerización Radicálica Controlada en el que participe, a través del Proyecto CIAM - CONACYT U40259 - Y.
- Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima, por todos sus recursos, su apoyo y paciencia para realizar este trabajo que pospuse por mucho tiempo. Gracias por el tiempo invertido.
- Al Dr. Carlos Guzmán de las Casas, por sus aportaciones a este trabajo y sus enseñanzas en las correcciones de este.
- Al Dr. Félix Higuera Romero, por guiarme en ese túnel oscuro por el que atravesé y no encontraba la salida, gracias por su gran apoyo.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México, porque me dejó aprovechar cada una de sus bellezas que son ilimitables, me hizo comprender el porque es llamada la "máxima casa de estudios" y por darme todos los recursos necesarios, tanto académicamente como social, física y mentalmente. Gracias.
- Al maestro Jesús por permanecer conmigo, en cada instante. Por reforzarme a terminar este proyecto pospuesto por muchos años, darme la gana, el entendimiento y el aprendizaje para realizarlo...
- A Arturo de Jesús Mendoza Fuentes, gracias por tu apoyo, enseñanza, comprensión y ayuda en la culminación de este trabajo.



• A mis Padres maestros, creadores, y los escultores de mi espíritu. Les debo más que tanto, TODO. A mi Padre Bernabé, porque a pesar de nuestra rudeza nos amamos pero no sabemos como acercarnos, gracias por cada una de tus palabras y apoyo. Por enseñarme a vivir a mi manera y por tu protección. Gracias. A mi madre Lilia, por estar presente en cada paso de mi vida, por tus sabios regaños y muchos consejos, por tu apoyo y preocupación y por dejarme ser libre. Gracias y a pesar que nunca se los digo los AMO.

*Sube conmigo a encontrar el escalón que escocare para llegar a ese lugar que un día soñé...*



- A mi abuelito Bernabé<sup>†</sup> porque siempre tenías lo mejor para darnos... tu tiempo.  
A mi abuelito Honésimo<sup>†</sup> por enseñarme con el ejemplo que siempre hay tiempo para aprender y crear. Sé que siguen con nosotros, en nuestro corazón y pensamiento, gracias por su cariño.
  
- A mi abuelita Elvia por tu energía, vitalidad, tus cuidados y preocupación.  
A mi abuelita Amada, que siempre me ha enseñado esa ternura y fortaleza que me es necesaria.
  
- A Lu-k, por darnos ese toque de amor, cariño y ternura que nos faltaba.
  
- A mi hermano, por esa relación tan estrecha que tuvimos y que se está recuperando, gracias por estar ahí a tu manera. No olvides que las victorias humanas no son nunca más parciales y temporales. No hay ningún triunfo que determine el lejano porvenir. Y aquí estaré junto a ti por el resto de mi vida. Te amo y sé de lo que eres capaz.
  
- A Almut, por ser una parte importante en la vinculación con mi familia y por ser una gran cuñadita y amiga. Por estar presente en mis buenos y malos momentos, y porque eres un ser especial. Gracias.
  
- A mis tíos abuelos: Chon, Domi e Irma, por preocuparse y ocuparse de nosotros en cada momento que requerimos.
  
- A Víctor y al Curso de Milagros, gracias por recordarme lo que sabía antes de querer pertenecer a esta sociedad domesticada. Gracias por despertarme.



◦ A mis tíos:

Lupe, Arcelia, Rocio, Jaime, Elvia, José Luis, Liz, Asia, Gerardo, Elsa<sup>1</sup>, Margarita y Pilar<sup>1</sup>, por ser parte de mi familia tan especial y por su búsqueda para mejorarla, y por que cada uno se ha encargado de mí en alguna etapa de mi vida, gracias por compartir su conocimiento y su tiempo. Y muy especial mente al Dr. Adalberto Galván porque continuamente me dio ánimo para seguir adelante, por brindarme toda su confianza y su preocupación. Gracias a todos por estar presentes.

◦ A mis primos:



- Eduardo y Asia, por ser mis niños especiales y que siempre traigo en mi mente.
- Chino, Ernesto, Daniel, Leiden, David, Edén, Thalia, Ilse, Nadia, Alfonso, Jaime, Luis Enrique, Itzel, Irlanda, Carlos, Margarita, Lorena, Javier, Juan Carlos, Pilli y Gerardo, para y por sembrar un antecedente, por ser ramas que están floreciendo o están por florecer, nunca pierdan la fantasía de llegar a donde quieran.
- A Pedazzito, recuerda que tienes el *valor* de buscar mas arriba de lo que piensas solo tienes que decidirlo, no te dejes arrastrar. *Recuerda que tienes lo que quieres y no olvides conquistarte.* Gracias por tu confianza, apoyo, cariño y locura.
- A D. por que me ha tocado ver tu crecimiento personal y espiritual. Gracias por tu ánimo y tu gran apoyo, eres un alma noble y debes aprender a dirigirte, no tengas miedo y no desesperes.
- A I. Araña, hay que abrir bien los ojos, perdonar y amarte, no es necesario buscar lo que necesitas en personas lejanas de ti, todo esta más cerca de lo que crees.





◦ A mis amigos:

Gracias por permanecer y bienvenidas a las nuevas almas especiales que han entrado a mi vida. Gracias a TODOS por su aportación. Por creer en mi cuando dudaba. Y sobre todo por haberme entregado un poco de su tiempo. Ser su amiga ha sido una exageración.

- A David Rojas<sup>†</sup> que estas presente en cada corazón que te conoció, gracias por ser un *gran amigo*.
- A Brenda por brindarme todo tu apoyo amistad y hermandad, gracias por permanecer. A Ricky, por ser un niño de gran luz que entro a mi vida *gracias al gran amor de tu madre*. Somos seres en crecimiento y hay que hacerlo sin miedos y viviendo el dia HOY.
- A Yako, Arcelia, Maricela, Lorena y Deya, por estar siempre cerca y al pendiente de mi, son un *gran apoyo y distracción a mi vida*.
- A Roberto, Adrián, Daniel, Ismael, Araceli, Jorge, Francisco Javier, Erick, Saúl, Goyo, Marttn, David y Víctor gracias por su amistad incondicional, por la grandeza de sus espíritus, por su cariño, cuidado y entusiasmo por mantenernos cerca.
- A Juan Ley y familia, por su gran apoyo, confianza y amistad en cada locura planeada, por ser como son y siempre recibirme con un abrazo y una sonrisa.
- A Lilo, por todo tu apoyo en cada idea, aventura, tormento y alegría, por todas esas sonrisas compartidas y tu demencia auténtica, por ser *mi aliada incondicional...*
- A Juan Manuel Chong, por su amistad y su contribución a la solución de algunas de mis incertidumbres sobre este proyecto.
- A mis compañeros del Fotoclub y a la banda Cenote. Por cada cosa que he aprendido a su lado.
- A Dalia y a mi Mtra. de Danza Miriam Pacheco, por realimentarme y transmitirme su pasión por el arte en movimiento, gracias por enseñarme la tenacidad y la persistencia.

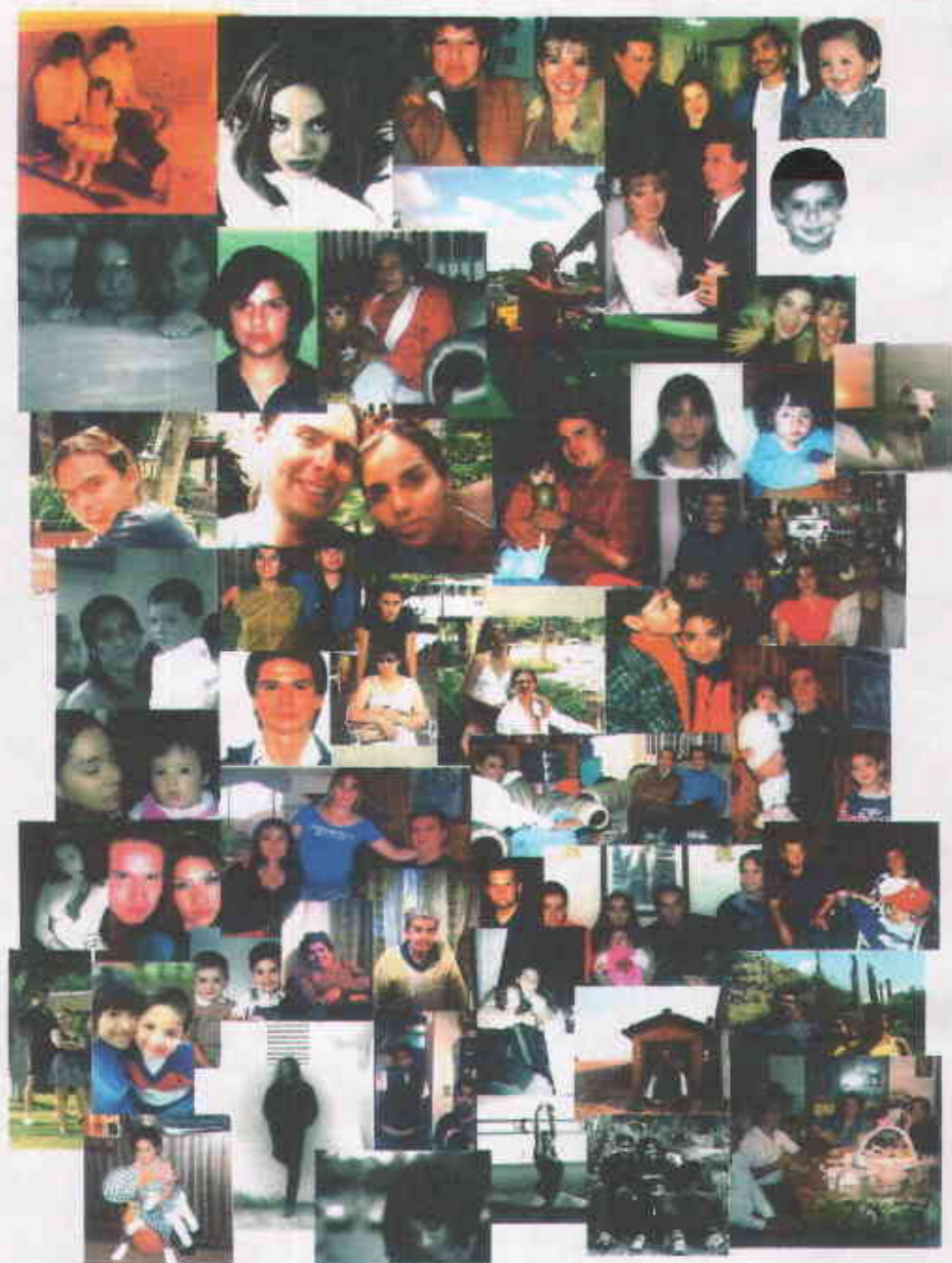




Gracias y más gracias...

- Al ratón Fievel Ratonovich (JK), gracias por no claudicar y tratar de cultivar algo excelso en nuestras vidas, a pesar de los años, los tropiezos y todo. Gracias por tu energía, motivación y valentía...
- A Choco... Gracias por todo el apoyo brindado en esa etapa. No pudiste estar en la culminación de este trabajo, pero fuiste parte de una motivación desvanecida, que me inspiraba, sostenía y... pudo salvarme, pero me diste un valor más grande...





**Imagina...**

**Una vida en la que no sea necesario que justifiques tu existencia y en la que seas libre para ser quien realmente eres...**

---



## INDICE

	<i>Pág.</i>
o <b>CAPITULO 1. Introducción.</b> .....	1
1.1 Motivación. ....	1
1.2 Objetivos. ....	6
1.3 Estructura de la Tesis. ....	7
o <b>CAPITULO II. Revisión Bibliográfica.</b> .....	9
2.1 Conceptos Básicos. ....	10
2.2 Procesos de Polimerización. ....	12
2.3 Polimerización por Radicales Libres. ....	17
2.4 Polimerización Radicálca Viviente. ....	24
2.4.1 Requerimientos Básicos para la Polimerización Radicálca "Viviente"/Controlada. ....	24
2.4.2 Comparación entre las Reacciones de Polimerización Radicálca Viviente y Polimerización Convencional. ....	27
2.4.3 Clasificación de los Principales Procesos de Polimerización Radicálca "Viviente"/Controlada. ....	29
2.4.4 Cinética de la Polimerización Radicálca "Viviente".	33
2.4.5 Comparaciones entre NMP, ATRP y RAFT. ....	39
2.5 Principio y Mecanismo del Proceso RAFT. ....	41
2.6 Teoría de Volumen Libre. ....	46



---

2.7 Agentes RAFT. ....	52
2.7.1 Influencia de Z y R en la Constante de Transferencia. ....	54
○ <b>CAPITULO III. Descripción del Modelo Matemático. ....</b>	<b>57</b>
3.1 Mecanismo RAFT. ....	58
3.2 Mecanismo Simplificado de Reacción del Proceso RAFT. ....	59
3.3 Ecuaciones de Balance. ....	61
3.4 Definición de Momentos de Cadena. ....	63
3.5 Control Difusional. ....	68
○ <b>CAPITULO 4. Resultados y Discusión. ....</b>	<b>70</b>
4.1 Estudios de Sensibilidad Paramétrica. ....	73
4.1.1 Efecto de las Constantes Cinéticas. ....	73
4.2 Reacciones de Control Difusional. ....	85
4.3 Comparación con Datos Experimentales. ....	98
○ <b>CAPITULO V. Conclusiones y Recomendaciones. ....</b>	<b>111</b>
○ <b>REFERENCIAS. ....</b>	<b>115</b>
○ <b>NOMENCLATURA. ....</b>	<b>121</b>

---



---

# **Capítulo 1**

## **INTRODUCCIÓN**





## 1. INTRODUCCIÓN.

### 1.1 Motivación.

Al hablar de los materiales poliméricos, en el ámbito mundial, nos referimos a un extenso campo que día a día va avanzado en todas las diferentes áreas en las cuales se puede subdividir. Por ejemplo, podemos mencionar los adelantos que han venido surgiendo en los estudios realizados acerca de nuevas formas de materiales sintéticos.

La industria de los polímeros es una de las manufacturas más jóvenes que existen actualmente. Nos resulta común la utilización de estos materiales en la vida cotidiana. Por consiguiente no notamos la importancia que tiene este tipo de desarrollo tecnológico y su aportación a la sociedad.

Los materiales polímeros, se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas *monómeros*, los cuales forman enormes cadenas de las formas más diversas. Algunas son lineales, otras tienen ramificaciones y otras se entrecruzan. Estas sustancias tienen un peso molecular elevado y se hallan presentes en estado natural en algunas sustancias vegetales y animales como el hule, la madera, el algodón y el cuero. Éstos últimos compuestos no suelen incluirse en el grupo de los polímeros, en el ámbito de la tecnología moderna de los polímeros, que se reduce preferentemente a preparados sintéticos. <sup>(1)</sup>

El desarrollo de estas sustancias se inició en 1860, cuando el fabricante estadounidense de bolas de billar Phelan and Collander ofreció una recompensa de 10,000 dólares a quien consiguiera un sustituto aceptable del marfil natural. Una de las personas que optaron al premio fue el inventor estadounidense Wesley Hyatt,





quien desarrolló un método de procesamiento a presión de la piroxilina, un nitrato de celulosa de baja nitración tratado previamente con alcanfor y una cantidad mínima de disolvente de alcohol. Si bien Hyatt no ganó el premio, su producto, patentado con el nombre de celuloide, se utilizó para fabricar diferentes objetos, desde placas dentales hasta a cuellos de camisa. El celuloide tuvo un notable éxito comercial a pesar de ser inflamable y de su deterioro al exponerlo a la luz. Con él se empezaron a fabricar distintos objetos como mangos de cuchillo, armazones de lentes y película cinematográfica. Sin éste, no hubiera podido iniciarse la industria cinematográfica a fines del siglo XIX. <sup>[2]</sup>

Durante las décadas siguientes aparecieron de forma gradual más tipos de polímeros. Se inventaron los primeros polímeros totalmente sintéticos: un grupo de resinas desarrollado hacia 1906 por el químico estadounidense de origen belga Leo Hendrik Baekeland, y comercializado con el nombre de baquelita. Entre los productos desarrollados durante este periodo están los polímeros naturales alterados, como el rayón, fabricado a partir de celulosa, obtenida de pulpa de madera o de finas fibras de algodón que no se prestan a fines textiles. <sup>[1]</sup>

En un principio, la mayoría de los polímeros se fabricaban a partir de resinas de origen vegetal, como la celulosa (del algodón), el furfural (de la cáscara de la avena), aceites de semillas y derivados del almidón o del carbón. La caseína de la leche era uno de los materiales no vegetales utilizados. La mayoría de los polímeros se elaboran hoy con derivados del petróleo. Las materias primas derivadas del petróleo son tan baratas como abundantes. No obstante, dado que las existencias mundiales de petróleo tienen un límite, se están investigando otras fuentes de materias primas, como la gasificación del carbón.



Los polímeros se caracterizan por una relación densidad alta / resistencia, unas propiedades excelentes para el aislamiento térmico y eléctrico y una buena resistencia a los ácidos, álcalis y disolventes. Las enormes moléculas de las que están compuestos pueden ser lineales, ramificadas o entrecruzadas, dependiendo del tipo de polímero. Las moléculas lineales y ramificadas son termoplásticas, los cuales son polímeros de cadenas largas que cuando se calientan se reblandecen y pueden moldearse a presión, mientras que los materiales que tienen cadenas poliméricas entrecruzadas son llamados termofijos, los cuales forman una resina con una estructura tridimensional que no se funde. Polimerizan irreversiblemente bajo calor o presión formando una masa rígida y dura. Las uniones cruzadas se pueden obtener mediante agentes que las provoquen, como en el caso de la producción de las resinas epóxicas. <sup>(2,3)</sup>

Actualmente se tiene la capacidad de fabricar los materiales poliméricos específicos para cada aplicación y muchos de los usos de los polímeros no pueden ser reemplazados por ningún otro material. Durante los últimos cincuenta años la industria de las materias plásticas tuvo un desarrollo de proporciones gigantes, se han producido nuevos materiales poliméricos con características refinadas y tecnológicamente válidas, superando la industria del acero. Esto se debe al progreso científico y al incremento de la colaboración entre la industria y la ciencia.

Todos estos aspectos nos motivaron a llevar a cabo el siguiente trabajo, como una aportación al desarrollo de los polímeros, el cual pudiera ayudar a nuestro equipo de trabajo para el desarrollo o perfeccionamiento del modelado de homopolimerización radicalica controlada por transferencia de adición - fragmentación reversible (RAFT), así como en algún futuro también a la industria en general a ver la conveniencia de la síntesis de polímeros, ayudando con esto a la reducción de costos, tiempo y trabajo.



El rápido desarrollo de la polimerización radicalica "viviente" o controlada durante años recientes, ha generado gran interés tanto en la academia como en la industria y han sido gastados esfuerzos considerables para desarrollar procesos de radicales libres que demuestren las características de una polimerización "viviente".

Se han desarrollado y probado nuevas técnicas para el desarrollo de la polimerización radicalica "viviente" / controlada, (CRP, por sus siglas en ingles) para ser eficaces en la producción de las estructuras de polímero definido de baja polidispersidad y arquitectura molecular compleja.

Los procesos principales, eficaces y versátiles de CRP desarrollados hasta ahora, para alcanzar este objetivo: (i) polimerización por radicales libres estables (SFRP), (ii) polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP), (iii) polimerización radicalica controlada tipo INIFERTER, y (iv) polimerización por transferencia de adición - fragmentación reversible (RAFT). La principal diferencia entre estos procesos es el tipo y mecanismo de acción del controlador usado.

El primer mecanismo de los citados es la polimerización por radicales libres estables. Actualmente el mejor ejemplo de esta clase de polimerización es la polimerización radicalica mediada por nitroxidos (NMRP), descubierta por primera vez por Rizzardo et al. <sup>[4]</sup> y recientemente empleada por un número de grupos de síntesis de poliestireno de baja polidispersidad y materiales relacionados. <sup>[5]</sup>

El segundo mecanismo de CRP es la polimerización radicalica controlada por transferencia de átomo (ATRP), la cual usa un átomo de halógeno asistido por un metal de transición. <sup>[5]</sup>



El tercer mecanismo es la polimerización radicalica controlada tipo INIFERTER, la cual tiene ese nombre por que ciertas especies quimicas pueden funcionar como iniciadores, agentes de transferencia y terminadores simultáneamente (*"initiator-transfer-terminator"*).<sup>[17]</sup>

Y el cuarto mecanismo usa un átomo de halógeno asistido por un metal de transición para obtener carácter viviente es el de radicales libres con transferencia de adición - fragmentación reversible (también nombrado como transferencia de cadena degenerativa, RAFT), este mecanismo usa un dithio compuesto.<sup>[5]</sup>

El sistema que se analiza en este trabajo se basará en este tercer mecanismo (RAFT). Siendo un mecanismo propuesto no hace muchos años y a pesar de que la mayor parte de estas técnicas sean lógicamente entendidas en términos de su potencial sintético y mecanismo básico, todavía se carece de los datos cinéticos detallados para entender, controlar y optimizar el proceso RAFT.



## 1.2 Objetivos.

Los objetivos que se pretende alcanzar con este trabajo son los siguientes:

1. Mediante el estudio de un modelo matemático y su método de solución, describir la cinética de la reacción y la evolución de pesos moleculares, a distintas condiciones de reacción.
2. Incorporar efectos difusionales al modelo matemático, usando la teoría de volumen libre.
3. Realizar estudios de sensibilidad paramétrica de las respuestas del sistema (conversión, pesos moleculares) a los parámetros cinéticos del modelo, y a los parámetros de volumen libre.
4. Comparar las predicciones del modelo contra datos experimentales de la literatura.



### 1.3 Estructura de la Tesis.

La distribución de este trabajo se puede sintetizar de la manera siguiente:

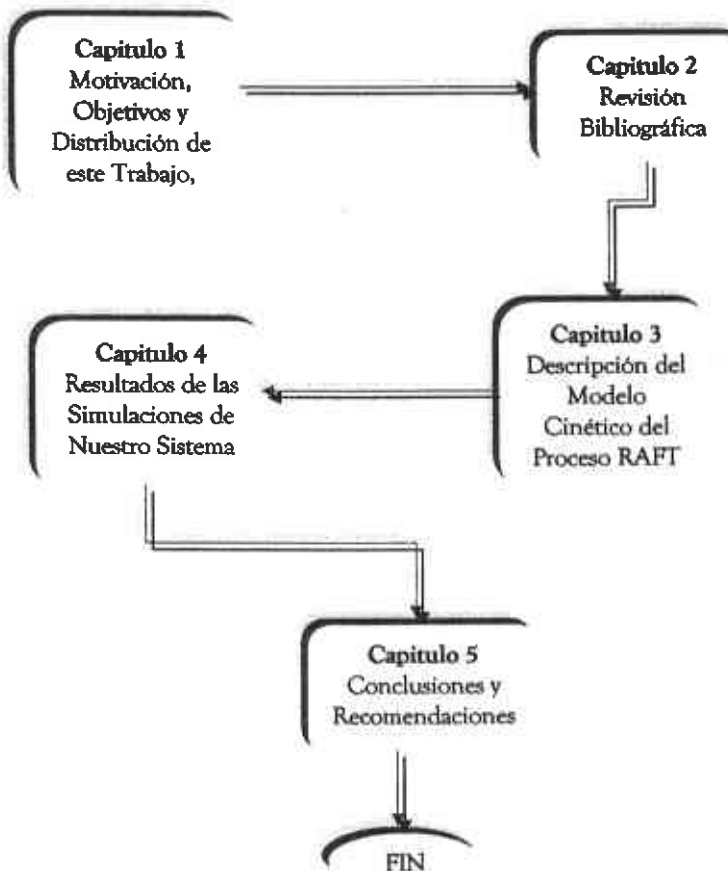
- **Capítulo 1.** Describe la historia de la polimerización, así como su importancia y aportaciones a lo largo de la historia, lo cual ha sido nuestra motivación en el área de investigación de materiales, para la realización de este trabajo.
- **Capítulo 2.** Se hizo una revisión bibliográfica, primero con unos conceptos básicas (homopolimerización y copolimerización, tacticidad). Después se describen los procesos de polimerización y se ve con mas profundidad la polimerización vía radicales libres y los procesos de polimerización radicalica controlada, sus características y los diferentes procesos de polimerización que se están investigando actualmente. Definimos el proceso de polimerización "viviente" / controlada en el cual basamos este trabajo (RAFT).
- **Capítulo 3.** Se muestra la descripción del modelo cinético del proceso de polimerización RAFT, realizando las ecuaciones de balance de reacción y las ecuaciones de momentos, que generan el sistema de ecuaciones diferenciales por solucionar.
- **Capítulo 4.** Se analiza los efectos de los parámetros difusionales en el sistema viendo los efectos que causan en la evolución de peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), indice de polidispersidad y conversión, se realizan simulaciones



para la una polimerización de estireno y se hacen comparaciones con resultados experimentales reportados en literatura.

- **Capítulo 5.** Finalmente, se establecen las conclusiones de los resultados obtenidos en el trabajo de simulación y se dan algunas recomendaciones para un trabajo a futuro del tema.

- **Diagrama de Distribución:**





---

## **Capítulo 2**

# **REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

---

---





## 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

### 2.1 Conceptos Básicos. <sup>[1, 6, 7, 8, 9]</sup>

#### Homopolímeros y Copolímeros.

Los materiales como el polietileno, el poli (cloruro de vinilo) (PVC), el polipropileno, y otros que contienen una sola unidad estructural, se llaman homopolímeros. Los homopolímeros, adicionalmente, contienen cantidades menores de irregularidades en los extremos de la cadena o en ramificaciones. Así mismo, de un solo monómero puede haber diferentes homopolímeros; tal es el caso del butadieno, el cual tiene diferentes arreglos estructurales, puede ser: *sis*, *trans*, *atáctico*.

Por otro lado los copolímeros contienen varios tipos de unidades estructurales, como es el caso de algunos muy importantes en los que participa el estireno.

Estas combinaciones de monómeros se realizan para modificar las propiedades de los polímeros y lograr nuevas aplicaciones. Lo que se busca es que cada monómero imparta una de sus propiedades al material final; así, por ejemplo, en el ABS, el acrilonitrilo aporta su resistencia química, el butadieno su flexibilidad y el estireno imparte al material la rigidez que requiera la aplicación particular.

Evidentemente al variar la proporciones de los monómeros, las propiedades de los copolímeros van variando también, de manera que el proceso de copolimerización permite hasta cierto punto fabricar polímeros a la medida.



Las mezclas físicas de polímeros que no llevan uniones permanentes entre ellos, se preparan para mejorar alguna propiedad, aunque generalmente a expensas de otra. Por ejemplo, el óxido de polifenilo tiene excelente resistencia térmica pero es muy difícil procesarlo. El poliestireno tiene justamente las propiedades contrarias, de manera que al mezclarlos se gana facilidad en el procedimiento, aunque resulte un material que no resistirá temperaturas muy altas. Sin embargo en este caso proporciona un efecto, en que la resistencia mecánica es mejor en algunos aspectos que a la de cualquiera de los dos polímeros. Esto no es frecuente, porque puede ocurrir únicamente cuando existe perfecta compatibilidad entre los dos polímeros y por regla general no la hay, así que en la mayoría de los casos debe agregarse un tercer ingrediente para compatibilizar la mezcla. Lo que se emplea casi siempre es un copolímero injertado, o uno de bloque que contenga unidades estructurales de los dos polímeros. Otras veces simplemente se mezcla para reducir el costo de material.

En otros casos, pequeñas cantidades de un polímero de alta calidad puede mejorar la del otro, al grado de permitir una nueva aplicación.

### Tacticidad.

El término tacticidad se refiere al ordenamiento espacial de las unidades estructurales. El mejor ejemplo es el polipropileno, que antes de 1955 no tenía ninguna utilidad. En ese año, Giulio Natta en Milán, utilizó para hacer polipropileno, los catalizadores que Karl Ziegler había desarrollado para el polietileno. Esos catalizadores, hechos a base de cloruro de titanio y tri - alquil - aluminio, "acomodan" a los monómeros de tal manera que todos los grupos metilos quedan colocados del mismo lado en la cadena.



En esta forma, Natta creó el polipropileno *isotáctico*, que tiene excelentes propiedades mecánicas. Hasta ese momento, con los procedimientos convencionales, sólo se había podido hacer polímeros *atácticos*, sin regularidad estructural.

El polipropileno atáctico es un material ceroso, con pésimas propiedades mecánicas.

Otros catalizadores permiten colocar los grupos alternadamente, formando polímeros que se llaman *sindiotácticos*, los cuales, como los *isotácticos*, tienen muy buenas propiedades.

## 2.2 Procesos de Polimerización. <sup>[1, 6, 7, 9]</sup>

### o Polimerización por Radicales libres.

Una de las reacciones más comunes y útiles para la obtención de polímeros, es la polimerización por radicales libres. Se emplea para sintetizar polímeros a partir de monómeros vinílicos. Entre los polímeros obtenidos por polimerización por radicales libres tenemos el poliestireno, el poli(metacrilato de metilo), el poli(acetato de vinilo) y el polietileno ramificado.

Todo el proceso comienza con el iniciador. Este puede ser por ejemplo el peróxido de benzoilo, o el 2,2'-azo-bis-isobutirilnitrilo (AIBN). Lo que hace especial a estas moléculas, es que poseen la habilidad de separar el par de electrones del enlace covalente que se rompe. Cuando ocurre esta escisión homolítica, nos quedamos con



dos fragmentos llamados *fragmentos de iniciador*, provenientes de la molécula original, cada uno con un electrón desapareado. Las moléculas como éstas, con electrones desapareados reciben el nombre de *radicales libres*.

Sin embargo, estos electrones desapareados tratarán de aparearse, si son capaces de encontrar cualquier electrón con el cual aparearse. El doble enlace carbono-carbono de un monómero vinílico como el etileno, tiene un par electrónico susceptible de ser fácilmente atacado por un radical libre. El electrón desapareado, cuando se acerca al par de electrones, es atraído por los electrones y roba uno de ellos para aparearse. Este nuevo par electrónico establece un nuevo enlace químico entre el fragmento de iniciador y uno de los carbonos del doble enlace de la molécula de monómero. Este electrón, se asocia al átomo de carbono que no está unido al fragmento de iniciador. Y esto nos conduce a la misma situación con la que comenzamos, ya que ahora tendremos un nuevo radical libre cuando este electrón desapareado venga a colocarse sobre ese átomo de carbono.

Existen diversos procesos para unir moléculas pequeñas con otras, para formar moléculas grandes. Su clasificación se basa en el mecanismo por el cual se unen las estructuras monoméricas o en las condiciones experimentales de reacción.

- Polimerización por adición.
  - Adición de moléculas pequeñas de un mismo tipo unas a otras por apertura del doble enlace, sin eliminación de ninguna parte de la molécula (polimerización de tipo vinilo).



- Adición de pequeñas moléculas de un mismo tipo, unas a otras, por apertura de un anillo, sin eliminación de ninguna parte de la molécula (polimerización tipo epóxido).
  
- Adición de pequeñas moléculas de un mismo tipo unas a otras, por apertura de un doble enlace, con eliminación de una parte de la molécula (polimerización alifática del tipo diazo).
  
- Adición de pequeñas moléculas unas a otras, por ruptura del anillo, con eliminación de una parte de la molécula (polimerización del tipo  $\beta$  - *aminocarboxianhidro*).
  
- Adición de radicales libres formados por deshidrogenación (polimerización tipo *p*-xileno).
  
- Polimerización por condensación.
  - Formación de poliésteres, poliamidas, poliéteres, polianhidros, etc., por eliminación de agua o alcoholes, con moléculas al menos bifuncionales, como diácidos o glicoles, diaminas, diésteres, entre otros (polimerización del tipo poliésteres y poliamidas).
  
  - Formación de polihidrocarburos, por eliminación de halógenos o haluros de hidrógeno, con ayuda de catalizadores metálicos o de haluros metálicos (policondensación del tipo de Friedel-Crafts y Ullmann).



- Formación de polisulfuros o poli-polisulfuros, por eliminación de cloruro de sodio, con haluros bifuncionales de alquilo o arilo y sulfuros alcalinos o polisulfuros alcalinos o por oxidación de dimercaptanos (policondensación del tipo Thiokol).

- **Polimerización en solución.**

El polímero puede ser soluble en el disolvente o precipitar a partir de cierto grado de polimerización. En este último caso, la polimerización en solución da polímeros con buena homogeneidad desde el punto de vista de los grados de polimerización. Este método exige una cantidad de disolvente bastante importante, para limitar la viscosidad del medio. El disolvente debe ser eliminado en seguida del polímero y recuperarlo cuidadosamente para evitar un alto costo de fabricación. Este tipo de polimerización se emplea sobre todo cuando el polímero final va a aplicarse en forma disuelta, como el caso de adhesivos o barnices.

- **Polimerización en suspensión.**

En este caso el iniciador, usualmente un peróxido, es soluble en el monómero. La polimerización se realiza en agua, y como el monómero y polímero que se obtienen de él son insolubles en agua, se obtiene al final una suspensión. Y para evitar que el polímero se aglomere en el reactor se utiliza un agente de suspensión.



o Polimerización en emulsión.

Presenta la gran ventaja de sustituir por agua los disolventes costosos utilizados como medio de dispersión. Los monómeros al ser generalmente insolubles en agua o muy poco solubles, se emulsionan con agentes emulsificantes (ej. sulfonato de sodio), eventualmente en presencia de coloides protectores (alcohol polivinílico, metilcelulosa), reguladores de pH y de un iniciador soluble en el medio acuoso. Este proceso se caracteriza por: a) Se puede polimerizar productos de alto peso molecular, aun a gran rapidez de reacción. b) se tiene un excelente coeficiente de transferencia de calor con el agua como fase continua. c) se obtienen bajas viscosidades a pesar de las altas conversiones.

El resultado de la polimerización es un látex, emulsión acuosa del polímero, que se puede emplear directamente para ciertas aplicaciones (es el caso de las pinturas por las cuales se estabiliza con una pequeña cantidad de agente emulsificante).

o Polimerización en masa.

En este tipo de reacción, los únicos ingredientes son el monómero y el iniciador. El polímero que se obtiene es muy semejante al de suspensión, pero es más puro que éste y tiene algunas ventajas en la adsorción de aditivos porque no está contaminado con agente de suspensión.

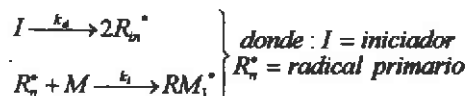
El método se emplea para obtener directamente el polímero con la forma de un molde (poli metacrilato de metilo).



## 2.3 Polimerización por Radicales Libres.

### 2.3.1 Reacciones de la polimerización por radicales libres. <sup>(1,6)</sup>

El proceso completo, desde la ruptura de la molécula de iniciador para generar radicales libres primarios hasta la reacción del radical con una molécula de monómero, recibe el nombre de etapa de *iniciación* de la polimerización. El primer paso necesario es la producción de radicales libres. Esta producción de radicales libres puede realizarse de varias maneras. La más común de ellas es la descomposición térmica de algún compuesto, como ya habíamos mencionado generalmente un peróxido (por ejemplo, peróxido de benzoilo, BPO), un azo (azobisisobutironitrilo, AIBN) o un disulfuro.



Este nuevo radical libre reacciona con otra molécula de monómero, del mismo modo que lo hizo el fragmento del iniciador, cuando esta reacción toma lugar una y otra vez, siempre se obtendrá otro radical. Lo cual asegura una cantidad dada de radicales libres a una temperatura mucho más baja que por iniciación únicamente térmica.

La descomposición del iniciador generalmente sigue una cinética de 1er orden

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d [I]$$

Así, a una temperatura dada, la concentración del iniciador decae de su valor inicial exponencialmente,





$$[I] = I_0 e^{-k_d t}$$

La elevación de temperatura proporciona la energía  $E$  necesaria para la descomposición del iniciador. La velocidad de descomposición es mayor a medida que la temperatura se eleva.

La constante de rapidez de disociación sigue la ley de Arrhenius:

$$k_d = A e^{-E/RT}$$

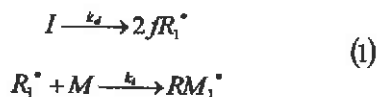
El rango de temperatura comúnmente usado en reacciones de polimerización produce una  $k_d$  en el orden de  $10^6$  a  $10^4 \text{ s}^{-1}$ , de manera que la vida media  $(\ln(2)/k_d)$  es generalmente larga. La iniciación es así un proceso continuo a través de la reacción.

Una variedad de reacciones que acompañan la descomposición de los iniciadores, provocan una serie de complejidades que tienen como resultado que sólo una fracción  $f$  de los radicales producidos por la descomposición del iniciador puedan iniciar radicales libres poliméricos. Por lo tanto, el proceso de iniciación es ineficiente, y a  $f$  se le llama la eficiencia de descomposición del iniciador.

Una buena parte de las reacciones que consumen radicales libres ocurren por un "efecto de jaula", el cual se origina del confinamiento del par de radicales que se recombinan por algún tiempo en el espacio cerrado de una "jaula de solvente" antes de que puedan difundirse aparte. El solvente en este caso comprende el ambiente en general (monómero, diluyente inerte, polímero), y la naturaleza de este "solvente" afectará el tiempo de vida de una jaula y así a la eficiencia.



La descomposición representada por la ecuación (1), más que el paso de iniciación representado por la ecuación (2) es generalmente limitante de la rapidez, lo que permite proponer el siguiente esquema de reacción:



Por lo que

$$\text{Rapidez de Iniciación} = 2fk_d[I] \quad (2)$$

Cabe mencionar que la expresión de rapidez  $2fk_d[I]$  para iniciación será diferente de la propuesta para la descomposición térmica de moléculas de monómero y de otras maneras de iniciación.

El proceso de adiciones sucesivas del monómero al radical a las cadenas en crecimiento, se denomina *propagación*. Suponiendo una ecuación representativa de este proceso:



Donde  $RM_n^*$  es un radical polimérico de longitud n.

Por lo tanto la rapidez de propagación o polimerización, suponiendo que las cadenas son largas,  $k_p$ , estaría dada por la ecuación (4).

$$R_p = \text{Rapidez de Polimerización} = k_p[R^*][M] \quad (4)$$



Los valores de  $k_p$  son generalmente más inciertos que los de  $k_d$ , pero con un rango de  $10^3$  a  $10^5$  L/(mol s) a las temperaturas típicas de reacción, con energías de activación de 10 a 40 kJ/mol. Las reacciones como ésta, que se auto-continúan, son denominadas *reacciones en cadena*.

Los radicales libres son inestables y finalmente van a encontrar una forma de aparearse sin generar un nuevo radical. Entonces, nuestra reacción en cadena comenzará a detenerse. Esto sucede de varias maneras. La más simple consiste en que se encuentren dos cadenas en crecimiento. Los dos electrones desapareados se unirán para formar un par y se establecerá un nuevo enlace químico que unirá a las respectivas cadenas. Esto se llama *acoplamiento*.

La *terminación* es el mecanismo por el cual “mueren” las especies de radicales. Consiste en la liquidación mutua de dos radicales libres. El *acoplamiento o combinación* es una de las dos clases principales de *reacciones de terminación*, la segunda es la *desproporción*.

En la *desproporción*, cuando los extremos de dos cadenas en crecimiento se acercan, el electrón desapareado de una de ellas en lugar de unirse al electrón desapareado de la otra cadena, busca un electrón en cualquier parte, y encuentra uno en el enlace carbono-hidrógeno del átomo de carbono *cercano al otro carbono radical*. De modo que nuestro electrón desapareado no sólo toma uno de los electrones de este enlace, sino también el átomo de hidrógeno.

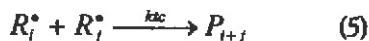
La primera cadena no tiene electrones desapareados, puesto que el carbono terminal comparte ocho electrones. La cadena polimérica que pierde su átomo de hidrógeno no sólo posee ahora un átomo de carbono con un electrón desapareado, sino los dos



carbonos radicales, siendo vecinos, pueden unir fácilmente sus electrones desapareados para formar un par y por lo tanto un enlace químico entre ambos átomos de carbono. Como éstos ya compartían un par electrónico, el segundo par creará un *enlace doble* en un extremo de la cadena polimérica.

A veces, el electrón desapareado en el extremo de la cadena se encuentra tan inestable, que se aparea con un electrón de un enlace carbono-hidrógeno de otra cadena polimérica. Esto deja un electrón desapareado en medio de la cadena que no puede formar un doble enlace terminal, pero si puede reaccionar con una molécula de monómero, del mismo modo que lo hace el fragmento de iniciador, originando una nueva cadena creciente en la mitad de la primera cadena. A esto se le llama *transferencia de cadena al polímero* y da lugar a un *polímero ramificado*. Esta reacción constituye un problema en el polietileno, haciendo difícil obtener polietileno lineal no ramificado por polimerización por radicales libres.

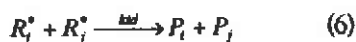
La *combinación* es la ruta más común y la reacción puede ser escrita como sigue:



Se destruyen dos cadenas de radicales libres para formar una cadena inactiva. Monómeros como estireno y acrilato de etilo terminan principalmente por este mecanismo.



La *desproporción* por otro lado, deja dos cadenas de polímero inactivas



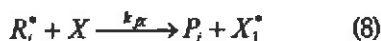
Una de éstas tendrá un extremo saturado y la otra un extremo insaturado. Una constante de rapidez de terminación compuesta ( $k_t = k_{tc} + k_{td}$ ) describe la rapidez de terminación global.

$$R_t = \text{Rapidez de Terminación} = k_t [R^*]^2 \quad (7)$$

Otra convención común es introducir un factor de 2 en esta ecuación, por lo que los valores de  $k_t$  deben ser consistentes con la convención usada.

Las *reacciones de transferencia* involucran la transferencia de un grupo (frecuentemente un protón) de algunas especies a una cadena activa. El agente de transferencia puede ser el propio monómero, solvente, algún agente de transferencia agregado, iniciador, o el producto polimérico. La transferencia interrumpe la producción de cadenas de polímero, pero no afecta la cinética de polimerización, lo cual describe la longevidad de un radical dado; así se dice frecuentemente que los agentes de transferencia afectan la longitud de cadena.

La transferencia de cadena al monómero, M, o solvente o agente de transferencia X puede ser descrita como sigue,





$$\text{Rapidez de Transferencia} = k_{tr}[R_i^*][X] \quad (9)$$

donde  $X = M$ . Las reacciones de transferencia son descritas generalmente por cocientes de  $k_{tr}$  en  $k_p$ ,  $C_x$ . Estos valores son importantes porque fijan un límite en la longitud de cadena que se puede alcanzar; estos valores son generalmente bajos, en el orden de  $10^5$ .

La identificación de todos los radicales de moléculas pequeñas resultantes de las reacciones de transferencia como  $RM_n^*$  no es necesariamente válida. Si los agentes de transferencia no reinician cadenas tan rápidamente como los monómeros iniciados, estos agentes son conocidos como retardadores, y tanto la longitud de cadena como la rapidez de polimerización se verán afectadas.

El retraso de la polimerización en extremo resulta en *inhibición*, en la cual especies de radicales libres reaccionan con algunas especies,  $Z$ , para producir producto completamente inactivo. Aunque la química involucrada pueda ser diferente, el retraso y la inhibición difieren más en el grado que en el tipo. La inhibición es importante porque frecuentemente se agregan compuestos como la hidroquinona a monómeros comerciales para prevenir la polimerización de éstos.



## 2.4 Polimerización Radicálica Viviente.

### 2.4.1 Requerimientos Básicos para la Polimerización Radicálica Controlada / Viviente. <sup>[5, 10, 11, 12, 13, 14]</sup>

Recientemente las investigaciones de la polimerización de radicales libres se han enfocado al estudio de los sistemas vivientes, con el propósito de desarrollar técnicas que permitan controlar las propiedades del polímero que en el proceso convencional no se ha podido controlar. La polimerización viviente da el máximo grado de control para la síntesis de polímeros con estructuras predecibles y bien definidas. El estudio de la polimerización viviente se ha extendido a los diferentes sistemas de polimerización: aniónicos, catiónicos, radicales libres, por coordinación, apertura de anillo y transferencia de grupo.

Las polimerizaciones vivientes iónicas se caracterizan por la ausencia de las reacciones de transferencia y de terminación. En la polimerización tipo radicálica viviente no se obtienen estructuras tan definidas como en la polimerización iónica viviente, pero esta deficiencia se compensa con la mayor versatilidad de las polimerizaciones y copolimerizaciones por radicales libres: se puede llevar a cabo en un amplio rango de temperaturas, usando gran variedad de procesos y se pueden aplicar a gran cantidad de monómeros.

La diferencia más importante entre la polimerización radicálica convencional y la controlada / "viviente" es el tiempo de vida media de la cadena activa. En el sistema convencional la cadena nace, crece y muere aproximadamente en 1s; durante este tiempo no es posible ejecutar ninguna manipulación sintética así como de extensión



de cadena, variación de alimentación del monómero, etc. Por otra parte, bajo condiciones de polimerización controlada / "viviente", las cadenas crecen durante varias horas, posibilitando la ingeniería molecular de precisión. El tiempo de vida de las cadenas requiere concentraciones suficientemente bajas de macroradicales pero también una alta concentración de cadenas durmientes. Esto puede estar acompañado por un equilibrio entre el radical libre activo y varias cadenas durmientes, las cuales podrían ser rápidamente cambiadas.

Finalmente, dado que muchas cadenas están en estado durmiente y quedan algunos radicales, los cuales están a baja concentración, es posible que se pudieran reinicializar las cadenas y realizar un crecimiento en diferentes direcciones logrando hacer estructuras bien definidas.

El proceso de polimerización viviente, permite tener un control preciso en los pesos moleculares y generalmente se obtienen especies con polidispersidades cercanas a la unidad, pero debido a que no todas las cadenas de polímero se inician al mismo tiempo y a la falta de control sobre las reacciones de terminación de cadena, el carácter viviente puede disminuir.

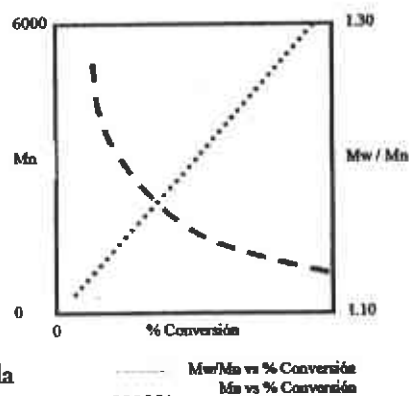
Los requerimientos generales para la polimerización radicalica "viviente"- controlada incluyen:

- Un rápido intercambio entre las especies durmientes y los radicales en crecimiento.
- Una pequeña proporción de cadenas involucradas en las reacciones de terminación de cadenas.





- Una iniciación rápida y cuantitativa.
- Se obtienen polidispersidades bajas.
- Facilita la preparación de copolímeros en bloque y de otros polímeros con estructura compleja.
- La polimerización se lleva a cabo hasta que todo el monómero es consumido totalmente. Del mismo modo, cualquier adición posterior de monómero provocara que la polimerización siga incesantemente.
- El grado de polimerización promedio en numero o el peso molecular promedio en número,  $X_n$  o  $M_n$ , respectivamente, es una función lineal de la conversión.
- El numero de moléculas de polímero es constante e independiente de la conversión.
- Se puede controlar el peso molecular por la estequiometría de la reacción.
- Se obtienen polímeros con distribuciones de pesos moleculares angostas.



Idealmente, estas polimerizaciones proporcionan pesos moleculares que son predeterminados por las concentraciones del reactivo y su conversión, haciendo posible polidispersidades muy estrechas, y, productos de polímero que pueden ser funcionalizados para la extensión de cadena o la síntesis de bloques. El rápido desarrollo de la polimerización radical "viviente" durante los pocos años pasados, ha generado gran interés tanto en la academia como en la industria.



En la actualidad en ninguna polimerización por radicales “vivos” se cumplen totalmente estas características, por lo tanto no siendo estrictamente sistemas vivos, son llamados *pseudo-vivos*.

#### 2.4.2 Comparación entre las Reacciones de la Polimerización Radicálica Viva y la Polimerización Convencional.<sup>[12, 15]</sup>

**Iniciación.** Algunos atributos de la polimerización controlada/ “viva” incluyen la evolución lineal del peso molecular promedio en número con la conversión, la formación de polímeros con polidispersidades bajas y un alto grado de funcionalidad en los extremos, así como la eficiencia de copolimerización de bloques. Todos estos requisitos requieren de una iniciación rápida. En muchos sistemas controlados/“vivos”, esto se traduce en un número constante de cadenas crecientes y las polidispersidades más altas para sistemas con una iniciación lenta, están definidas por la relación  $M_w / M_n < 1.35$ . Sin embargo, en los sistemas CRP, una iniciación lenta también está acompañada con una concentración baja de radicales persistentes formados espontáneamente y, por lo tanto, un intercambio lento. Como consecuencia, se pueden obtener polidispersidades altas.

**Intercambio.** Tal vez es el requerimiento más explicativo para analizar la dinámica activación / desactivación, dado que todos los procesos controlados utilizan este concepto. Aquí uno de los parámetros más importantes es el número de moléculas de monómero adicionadas a la cadena creciente durante la activación. Si este número es muy bajo, alrededor de 1, se obtienen polímeros con una baja polidispersidad y un



buen control de los pesos moleculares. Por el contrario, si este número es muy alto, sobrepasando el grado de polimerización deseado, se obtiene un control pobre y la polimerización puede ser parecida a la convencional.

*Terminación.* En todos los sistema de polimerización por radicales libres, tanto controladas como convencionales la terminación ocurre. En la primera aproximación, la concentración de cadenas "muertas" o inactivas depende solo de la rapidez de la polimerización (por ejemplo la concentración de radicales de propagación). Así mismo, el cociente entre la concentración de cadenas "muertas" y la suma de las concentraciones de las cadenas de activación y durmientes puede ser dramáticamente diferente en sistemas vivientes. En sistemas controlados, la proporción de cadenas muertas puede ser muy pequeña, usualmente menor a 10%. Es importante conocer con precisión la proporción de estas cadenas ya que ellas no pueden ser funcionalizadas o extendidas en la forma de copolímeros de bloque, etc. Se tiene que recordar que la polidispersidad total no siempre puede indicar una proporción baja de cadenas terminadas.

Las constantes cinéticas de terminación frecuentemente son muy grandes ( $k_t > 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ ), pero disminuyen con la longitud de cadena y también con la viscosidad del medio de reacción, debido a efectos difusionales.

La polimerización viviente ofrece un buen potencial para funcionalizar y controlar el peso molecular del polímero. Sin embargo, un proceso viviente proporciona sólo la condición necesaria, pero no suficiente, para el control, aunque los términos "viviente" y "controlado" sean usados de manera intercambiable.



La polimerización por radicales libres tiene ventajas como la versatilidad del tipo de monómero, tolerancia a impurezas, y condiciones de reacción suaves. Un sistema de polimerización es considerado viviente mientras no haya ninguna reacción de terminación radical permanente o reacción de transferencia. El carácter viviente del proceso es una condición necesaria para el control del peso molecular del polímero, pero no es una condición suficiente: un proceso viviente también podría producir cadenas con distribución amplia de pesos moleculares. Los radicales carbono son químicamente activos en la naturaleza. Frecuente y temporalmente estos radicales limitan permanentemente la terminación, llegando a hacerse críticos durante la polimerización viviente. El control también depende de otras reacciones, en particular la activación / desactivación de propagación de radicales y su equilibrio con su complemento durmiente.

#### 2.4.3 Clasificación de los Principales Procesos de Polimerización Radicálica Viviente /Controlada. [5, 12, 15, 16, 17, 18,19]

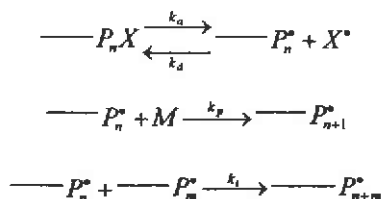
Existen nuevas técnicas desarrolladas y enfocadas a controlar la polimerización por radicales libres eliminando las contribuciones por la reacción de terminación bimolecular y asegurándose de tener una iniciación cuantitativa. Estas han sido realizadas y probadas para ser eficaces en la producción de las estructuras de polímero definido de baja polidispersidad y arquitectura molecular compleja. La polimerización radicálica "viviente" - controlada se basa en el principio de equilibrio entre el crecimiento de radicales libres y varios tipos de especies durmientes. Existen varios métodos para obtener un buen control de pesos moleculares, polidispersidades y



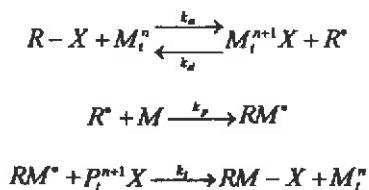
extremos funcionalizados en estos sistemas. Estos pueden ser clasificados dependiendo del mecanismo y la química del proceso de equilibrio, así como en la estructura de las especies durmientes. Prevalcen cuatro tipos principales de polimerización radicalica "viviente" - controlada desarrollados hasta ahora, para alcanzar este objetivo: INIFERTER, SFRP, ATRP y RAFT.

En todos los casos, las especies durmientes son activadas reversiblemente con la constante de activación  $k_a$ , para formar la especie radical  $P_n^*$ , la cual reacciona con el monómero  $M$  y con la constante de propagación,  $k_p$ . Los radicales poliméricos pueden desactivarse con la constante de desactivación,  $k_d$ , o pueden terminar con otros radicales en crecimiento con la constante de terminación,  $k_t$ . Dado que en todos los procesos la concentración de radicales se mantiene baja, la reacción de terminación, puede ignorarse en algunas ocasiones, dado que no afecta significativamente las propiedades del polímero. Sin embargo, en los casos 1 - 3, descritos a continuación, cada proceso de terminación libera radicales atrapantes irreversiblemente ( $X^*$ ,  $X-Y^*$  y  $Z$  respectivamente), por lo que la terminación ejerce un gran efecto sobre la cinética de polimerización.

El primero de los casos CRP de interés es la polimerización con adición reversible por acoplamiento. La polimerización de SFRP o NMRP (Polimerización por Radicales Libres Estables o Polimerización Radicalica Mediada por Nitróxidos), usa un radical nitróxido estable, como 2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxil (TEMPO), como un radical desactivador. El radical de nitróxido reacciona con un radical propagante para formar una especie durmiente. Esta reacción de desactivación de radicales poliméricos es reversible. La especie inactiva es con frecuencia descompuesta para generar un radical polimérico y un radical nitróxido.

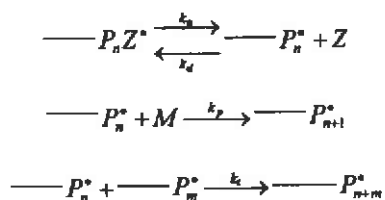


El segundo de los casos de CRP se basa en un método de síntesis orgánica conocido como ATRA (atom transfer radical addition). Por este mecanismo, el enlace carbono - halógeno se rompe homolíticamente con ayuda de metales de transición  $M_i^n$  como  $Ru(II)$ , o  $Cu(I)$ . La iniciación consiste en un proceso redox en donde el iniciador "cede" el átomo de halógeno al metal de transición, el cual cambia su estado de oxidación mayor  $M_i^{n+1}$ , y se genera un radical primario  $R^\cdot$  (etapa 1) por la ruptura del enlace C - X (donde X puede ser Cl o BR). El radical formado reacciona con el alqueno para dar origen al radical  $RM^\cdot$  (etapa 2); éste a su vez "toma" el alcano del metal oxidado para dar lugar a la especie durmiente  $RMX$  y a la reducción reversible para generar  $RM^\cdot$  y  $M_i^{n+1}$  (etapa 3); de esta manera, el monómero se adiciona a los radicales poliméricos, como una polimerización convencional por radicales libres, para posteriormente, desactivarse. Dicho mecanismo de activación - desactivación, es el que caracteriza el proceso ATRP.





El tercer caso es INIFERTER formación de radicales persistentes, basado en compuesto que puede actuar como iniciador, agente de transferencia de cadena y como terminador reversible, simultáneamente. Este caso no ha sido tan exitoso como los dos casos anteriores. El proceso involucra la formación reversible de radicales persistentes por reacción de radicales crecientes con especies que tiene un número igual de electrones. Los radicales persistentes no reaccionan con monómeros. En este caso, las especies controladoras pueden ser fosfatos, alquenos reactivos, pero no polimerizables o, en su defecto, compuestos metálicos con un número similar de electrones. Se sabe que algunas polimerizaciones de transferencia de adición-fragmentación reversible se comportan de manera similar, especialmente cuando disminuye fuertemente la rapidez de polimerización.<sup>[17,18]</sup>



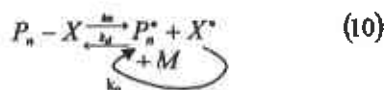
El cuarto mecanismo para obtener carácter viviente es RAFT (Reversible Addition Fragmentation Transfer), fundamentado en una combinación de un iniciador químico con un agente de transferencia de cadena reversible. RAFT usa ditiocompuesto como controladores. En la propagación el radical reacciona con el componente ditiocompuesto y forma un radical aducto que no es activo para la propagación del monómero. En la reacción de adición, la cual es equivalente al radical de desactivación, el aducto radical no es estable y sufre una escisión en un u otro sentido para generar una propagación del radical; a esto se le llama *reacción de fragmentación*.



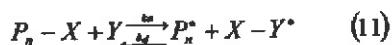
Esta reacción de adición- fragmentación es reversible en el proceso RAFT. El mecanismo de RAFT se detalla más adelante (ver tema 2.5).<sup>[16]</sup>

#### 2.4.4 Cinética de la Polimerización Radicálica Viviente.<sup>[11, 15, 16]</sup>

La polimerización radicálica controlada / "viviente" ha evolucionado de forma tal que se tienen rutas sintéticas simples, versátiles y muy definidas, permitiendo obtener polímeros de baja polidispersidad, con varias arquitecturas. El mecanismo común para todas las variantes de la polimerización radicálica viviente involucra un proceso de activación - desactivación de radicales poliméricos, el cual se describe en el siguiente esquema:



Las especies durmientes,  $P - X$ , pueden reactivarse. Al reactivarse, las cadenas activas (radicales poliméricos) pueden propagar con el monómero presente, o desactivarse para volver al estado durmiente. Este ciclo se repite hasta terminar irreversiblemente, o hasta agotar el monómero.



La cinética de polimerización de radicales libres puede ser modelada con un juego convencional de ecuaciones diferenciales. Sin embargo, este esquema cinético se hace





más complicado cuando se considera el efecto gel (aumento repentino de la rapidez de conversión en un cierto tiempo de reacción).<sup>[20]</sup>

Asumiendo estado estacionario en la concentración de especies poliméricas durmientes; se puede plantear lo siguiente:

$$\frac{-d[P-R]}{dt} = k_{act}[P-R] k_{desact}[P^*][R^*] \approx 0 \quad (12)$$

$$[P^*]_{st} = \frac{k_{act}[P-R]}{k_{desact}[R^*]} \quad (13)$$

si  $[P^*]=[R^*]$ :

$$[P^*]_{st} = \left( \frac{k_{act}[P-R]}{k_{desact}} \right)^{1/2} \quad (14)$$

Los radicales propagantes también participan en la propagación (sin variación de concentración) y en la terminación irreversible.

$$\frac{-d[P^*]}{dt} = k_t[P^*]^2 + k_{desact}[P^*][R^*] - k_{act}[P-R] \quad (15)$$

La terminación irreversible produce únicamente cadenas inactivas por acoplamiento o desproporción de las cadenas de polímero propagante,  $P^*$ . La concentración estacionaria de radicales propagantes es prácticamente constante porque, aunque algunas cadenas terminan, los radicales se forman rápidamente a partir de las cadenas poliméricas durmientes (las especies durmientes son por lo menos 1 millón de veces más numerosas que las especies propagantes). Ya que se trata de un sistema "viviente",



solo una pequeña fracción de cadenas crecientes (durmientes y activas) pueden ser desactivadas ( $\approx 5\%$ ). Este 5% de las cadenas terminarán con una variable de tiempo  $\tau$ , donde  $\tau$  se define en la ecuación (16).

$$0.05[P-R]_0 = k_t [P^*]_{st}^2 \times \tau \quad (16)$$

Esta aproximación será válida sólo para una pequeña proporción de cadenas muertas ( $\leq 10\%$ ). La ecuación (16) es válida cuando la concentración de radicales primarios  $[R^*]$  no cambia significativamente con el tiempo. Esto sucede en sistemas con una alta tendencia a formar dímeros R-R, y también para sistemas en los cuales los radicales  $[R^*]$  están presentes en exceso en comparación con los radicales propagantes  $P^*$ , desde el principio de la reacción. Si este no es el caso, cada cadena desactivada proporcionará una molécula de radical primario  $R^*$  y disminuirá la rapidez de polimerización, debido a la disminución de radicales crecientes.

Por lo tanto, si la constante cinética de propagación  $k_p$ , no cambia con la conversión, entonces se puede decir que el sistema ésta basado en la transferencia degenerativa o que al inicio de la reacción se encuentra presente una cantidad excesiva de radicales primarios.

El monómero es consumido con una rapidez proporcional a la concentración de monómero, radicales primarios y la constante cinética de propagación,  $k_p$ .

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [P^*] [M] \quad (17)$$



Un total del 99% del monómero será consumido al tiempo  $\tau_p$ , que para un buen sistema "viviente" debiera ser mucho menor, comparado con el tiempo cuando el 5% de las cadenas son terminadas ( $\tau$ ):

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{0.01[M]_0}\right) = k_p [P^*]_{\tau} \times \tau_p \quad (18)$$

Combinando las ecuaciones (16) y (18) obtenemos:

$$\frac{[P^*]_{\tau}}{[P-R]_0} \approx \frac{k_p}{100k_t} \quad (19)$$

Si tenemos un criterio menos riguroso del carácter "viviente" (10% de las cadenas terminadas con una conversión de monómero del 70% ), entonces:

$$\frac{[P^*]_{\tau}}{[P-R]_0} \approx \frac{k_p}{10k_t} \quad (20)$$

Así, dependiendo de la calidad del sistema, se pueden usar las ecuaciones (19) o (20).

En el caso de la polimerización de estireno para la cual los parámetros cinéticos son bien conocidos a 60°C ( $k_p \approx 10^2 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$  y  $k_t \approx 10^7 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ ), la concentración de radicales propagantes es estimada como:

$$[P^*]_{\tau} = \frac{[P-R]_0 k_p}{100k_t} \approx 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad (21)$$



Tomando una concentración inicial de monómero  $[M]_0=1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , y sintetizando un polímero con grado de polimerización  $DP = 100$  ( $[P-R]_0 = [M]_0/DP = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), se alcanzaría una conversión del 99% después de  $\approx 4 \times 10^7 \text{ s}$ , ¡lo que es más de 1 año!

La dinámica de activación (rompimiento homolítico) y desactivación (recombinación con el radical primario) es muy importante. Si no existe un exceso de radicales primarios entonces  $[P^*] \approx [R^*] \approx 10^{-9} \text{ mol}^1\cdot\text{L}^{-1}$ , de esta manera que:

$$k_{act} = k_{desact} \frac{[P^*][R^*]}{[P-R]} \approx k_{desact} \frac{[P^*]^2}{[P-R]} \approx 10^7 \text{ s}^{-1} \quad (22)$$

Por lo tanto, la activación es extremadamente lenta y el 90% de las especies durmientes podrían ser consumidas solo después de ¡0.5 años!. Así, las primeras estimaciones para obtener un sistema bien controlado no son muy optimistas. Además, un sistema que provea polímeros bien definidos, requiere de reacciones extremadamente lentas excluye aplicaciones prácticas.

La obtención de una concentración baja de radicales, ocasiona que la polimerización radicalica "viviente"/controlada se haga impráctica y lenta. La obtención de valores bajos en las constantes de activación (similares a las de la iniciación), inhabilitan la preparación de sistemas bien definidos debido a que no se lleva a cabo por completo la iniciación, lo cual se ve reflejado en un aumento del peso molecular promedio en número esperado y en distribución de pesos moleculares más abierta. Todo debido a que la iniciación y el intercambio entre las especies propagantes y durmientes se llevan a cabo de manera lenta.



Hay tres formas para hacer que se lleven a cabo de manera más rápida las polimerizaciones "viviente"/ controlada. El primer método está basado en disminuir el criterio de un sistema "bien definido". Por lo tanto, empleando la ecuación (20), la cual tiene un criterio menos riguroso (10% de cadenas muertas al 70% de conversión) y reducirá el tiempo de polimerización 10 veces en comparación con el criterio utilizado en la ecuación (21) (5% de cadenas muertas al 99% de conversión). Para el caso de estireno mencionado anteriormente, el tiempo de polimerización puede ser reducido de 1 año a 1 mes; el tiempo de reacción es reducido a expensas de un menor control de la amplitud de la distribución macromolecular.

El segundo método está basado en el incremento de la concentración inicial de especies durmientes  $[P-R]_0$ . Incrementando  $[P-R]_0$  se reduce el grado de polimerización,  $DP$ , sólo si es acompañado por el aumento de la concentración inicial de monómero,  $[M]_0$ . De esta manera, al realizar una polimerización en masa donde la concentración de monómero  $[M]_0 \approx 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , aumentando la concentración de especies durmientes 10 veces, obtenemos una polimerización 10 veces más rápida, sin disminución del grado de polimerización,  $DP$ , que en sistema diluido, donde la concentración inicial de monómero ( $[M]_0$ ) es de aproximadamente  $\approx 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Esto lo vemos reflejado en el tiempo de polimerización de un mes a 3 días. El tercer método se basa en el aumento del cociente  $k_p/k_t$ , para esto hay pocas posibilidades. La primera posibilidad es incrementando la temperatura de polimerización, ya que la energía de activación de la constante de propagación es siempre mayor que la de terminación. Pero hay un límite de temperatura ya que por arriba de los  $100^\circ\text{C}$  ocurre la iniciación térmica para monómeros vinílicos (a temperaturas mucho mayores, puede haber de propagación). La segunda posibilidad es incrementando la presión, ya que la constante de propagación tiene un volumen de



activación negativo y la constante de terminación tiene uno positivo (debido al efecto de viscosidad), con lo que la constante de propagación se favorece a altas presiones. La tercera posibilidad está relacionada con la viscosidad. La polimerización en masa proporciona sistemas viscosos con cocientes  $k_p/k_t$  mayores. Adicionalmente, efectos similares ocurren si se utiliza el solvente adecuado. El efecto Tromsdorff no es esperado en sistemas de polimerización radicalica "viviente" porque los radicales son predominantemente consumidos en la reacción con un bajo peso molecular de radicales primarios. Finalmente, el cociente  $k_p/k_t$  cambia drásticamente con la estructura del monómero; por ejemplo, el cociente  $k_p/k_t$  cambia en el siguiente orden: etileno < estireno < metacrilato de metilo < acetato de vinilo < acrilato de metilo [(0.0005 < 0.03 < 0.2 < 1 < 2.1) x 10<sup>4</sup>] a 60°C.

#### 2.4.5 Comparaciones entre NMRP, ATRP y RAFT. <sup>[12]</sup>

Cada uno de estos métodos tiene ventajas y limitaciones. Estas incluyen el rango de monómeros polimerizables, condiciones de las reacciones típicas (temperatura, tiempo, sensibilidad o impurezas, etc.), la naturaleza de las reacciones de transferencia de átomos o grupos de átomos y varios aditivos así como la catálisis, aceleradores, etc.

En la tabla siguiente se hacen comparaciones de los *monómeros, condiciones del sistema, grupos salientes y aditivos*, para los sistemas de NMRP, ATRP y RAFT.



Características	Sistemas		
	NMRP	ATRP	RAFT
Monómeros	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solo estireno con TEMPO</li> <li>• También Acrilatos y Acrilamidas con otros nitrosidos</li> <li>• NO metacrilatos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Todos los monómeros activados con doble ligadura</li> <li>• NO acetato de vinilo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Todos los monómeros</li> </ul>
Condiciones	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura elevada (&gt;120°C para TEMPO)</li> <li>• Posible en fase dispersa en agua.</li> <li>• Sensibilidad para el Oxígeno</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Amplios rangos de temperatura (-30 hasta 150°C)</li> <li>• Posible en fase dispersa en agua.</li> <li>• Tolerancia para O<sub>2</sub> e inhibición con Mt<sup>o</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperaturas elevadas solo para los monómeros menos reactivos</li> <li>• Posible en fase dispersa en agua.</li> <li>• Sensibilidad al oxígeno</li> </ul>
Grupos Salientes	<p>Alcoxiaminas</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Requieren radicales químicos para la transformación</li> <li>• Relativamente caros</li> <li>• Inestabilidad térmica.</li> </ul>	<p>Haluros de alquilo</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• También S<sub>N</sub>, E o radicales químicos para la transformación</li> <li>• Barato y disponible</li> <li>• Estabilidad térmica y fotoestabilidad. Cambio de halógeno para aumentar la propagación cruzada</li> </ul>	<p>Ditioésteres, Yoduros y metacrilatos</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Química radical para las transformaciones (S<sub>N</sub> para RI)</li> <li>• Relativamente cara</li> <li>• Menor estabilidad térmica y fotoestabilidad.</li> <li>• Color / olor</li> </ul>
Aditivos	<p>Ninguno</p> <p>NMP puede ser acelerado con compuestos ácido</p>	<p>Catálisis de metales de transición, podría ser removido o reciclado</p>	<p>Iniciadores convencionales, podría decrecer y producir también muchas nuevas cadenas.</p>



## 2.5 Principio y Mecanismo del Proceso RAFT. <sup>[4,8, 9,10, 17]</sup>

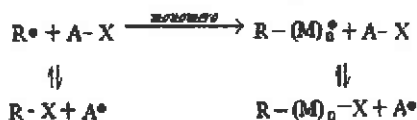
La limitación de los sistemas de NMRP es sobre todo que los candidatos de monómero fueron restringidos a estireno y sus derivados, mientras que para otros monómeros, el control es limitado en la polimerización viviente. El mecanismo de transferencia de átomo ha sido limitado a usarse con monómeros cuyos productos de polímero contienen iones metálicos residuales. Se ha reportado recientemente que la polimerización radicalica controlada por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT), posee una eficacia y flexibilidad excepcional, ambas cosas con el fin de alcanzar el carácter viviente y el logro en la polimerización con diferentes monómeros. Aunque varios métodos de polimerización radicalica viviente han sido reportados, todos tienen el rasgo común de introducir una reacción reversible entre crecimiento y especie durmiente. <sup>[14]</sup>

El proceso RAFT ha surgido como una importante técnica de radicales vivos para preparar arquitecturas de polímero con una composición controlada (p.ej., de bloque y estrellas) para una amplia gama de monómeros (p.ej., anhídrido maleico) y condiciones experimentales. Un mecanismo simplificado para este proceso es mostrado en el Esquema 1 <sup>[5]</sup>. Dicho mecanismo consiste en la transferencia de cadena de la especie activa,  $P_n^*$ , hacia el agente RAFT, seguido por la fragmentación para liberar el grupo de salida  $R^*$ , que entonces reinicia la polimerización. Una vez que el agente RAFT ha sido consumido, el equilibrio de cadena es establecido entre la especie activa y la especie durmiente(inactiva). <sup>[22]</sup>





## Esquema 1



Este modelo explica las magnitudes y cambios de varios tipos de cadenas involucradas en el proceso RAFT, i.e., la cadena de radical propagante, la cadena de radical aducto, la cadena durmiente, y la cadena muerta. La especie A-X es un agente de transferencia que reacciona con grupos (R<sup>•</sup>) apenas iniciándose o propagando radicales poliméricos (R-(M)<sub>n</sub><sup>•</sup>), para dar otro agente de transferencia (R-X, R-(M)<sub>n</sub>-X) y una especie capaz de iniciar la polimerización (A<sup>•</sup>).<sup>151</sup>

El proceso RAFT involucra la polimerización por radicales libres en presencia de los reactivos que se pueden ver en la Tabla 1<sup>61</sup>:

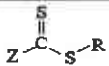

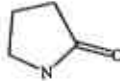
	 1
2. Z - Ph, R - CH <sub>2</sub> Ph	7. Z - NEt <sub>2</sub> , R - C(CH <sub>3</sub> )(CN)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
3. Z - CH <sub>3</sub> , R - CH <sub>2</sub> CN	8. Z -  R - C(CH <sub>3</sub> )(CN)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
4. Z - SCH <sub>3</sub> , R - C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CN	
5. Z - Oet, R - C(CH <sub>3</sub> )Ph	
6. Z - Ph, R - CH <sub>2</sub> Ph	9. Z - 

Tabla 1. Reactivos para RAFT



El agente RAFT debe ser escogido dependiendo del monómero a polimerizar, las propiedades electrónicas del grupo Z y las propiedades estereoelectrónicas del grupo X, ya que éstas determinan la actividad de transferencia de cadena de los agentes RAFT. Una elección inapropiada del agente RAFT puede llevar a un retraso significativo del proceso. Particularmente, cuando se usan altas concentraciones de agente RAFT se obtienen polímeros de bajo peso molecular y viceversa.<sup>[24]</sup>

Una gran ventaja de la polimerización RAFT sobre otros procesos de radicales libres “vivos” / controlados es que es compatible con una gran variedad de monómeros; por ejemplo, grupos ácidos (ácido acrílico), sales ácidas (sal ácida de sodio estirensulfónico), hidróxidos (metacrilato de hidroxietilo) o aminas terciarias (dimetilamino metacrilato de etilo). Esto puede ser usado como ventaja en la síntesis de polímeros en bloque y otros productos de arquitectura más compleja.<sup>[5]</sup>

La efectividad de los reactivos de la Tabla 1 proporciona un carácter viviente y es atribuido a sus altas constantes de transferencia que aseguran una alta rapidez de intercambio entre cadenas vivas e inactivas.

Por otra parte, es posible mostrar con la ayuda de simulaciones con modelos cinéticos que la constante de transferencia efectiva debe ser mayor a 100 para poder obtener polímeros con una polidispersidad de 1.1 a conversiones bajas.<sup>[5]</sup>

La elección de Z y R en los reactivos de la Tabla 1 es crucial para el éxito del proceso RAFT. Para asegurar una constante de transferencia alta es importante que Z active (o por lo menos no desactive) el doble enlace C=S hacia la adición de radicales. Algunos grupos apropiados son arilo y alquilo. El grupo R debe ser un buen grupo



saliente (cumilo, cianopropilo) y como radical expulsado debe ser efectivo en reiniciar la polimerización de radicales libres. <sup>[5]</sup>

Los polímeros formados por polimerización RAFT pueden ser reactivados para la extensión de cadena o para el empleo como precursores de producción de bloques, estrellas o polímeros con arquitecturas más complejas. La funcionalidad activa del los grupo(s) tiocarboníltio, son conservados, en el caso de polímeros de pesos moleculares bajos, los grupos terminales tienen que ser determinados por resonancia magnética nuclear (RMN) o espectrometría de masa. Pueden ser formados polímeros de polidispersidad estrecha (<1.2), lo que distingue a la polimerización RAFT de los demás métodos de polimerización radicalica libre controlada / "viviente", es que puede ser usada con un gran rango de monómeros y condiciones de reacción. <sup>[5]</sup>

Así, la polimerización RAFT se encuentra en los criterios establecidos para la polimerización viviente. Sin embargo, la polimerización RAFT implica radicales libres intermedios, por lo que la terminación bimolecular puede generar una cantidad significativa de polímero inactivo o "muerto". <sup>[5]</sup>

Para alcanzar polidispersidades más estrechas y obtener un grado más alto de polimerización "viviente" RAFT, es deseable reducir al mínimo la concentración de iniciador, y mas específicamente, el número de cadenas derivadas del iniciador. No obstante este requerimiento, uno de los mayores beneficios del proceso RAFT sobre otras formas de polimerización radicalica viviente, es que las condiciones de reacción usualmente empleadas sean generales o aquellas usadas para polimerización radical libre convencional. <sup>[13]</sup>



Por lo tanto, uno puede entender la búsqueda actual por desarrollar un proceso realmente efectivo que combine las virtudes de la polimerización “viviente” con versatilidad y conveniencia de polimerización por radicales libres. Por otra parte, procesos que llevan el nombre de polimerización de radicales vivos, sufren de un numero de desventajas. En particular, pueden ser aplicables a un rango limitado de monómeros, requieren reactivos caros o difíciles de remover, así como de condiciones de polimerización especiales (ej, altas temperaturas de reacción), y/o muestran sensibilidad a monómeros ácidos. <sup>[5]</sup>

“La vida” del proceso de una polimerización radicalica controlada como la polimerización por transferencia de adición - fragmentación reversible (RAFT), depende de la rápida desactivación de radicales propagantes (la reacción de adición en RAFT) que suprime reacciones de terminación de radicales. Sin embargo, a altas conversiones de monómero, cuando el sistema de polimerización llega a ser muy viscoso, las cadenas de polímero podrían experimentar limitaciones difusionales y en las reacciones con radicales poliméricos (adición, fragmentación y terminación). Los efectos de control difusional sobre la cinética de polimerización y la evolución de pesos moleculares en el proceso RAFT son investigados en este trabajo desarrollando un modelo cinético, a partir de un mecanismo de reacción simplificado. <sup>[15]</sup>

Zhang y Ray <sup>[9]</sup> desarrollaron un modelo cinético detallado para el proceso RAFT, partiendo del mecanismo de reacción “completo” propuesto por Rizzardo et al. <sup>[23]</sup>, Davis et al. <sup>[24]</sup> también modelaran el proceso RAFT, partiendo el mismo mecanismo, pero usando el simulador comercial PREDICI.



## 2.6 Teoría de Volumen Libre. <sup>(15, 17, 18, 20, 25, 26)</sup>

En un principio, se observó que las expresiones que existían en la literatura para relacionar la viscosidad de los líquidos con la temperatura, no eran las apropiadas para reproducir los valores experimentales cuando se tiene un rango de temperatura considerable en las mediciones. Por lo tanto, la idea de que la resistencia a fluir que presenta un líquido depende en el volumen relativo de moléculas presentes por unidad de "espacio libre", se vuelve un concepto que puede ser intuitivamente aceptable.

El "espacio libre" en un líquido fue considerado por K. Doolittle<sup>[26]</sup> como aquel espacio aparente proveniente de una expansión térmica total del líquido, sin cambio de fase.

El espacio libre relativo es, por lo tanto, el incremento fraccional del volumen resultante de la expansión térmica, y es definido de la siguiente forma:

$$\frac{V_f}{V_0} = \frac{(V - V_0)}{V_0} \quad (23)$$

donde  $V_f$  es el volumen de espacio libre por gramo de líquido a cualquier temperatura;  $V_0$  es el volumen que ocupa un gramo de líquido extrapolado a temperatura de cero absoluto sin que halla cambio de fase y  $V$  es el volumen de un gramo de líquido a cualquier temperatura. No obstante, dado que las mediciones a cero absoluto son imposibles, o casi imprácticas de determinar, se han desarrollado varios métodos para poder medir la densidad de los líquidos o su recíproco (volumen



específico) al cero absoluto. Sin embargo, varios de estos métodos necesitan la determinación de otras constantes como la temperatura crítica, o de un desarrollo experimental muy complicado, lo cual lo hace algo impracticable.

El primer desarrollo de un modelo que pudiera expresar las constantes cinéticas en función de la conversión, asumía que las constantes cinéticas eran proporcionales a los coeficientes de difusión de las especies reactivas por debajo de sus valores de difusión críticos. De esta manera, la constante cinética de propagación,  $k_p$ , fue considerada proporcional al coeficiente difusional del monómero en la mezcla de reacción, y la constante cinética de terminación,  $k_t$ , se consideraba proporcional al coeficiente difusional del polímero en la mezcla de reacción, como se muestra a continuación:

$$k_p \propto D_M \text{ para } D_M < D_{M_c} \quad (24)$$

$$k_t \propto D_P \text{ para } D_P < D_{P_c} \quad (25)$$

donde  $D_M$  y  $D_P$  son los coeficientes difusionales de los radicales de monómero y polímero en la mezcla de reacción ( $M^*$  y  $P^*$ ), respectivamente. El subíndice  $c$  representa el coeficiente de difusión crítico correspondiente a la región de control difusional.

El coeficiente de difusión del monómero en el polímero puede ser determinado a partir del volumen libre fraccional,  $V_f$ , en una mezcla monómero-polímero de la siguiente manera:



$$D_M = \frac{\phi_0 \delta^2}{6} \exp\left(-\frac{B}{Vf}\right) \quad (26)$$

En forma análoga, el coeficiente difusional de las cadenas de polímero,  $D_p$ , puede ser descrito de la siguiente manera.

$$D_p = \frac{\phi_0 \delta^2}{k_2 M} \exp\left(-\frac{A}{Vf}\right) \quad (27)$$

donde  $M$  es el peso molecular del polímero,  $\phi_0$  es la frecuencia de salto,  $\delta$  es la distancia de salto, y  $k_2$ ,  $A$ , y  $B$  son constantes.

La constante de proporcionalidad de la ecuación (24) así como las constantes preexponenciales de la ecuación (27) pueden ser eliminados haciendo la suposición de que  $k_p = k_{p0}$  en el volumen crítico libre fraccional ( $V_{fc}$ ). Obteniéndose la siguiente expresión para la constante de propagación:

$$k_p = k_{p0} \exp\left[-A\left(\frac{1}{Vf} - \frac{1}{V_{fc}}\right)\right] \quad (28)$$

donde  $A$  representa una constante indeterminada en valor numérico.

Para la constante de terminación,  $k_t$ , se puede obtener una expresión similar a partir de las ecuaciones (25) y (27).

$$k_t = k_{t0} \left(\frac{M_w}{M_{wc}}\right)^{-\alpha} \exp\left[-B\left(\frac{1}{Vf} - \frac{1}{V_{fc}}\right)\right] \quad (29)$$



Aquí,  $M_w$  es el peso molecular promedio en número del polímero,  $M_{wc}$  es el peso molecular promedio en número en el punto en el que la reacción se vuelve controlada difusionalmente;  $V_{fc}$  es el volumen libre fraccional en la región de control difusional para la terminación.

Vivaldo Lima<sup>20,25</sup> et al. desarrollaron un modelo semi-empírico que toma en cuenta la dependencia de las constantes cinéticas de terminación con el tamaño de cadena de las moléculas y su dependencia con respecto a la conversión. Para la constante de propagación se supuso variación con la conversión, pero no con el tamaño de cadena. En el cálculo de las constantes cinéticas de terminación, se utilizan valores promedio de  $k_{ti}$  (n, m) (el subíndice i se refiere tanto a la terminación por combinación o desproporción; n y m son los diferentes tamaños promedio de las cadenas), debido a que las expresiones encontradas anteriormente en la literatura no reproducen de manera satisfactoria la dependencia que guardan las constantes de terminación con la longitud de cadena, para promedios en peso o de orden superior, a altas conversiones. En el desarrollo de este modelo, el cálculo de las constantes cinéticas, adicionales se hará de acuerdo a las reacciones que se lleven a cabo entre una "molécula grande" y una "molécula pequeña", como son las reacciones: propagación, transferencia de cadena y reacciones de terminación durmiente.

Para las reacciones entre "moléculas grandes" se consideran distintos promedios, relacionados con los promedios de peso molecular, como se aprecian en las ecuaciones (30) a (32).

$$k_{dn} = k_{n0} \exp \left[ -\beta_i \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) + k_{td} \right] \quad (30)$$





$$k_{tw} = k_{kin} \left( \frac{r_n}{r_w} \right)^{\frac{x}{2}} + k_{rd} \quad (31)$$

$$k_{rd} = C_{rd} * k_p * [M] \quad (32)$$

Los subíndices n y w en las ecuaciones (30) a (32) se refieren a los promedios de cadena en número y en peso respectivamente;  $\beta$ , es un parámetro de volumen libre, el cual se asume el mismo tanto para la terminación por combinación, como la terminación por desproporción, ya que ambas reacciones tienen la misma barrera difusional. En las ecuaciones (31) y (32), el primer término representa la terminación traslacional, el cual está relacionado con la capacidad de una molécula para difundirse en el medio de reacción para encontrar otra molécula y, así, poder reaccionar. El segundo término de las ecuaciones tiene que ver con las últimas etapas de la reacción (altas conversiones), donde un radical polimérico pierde su movilidad (centro de masa), por lo tanto la propagación difusional se convierte en el medio de terminación dominante. En todos los modelos se puede hacer la suposición de que la contribución por "difusión reactiva" en la constante cinética de terminación es proporcional a la frecuencia de adición de moléculas de monómero en la cadena polimérica, como se expresa en la ecuación (32) donde, el subíndice "rd" se refiere, por sus siglas en inglés, a la reacción de terminación por "difusión reactiva".

En el caso de la reacción de propagación, que involucra una molécula pequeña y un macrorradical, la expresión resultante para la constante cinética de propagación tiene la siguiente forma:



$$k_p = k_{p0} \exp \left[ -\beta_p \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (33)$$

la cual es muy similar al modelo propuesto por Bowman<sup>[34]</sup> et al.

De la misma manera, se pueden deducir las ecuaciones cinéticas de control difusional para las reacciones del mecanismo RAFT que se llevan a cabo entre una molécula grande y una pequeña. Para cada una de las siguientes reacciones se debe tomar en cuenta que el coeficiente de volumen libre  $\beta_i$ , puede ser distinto en cada una de las reacciones:

La corrección por efectos difusionales en la reacción de terminación por, está dada por la ecuación (34), mientras que las correcciones por "terminación por combinación" y "terminación desproporción" entre un macroradical y un fragmento del iniciador, están dadas por las ecuaciones (35) y (36).

$$k_{pt} = k_{pt0} \exp \left[ -\beta_{pt} \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (34)$$

$$k_{td} = k_{td0} \exp \left[ -\beta_t \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (35)$$

$$k_{tc} = k_{tc0} \exp \left[ -\beta_i \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (36)$$



Para aplicar la teoría de volumen libre, es necesario determinar el volumen libre fraccional como una función de la conversión. Para este calculo, se asume que el volumen libre fraccional a la temperatura de transición vítrea tienen un valor de  $0.025^{[34]}$ , que los volúmenes libres de polímero y monómero son valores en condiciones de equilibrio termodinámico, y que el volumen libre varía de manera lineal con al temperatura, por encima de la temperatura de transición vítrea.

$$V_f = \sum_{i=1}^{\#decomponentes} \left[ 0.025 + \alpha_i (T_{reac} - T_{gi}) \left( \frac{V_i}{V_i} \right) \right] \quad (37)$$

En la ecuación (37), T es la temperatura de reacción del sistema,  $T_{gi}$  es la temperatura de transición vítrea del componente i,  $\alpha_i$  es el coeficiente de expansión térmica,  $V_i$  es el volumen molar del componente i en la mezcla de reacción y V, es el volumen total del sistema.

## 2.7 Agentes RAFT. <sup>[6, 7, 19,35]</sup>

Para la realización de éste se requiere de agentes orgánicos llamados agentes RAFT, los cuales tienen un doble enlace  $\pi$  que puede ser atacado reversiblemente por un radical libre para formar un intermediario. Este último tiene una estructura simétrica pero inestable, por lo que inmediatamente libera a un radical de cualquiera de sus extremos para continuar así con la propagación del monómero. Este sistema necesita de un iniciador convencional para iniciar la polimerización.



Los agentes RAFT más efectivos han resultado ser los ditiobenzoatos (Figura 2.1), tales como el fenilditioacetato de cumilo (CPDA), el ditiobenzoato de cumilo (CDB) y el ditiobenzoato de 1-feniletilo (PEDB). Por el contrario, los xantatos y los ditiocarbamatos son los menos activos. Sin embargo, es posible modificar la actividad de éstos como se verá más adelante.

La efectividad de los agentes RAFT está determinada por su constante de transferencia ( $C_{tr}$ ) y ésta a su vez; por los grupos Z y R (Figura 2.2). Si la  $C_{tr}$  aumenta, entonces la efectividad también lo hará. En general, la  $C_{tr}$  y por consiguiente la efectividad de los agentes RAFT, disminuye a lo largo de la siguiente serie de compuestos: ditiobenzoatos > tritiocarbonatos ~ ditioalcanoatos > ditiocarbonatos (xantatos) > ditiocarbamatos. En la siguiente sección se explicará con más detalle cómo influyen los grupos Z y R sobre la  $C_{tr}$  y, por lo tanto, en la efectividad de este tipo de controladores.

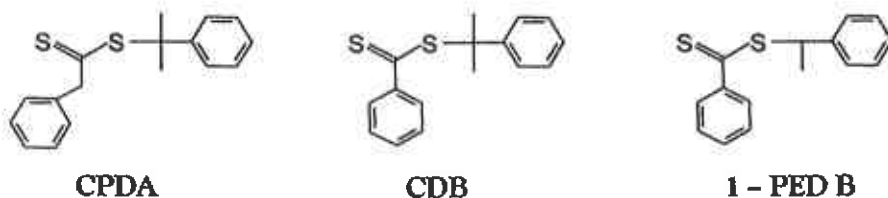


Figura 2.1 Algunos de los ditiésteres más usados.

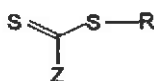


Figura 2.2 Estructura general de los compuestos ditiocarbónicos.



### 2.7.1 Influencia de Z y R en la Constante de Transferencia.

El proceso RAFT está definido por dos constantes de transferencia:  $C_{tr}$  ( $=k_{tr}/k_p$ ) y  $C_{tr}$  ( $=k_{tr}/k_t$ ). La primera está dada por la relación de la constante de rapidez de transferencia de cadena ( $k_{tr}$ ) con respecto a la de propagación ( $k_p$ ) y la segunda por la constante de rapidez de transferencia de cadena reversible ( $k_{tr}$ ) con respecto a la de iniciación ( $k_t$ ). La  $k_{tr}$ , a su vez, está en función de la constante de adición al carbonilo del agente RAFT ( $k_{add}$ ) y de las de fragmentación del macroradical intermedario RAFT 1 ( $k_{\beta}$  y  $k_{add}$ ) (ecuación 31).

$$k_{tr} = k_{add} \frac{k_{\beta}}{k_{add} + k_{\beta}} \quad (38)$$

La  $C_{tr}$  es un parámetro muy importante, ya que determina la efectividad del agente RAFT. Por ejemplo: si la constante es elevada entonces el material tendrá una baja polidispersidad ( $<1.5$ ). El valor de la  $C_{tr}$  está relacionado con la naturaleza de los grupos Z y R.

Z afecta la actividad del agente RAFT modificando la reactividad del doble enlace C=S hacia la adición de los radicales libres y, por consiguiente, influyendo en la constante de transferencia.

Si Z es un grupo con pares de electrones solitarios unidos directamente al doble enlace C=S (nucleófilo/activador/electrodonador), la reactividad del agente RAFT, así como la rapidez de adición del radical al carbonilo y el control de la polimerización disminuirán. Esto se debe a una reducción en el carácter de doble enlace, como



resultado de la formación de estructuras resonantes con el azufre y el carbono del carbonilo. Los xantatos y los ditiocarbamatos son un ejemplo; en éstos la resonancia se produce por el par de electrones libres que tiene el nitrógeno en los ditiocarbamatos y el oxígeno en los xantatos, los cuales se conjugan con el doble enlace del carbonilo. Para evitar que esto suceda, es necesario que los sustituyentes unidos al N o al O sean atractores de electrones, o bien entidades capaces de estabilizar por resonancia, tales como grupos carbonilo o fenilo. De este modo, el par de electrones sin compartir se conjugará (formando estructuras resonantes) con los grupos atractores de electrones (desactivador/eletrófilo) evitando que el carácter del doble enlace del carbonilo disminuya. En el caso particular de los ditiocarbamatos, el N se puede incorporar a un anillo alifático para que así entre en resonancia con éste y no con el doble enlace C=S.

Es importante mencionar que la efectividad de los agentes RAFT también depende del tipo de monómero empleado. Por ejemplo: mientras que los xantatos presentan un pobre control en la polimerización de estireno, en la polimerización de acetato de vinilo tienen un buen control, aún sin los sustituyentes que antes se mencionaron (grupos electroattractores o capaces de estabilizar por resonancia).

Si Z es un grupo activador débil (electrodonador) como el fenilo y el metilo, la reactividad del agente RAFT, así como la rapidez de adición del radical al carbonilo y el control de la polimerización aumentarán. Esto se debe a que el doble enlace prácticamente no se ve afectado por Z, ya que los activadores débiles no tienen electrones libres que puedan formar estructuras resonantes; en este caso la activación se lleva a cabo mediante un efecto inductivo. Dado que el doble enlace C=S conserva prácticamente intacto su carácter de doble enlace, entonces la adición de radicales



libres a éste se ve favorecida. De este modo, la constante de transferencia aumenta y el control de la polimerización mejora. Los ditiobenzoatos y tritiocarbonatos han resultado ser buenos agentes controladores en las polimerizaciones de monómeros como el estireno; sin embargo, inhiben la polimerización de los ésteres vinílicos.

R no afecta considerablemente la rapidez de adición al grupo tiocarbonilo, así que en este caso cualquier cambio en el valor de la constante de transferencia debe reflejar la habilidad de R como grupo saliente y para reiniciar la polimerización.



---

**Capítulo 3**

**DESCRIPCIÓN DEL MODELO**

**MATEMÁTICO**

---





### 3. DESCRIPCIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO.

#### 3.1 Mecanismo RAFT. [26, 27, 28, 29, 30, 31]

Varios artículos han sido publicados concernientes al modelado de procesos de polimerización radicalica "viviante". Algunos grupos de investigadores han estudiado los procesos controlados/"viviante" con simulación. Se han puesto mucho interés en el proceso RAFT, debido a sus características y propiedades.

Este trabajo tiene el objetivo de desarrollar un modelo que pueda describir el proceso RAFT, incluyendo la cinética de polimerización y considerando los efectos de control difusional, sobre la polimerización RAFT.

El modelo usado en este trabajo, fue desarrollado basado en las reacciones elementales resumidas en el capítulo 2 (esquema 1). Se incluyeron las reacciones principales que se observan en una polimerización radicalica controlada - viviante.

El objetivo de éste capítulo es desarrollar un modelo matemático basado en un mecanismo de reacción simplificado que pueda describir el proceso RAFT. El modelo puede servir para diseñar experimentos, estudiar el efecto de las variables de proceso, o estimar las constantes cinéticas de reacción. Además de la cinética de polimerización, este modelo permite obtener los promedios de tamaño de cadena, en número y en peso, en términos de los momentos de la distribución de pesos moleculares.



### 3.2 Mecanismo Simplificado de Reacción del Proceso RAFT.

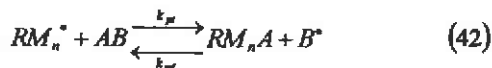
- **Iniciación Química:**



- **Propagación:**



- **Transferencia de cadena con AB (adición):**

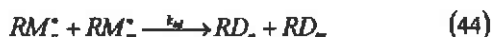


- **Transferencia de cadena al polímero durmiente:**





- Terminación por desproporción:



- Terminación por combinación:



La ecuación (39) es la reacción de generación de radicales primarios, cuya constante cinética es  $k_d$ . En RAFT normalmente se usa un azo compuesto o peróxido como iniciador. El factor de 2 en la ecuación (39) considera el hecho de que una molécula de iniciador normalmente genera dos radicales libres. La ecuación (41) es la propagación. El subscrito de escritura  $n$  representa el número de unidades monoméricas que han sido incorporadas en la cadena. Una sola constante cinética  $k_p$  es asignada a la propagación, sin considerar el efecto de la longitud de cadena. No obstante, la propagación de radicales poliméricos, particularmente de radicales primarios ( $n=0$ ), puede tener diferentes constantes de rapidez. Esta simplificación puede ser fácilmente removida con la introducción de una constante de rapidez adicional para estas especies de radicales; sin embargo, esto haría el modelo mucho más complejo. En un sistema RAFT, hay diferentes tipos de radicales primarios generados por el iniciador y los fragmentos "R" de las moléculas del agente de transferencia de cadena. La ecuación (42) es la reacción de adición y fragmentación.  $k_{pa}$  y  $k_{pd}$  son las constantes cinéticas de adición y fragmentación, respectivamente. Las ecuaciones (44) y (45) corresponden a la terminación bimolecular por desproporción ( $k_d$ ) y combinación ( $k_c$ ), respectivamente.



### 3.3 Ecuaciones de Balance.

El punto de partida para el modelo es hacer un balance de masa de cada una de las especies que participan en el mecanismo de reacción, basándonos en el mecanismo de reacción que se dio en la sección anterior. Los símbolos [ ] se refieren a la concentración molar y número de unidades insertadas en la molécula de polímero, respectivamente.

- Iniciador.

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I] \quad (46)$$

- Radical Primario:

$$\frac{d[R_n^*]}{dt} = 2fk_d[I] - k_t[R_n^*][M] \quad (47)$$

- Monómero:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_t[R_n^*][M] - k_p[M] \sum_{n=1}^{\infty} [RM_n^*] \quad (48)$$



- Agente RAFT:

$$\frac{d[AB]}{dt} = -k_{pi}[AB] \sum_{n=1}^{\infty} [RM_n^*] + k_{rd}[B^*] \sum_{n=1}^{\infty} [RM_n A] \quad (49)$$

- Radicales:

$$r=1$$

$$\begin{aligned} \frac{d[RM_1^*]}{dt} = & k_i[R_2^*][M] - k_p[M][RM_1^*] - k_{pi}[AB][RM_1^*] + k_{rd}[B^*][RM_1 A] - k_{ps}[RM_1^*] \sum_{m=1}^{\infty} [RM_m A] \\ & + k_{rs}[RM_1 A] \sum_{m=1}^{\infty} [RM_m^*] - k_{td}[RM_1^*] \sum_{m=1}^{\infty} [RM_m^*] - k_{te}[RM_1^*] \sum_{m=1}^{\infty} [RM_m^*] \end{aligned} \quad (50)$$

$$r \geq 2$$

$$\begin{aligned} \frac{d[RM_r^*]}{dt} = & k_i[R^*][M] - k_p[RM_r^*][M] + k_p[RM_{r-1}^*][M] - k_{pi}[RM_r^*][AB] + k_{rd}[B^*][RM_r A] + \\ & - k_{ps}[RM_r^*] \sum_{m=1}^{\infty} [RM_m A] + k_{rs}[RM_r A] \sum_{m=1}^{\infty} [RM_m^*] - k_{td}[RM_r^*] \sum_{m=1}^{\infty} [RM_m^*] - k_{te}[RM_r^*] \sum_{m=1}^{\infty} [RM_m^*] \end{aligned} \quad (51)$$

Sumando (50) y (51) ( $r \geq 1$ )

$$\begin{aligned} \frac{d[RM_r^*]}{dt} = & k_i[R_m^*][M] - k_p[RM_r^*][M] + k_p[RM_{r-1}^*][M] - k_{pi}[RM_r^*][AB] + k_{rd}[B^*][RM_r A] \\ & - k_{ps}[RM_r^*] \sum_{m=1}^{\infty} [RM_m A] + k_{rs}[RM_r A] \sum_{m=1}^{\infty} [RM_m^*] - k_{td}[RM_r^*] \sum_{m=1}^{\infty} [RM_m^*] \\ & - k_{te}[RM_r^*] \sum_{m=1}^{\infty} [RM_m^*] \end{aligned} \quad (52)$$



- Polímero durmiente:

$$\frac{d[RM_n A]}{dt} = k_p [AB][RM_n^*] - k_{rd} [RM_n A][B^*] - k_{ps} [RM_n^*] \sum_{m=1}^{\infty} [RM_m A] - k_{rs} [RM_n A] \sum_{m=1}^{\infty} [RM_m^*] \quad (53)$$

- Polímero muerto:

$$\frac{d[D_n]}{dt} = k_{td} [RM_n^*] \sum_{m=1}^{\infty} [RM_m^*] + \frac{1}{2} k_{tc} [RM_{m-n}^*] \sum_{m=1}^{\infty} [RM_m^*] \quad (54)$$

- Radical (B):

$$\frac{d[B^*]}{dt} = k_p \sum_{n=1}^{\infty} [RM_n^*][AB] - k_{rd} [B^*] \sum_{n=1}^{\infty} [RM_n A] \quad (55)$$

### 3.4 Definición de los Momentos de Cadena.

Usamos el método de momentos. Hay tres poblaciones de polímero implicadas en el sistema RAFT: (i) radicales poliméricos ( $RM_n^*$ ), cadenas durmientes ( $RM_n A$ ) y cadenas muertas ( $RD_n$ ). Los momentos correspondientes a estas poblaciones son definidos se indica en las ecuaciones (56) a (58).



$$\text{Radical polimérico} = Y_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [RM_n^*] \quad (56)$$

$$\text{Polimero durmiente} = Z_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [RM_n A] \quad (57)$$

$$\text{Polimero muerto} = Q_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [RD_n] \quad (58)$$

Ya que contamos con las ecuaciones cinéticas, podemos observar que para obtener la evolución de los pesos moleculares ( $M_n$  y  $M_w$ ) es necesario resolver, dadas las condiciones iniciales, las ecuaciones cinéticas (46) a (49), y las ecuaciones de momentos que se definen a continuación.

• Ecuaciones de Momentos para el Polímero Vivo:

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{n=1}^{\infty} n^p [RM_n^*]}{dt} = & k_i [R^*] [M] - k_p [M] \sum_{n=1}^{\infty} \{ [RM_n^*] - [RM_{n-1}^*] \} - k_{pt} [AB] \sum_{n=1}^{\infty} [RM_n^*] + k_{td} [B^*] \sum_{n=1}^{\infty} [RM_n A] \\ & - k_{ps} [Z_0] \sum_{n=1}^{\infty} [RM_n^*] + k_{rs} [Y_0] \sum_{n=1}^{\infty} [RM_n A] - k_{sd} [Y_0] \sum_{n=1}^{\infty} [RM_n^*] - k_{sc} [Y_0] \sum_{n=1}^{\infty} [RM_n^*] \end{aligned} \quad (59)$$

$$\frac{d[Y_0]}{dt} = k_i [R^*] [M] - k_{ps} [Y_0] [AB] + k_{td} [B^*] [Z_0] - k_{ps} [Z_0] [Y_0] + k_{rs} [Y_0] [Z_0] - k_{sd} [Y_0]^2 - k_{sc} [Y_0]^2 \quad (60)$$





$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{n=1}^{\infty} n^1 [RM_n^*]}{dt} = & k_i [R^* [M]] - k_p [M \sum_{n=1}^{\infty} n^1 \{RM_n^* - [RM_{n-1}^*]\}] - k_{ps} [AB \sum_{n=1}^{\infty} n^1 [RM_n^*] + k_{rd} [B^* \sum_{n=1}^{\infty} n^1 [RM_n A] \\ & - k_{ps} [Z_0 \sum_{n=1}^{\infty} n^1 [RM_n^*] + k_{rs} [Y_0 \sum_{n=1}^{\infty} n^1 [RM_n A] - k_{ud} [Y_0 \sum_{n=1}^{\infty} n^1 [RM_n^*] - k_{ur} [Y_0 \sum_{n=1}^{\infty} [RM_n^*] \end{aligned} \quad (61)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Y_1]}{dt} = & k_i [R^* [M]] - k_p [Y_0 [M]] - k_{ps} [AB [Y_1] + k_{rd} [B^* [Z_1] - k_{ps} [Z_0 [Y_1] + k_{rs} [Y_0 [Z_1] \\ & - k_{ud} [Y_0 [Y_1] - k_{ur} [Y_0 [Y_1] \end{aligned} \quad (62)$$

.....

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [RM_n^*]}{dt} = & k_i [R^* [M]] - k_p [M \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \{RM_n^* - [RM_{n-1}^*]\}] - k_{ps} [AB \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [RM_n^*] + k_{rd} [B^* \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [RM_n A] \\ & - k_{ps} [Z_0 \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [RM_n^*] + k_{rs} [Y_0 \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [RM_n A] - k_{ud} [Y_0 \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [RM_n^*] - k_{ur} [Y_0 \sum_{n=1}^{\infty} [RM_n^*] \end{aligned} \quad (63)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Y_2]}{dt} = & k_i [R^* [M]] - k_p [M [Y_0 + 2Y_1] - k_{ps} [AB [Y_2] + k_{rd} [B^* [Z_2] - k_{ps} [Z_0 [Y_2] + k_{rs} [Y_0 [Z_2] \\ & - k_{ud} [Y_0 [Y_2] - k_{ur} [Y_0 [Y_2] \end{aligned} \quad (64)$$

.....

o Ecuaciones de Momentos para el Polímero Durmiente:

$$\frac{d[RM_n A]}{dt} = k_{ps} [AB [RM_n^*] - k_{rd} [B^* [RM_n A] - k_{ps} [RM_n^*] Z_0] - k_{rs} [RM_n A] Y_0 \quad (65)$$







◦ Ecuaciones de Momentos para el Polímero Muerto:

$$\frac{d[D_n]}{dt} = k_{td}[Y_0][RM_n^*] + \frac{1}{2}k_{tc}\sum_{n=1}^{\infty}[RM_n^*][RM_{n-n}^*] \quad (72)$$

$$\frac{d[Q_0]}{dt} = k_{td}[Y_0]P + \frac{1}{2}k_{tc}[Y_0]P \quad (73)$$

$$\frac{d[Q_1]}{dt} = k_{td}[Y_0][Y_1] + k_{tc}[Y_0][Y_1] \quad (74)$$

$$\frac{d[Q_2]}{dt} = k_{td}[Y_0][Y_2] + k_{tc}\{[Y_0][Y_1] + [Y_1]P\} \quad (75)$$

Para fines de este trabajo, sólo se obtendrán la conversión de monómero, la media de la distribución de cadena en número, también conocida como la longitud promedio de cadena en número,  $\overline{Mn}$ ,  $\overline{Mw}$  y PDI.

◦ Promedio de pesos moleculares:

$$\overline{Mn} = \frac{Y_1 + Z_1 + Q_1}{Y_0 + Z_0 + Q_0} \quad (76)$$

$$X = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \quad (78)$$

$$\overline{Mw} = \frac{Y_2 + Z_2 + Q_2}{Y_1 + Z_1 + Q_1} \quad (77)$$

$$PDI = \frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}} \quad (79)$$



### 3.5 Control Difusional. <sup>[32, 33]</sup>

Las reacciones pensadas para ser controladas por difusión son: la propagación del monómero, la terminación radical bimolecular, la transferencia de cadena entre el polímero vivo y el agente de transferencia, y la transferencia de cadena a pequeñas moléculas.

Estudios de simulación sobre efectos difusionales en ATRP indican que la inclusión de efectos Difusionales en la reacción de propagación ocasiona que se pierda el carácter viviente del sistema, mientras que los efectos Difusionales en la reacción de terminación favorecen el carácter viviente. Cuando se consideran efectos Difusionales en la misma magnitud para las reacciones de activación y desactivación de radicales poliméricos, el carácter viviente del sistema es mejorado, pero si uno de ellos es mantenido inalterado mientras el otro es aumentado, el carácter viviente del sistema se pierde.

La polimerización radicalica controlada (CRP) ha constituido un campo de investigación muy importante en la ciencia e ingeniería de los polímeros. La CRP también es conocida como polimerización radicalica pseudoviviente. Un proceso de polimerización se considera "vivo" si las cadenas crecientes no experimentan terminación permanente y/o transferencia de cadena durante el curso de polimerización. El rasgo común de estos procesos es el equilibrio dinámico entre radicales libres crecientes y varios tipos de especies durmientes. La diferencia entre ellos es debido al mecanismo y a la química del proceso de intercambio del equilibrio.



En la polimerización por radicales libres pueden ocurrir tres fenómenos por control difusional, a saber, el efecto *jaula*, *gel* y *vitreo*, los cuales son relacionados con las reacciones de iniciación, terminación, y propagación, respectivamente. El efecto *jaula* es relacionado con la probabilidad de que un radical primario o fragmento de molécula del iniciador no pueda difundirse fuera de su "jaula" para poder iniciar una cadena de polímero, provocando una mejora en la rapidez de recombinación del radical primario, y así reduciendo la eficiencia,  $f$ , del iniciador. En el pasado, algunos investigadores pensaron que la eficiencia del iniciador era constante durante la polimerización.

En años recientes algunos investigadores han discrepado esta hipótesis y han sugerido desde puntos de vista experimental y teórico que la eficiencia en la generación de radicales primarios disminuye significativamente, particularmente a conversiones mayores al 80%. Debido al aumento de la viscosidad, del medio de reacción, el movimiento de los macro radicales será dificultado para acercarse el uno al otro y poder terminar. Esto es relacionado con la disminución de rapidez de terminación, la cual es conocida como el "efecto *gel*". Esto acelera la rapidez de polimerización y puede influir en la distribución de pesos moleculares (MWD) del producto. Esto también puede causar un disparo térmico en un reactor de polimerización. Si la polimerización es conducida a bajo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero, el medio de reacción alcanza un estado vítreo antes de que alcance el 100 % de conversión del monómero.



---

## **Capítulo 4**

# **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---



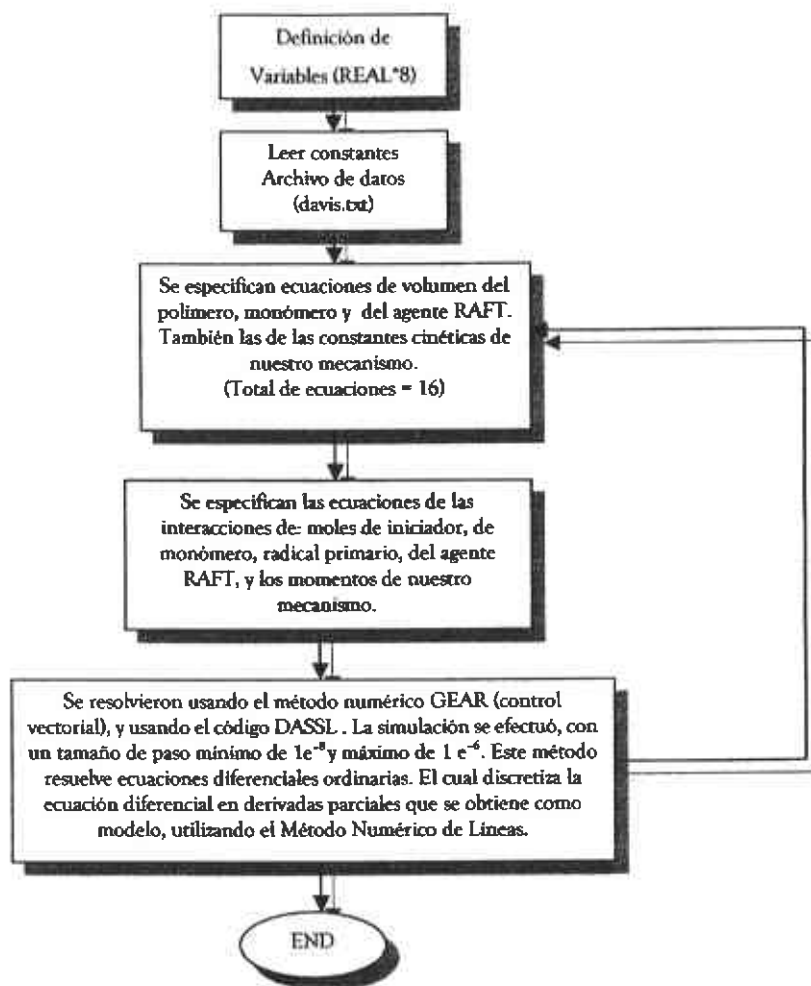
#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Para resolver el modelo planteado en el capítulo 3, se utilizó un programa hecho por nuestro grupo de trabajo, asesorados por el Dr. Eduardo Vivaldo Lima, este programa se realizó en Fortran Visual Studio.

Nuestro programa resuelve problemas de ecuaciones diferenciales/algebraicas de primer hasta quinto orden, aplicando el método de GEAR, empleando el código DASSL. Este método utiliza la biblioteca Limpack, la cual tiene numerosas subrutinas en Fortran para hallar valores o vectores de matrices reales y complejas. Esta biblioteca es llamada por DASSL, la cual utiliza una matriz de las derivadas parciales del sistema de ecuaciones diferenciales y son evaluadas analíticamente por Limpack. La simulación se efectuó, con un tamaño de paso mínimo de  $1e^{-8}$  y máximo de  $1e^{-6}$ .

Nuestro algoritmo queda de la siguiente manera:

1. Definición de Constantes y Variables. Se leen del archivo de datos "davis.txt" (32 constantes).
2. Se especifican ecuaciones de volumen del polímero, monómero y del agente RAFT. También se especifican las constantes cinéticas de nuestro mecanismo.
3. Se definen las ecuaciones de las interacciones de: moles de iniciador, de monómero, radical primario, del agente RAFT, y los momentos de nuestro mecanismo.



Los puntos anteriores, nos dan un total de 16 ecuaciones algebraicas y 14 ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden, que se resuelven en nuestro programa, para el caso de el modelo simplificado de RAFT.



#### 4.1 Estudios de Sensibilidad Paramétrica.

En el análisis de resultados se muestran de manera cualitativa los perfiles de conversión contra tiempo, tamaño promedio de cadena, y polidispersidad, PDI, contra conversión. Para el caso de las simulaciones, se observa el efecto de las constantes cinéticas,  $k_p$ ,  $k_{td}$ ,  $k_t$ ,  $k_b$ , y los parámetros de volumen libre,  $\beta_p$ ,  $\beta_t$ ,  $\beta_b$ ,  $\beta_n$ ,  $\beta_{tr}$ , y  $\beta_{ts}$ , sobre el carácter viviente del sistema. También se presenta una comparación de las predicciones del modelo contra datos experimentales de homopolimerización RAFT de estireno en presencia de ditiobenzoato de cumilo como agente RAFT, publicadas por T. Davis, Barner-Kowollik, J. Quinn, D. Morsley et al.<sup>[36]</sup>

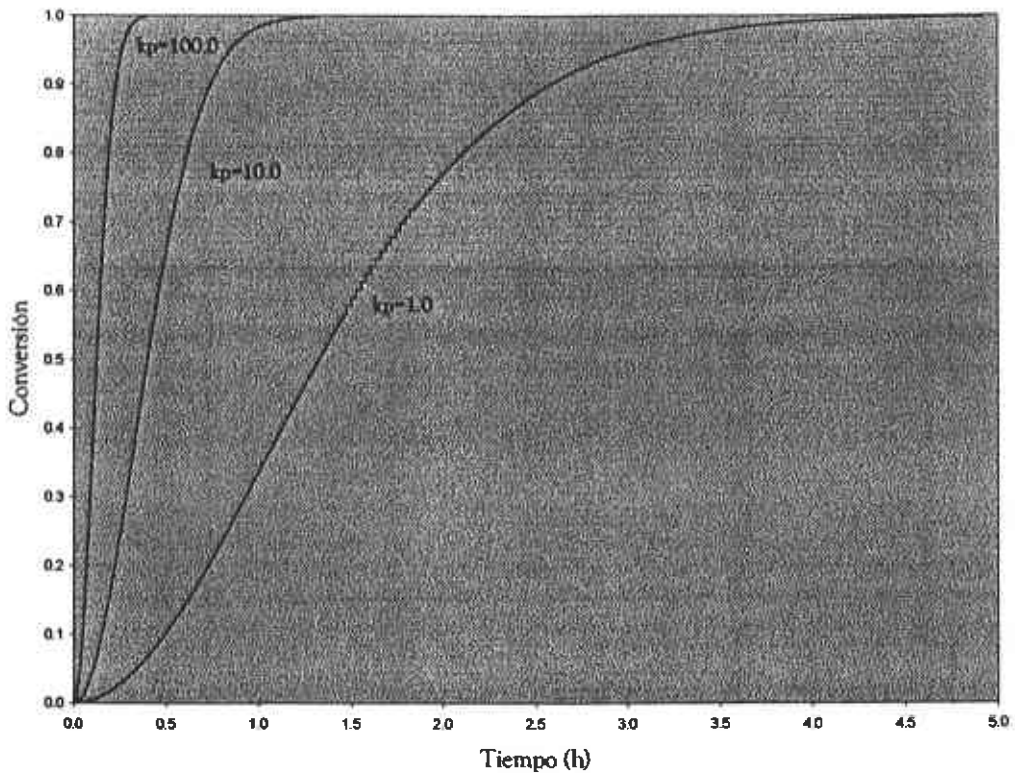
##### 4.1.1 Efecto de las Constantes Cinéticas.

Sin tomar en cuenta los efectos difusionales, es decir,  $\beta_p$ ,  $\beta_t$ ,  $\beta_b$ ,  $\beta_n$ ,  $\beta_{tr}$ , y  $\beta_{ts} = 0$ , a continuación se muestran las simulaciones llevadas a cabo para observar el efecto de  $k_p$ ,  $k_{td}$  y la constante de equilibrio de intercambio entre cadenas durmientes y radicales poliméricos ( $K_{eq} = k_t/k_p$ ), en el sistema.

Se utilizaron los siguientes valores de los parámetros tomados de la referencia [4], en nuestra primera simulación, para poder observar el efecto en las constantes cinéticas, a una temperatura de 100°C.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$[I]_0, \text{mol}^{-1}$	$1.74 \times 10^2$	$[kps]_0, \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$7.5 \times 10^3$
f	0.64	$[krs]_0, \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$	0.00
$[M]_0, \text{mol}^{-1}$	104	$[kts]_0, \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$4.0 \times 10^6$
$[kp]_0, \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$	1000	$[ktd]_0, \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$	0.00
$[kpt]_0, \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$9.0 \times 10^6$	$[kd], \text{s}^{-1}$	$5.2 \times 10^6$
$[krd]_0, \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$	0.00	$[ki], \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$	1725





**Figura 1.** Efecto de la variación de la constante de propagación,  $k_p$ , en la Conversión, con  $[M] = 8.35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[I] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_t = 4.0 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 0.0 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 3.5 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 3.3 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 7.5 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_p = 1, 10, 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

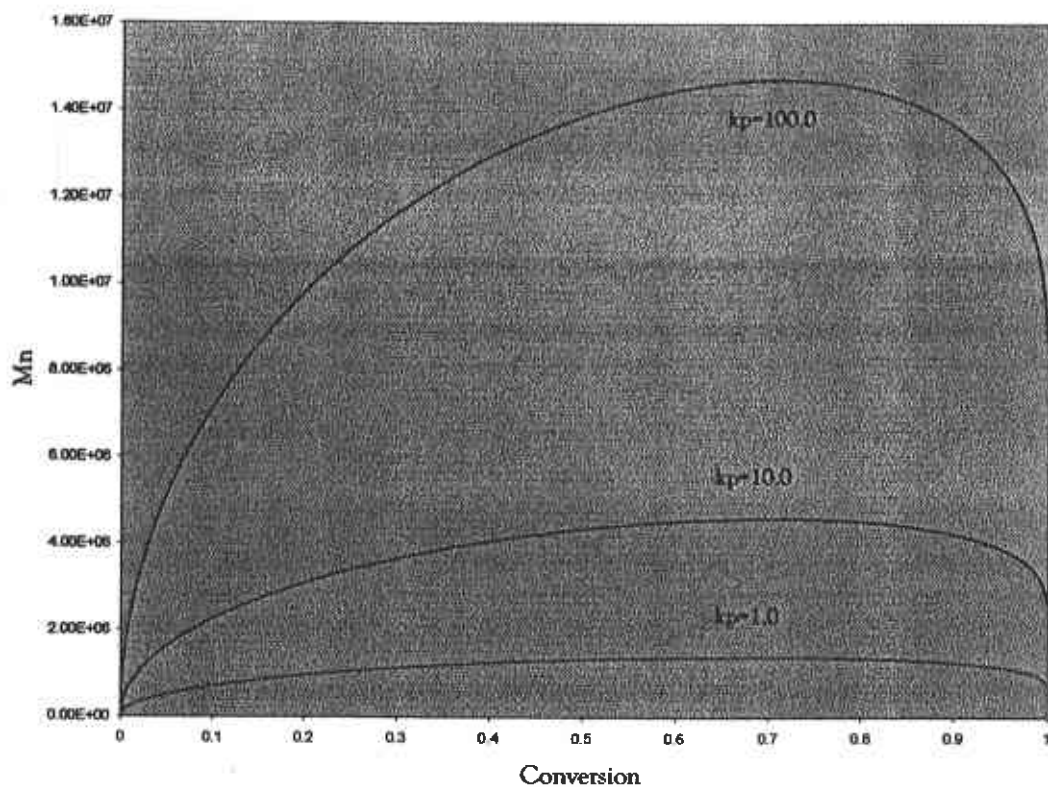


Figura 2. Efecto de la variación de la constante de propagación,  $k_p$ , en  $M_n$ , con  $[M] = 8.35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[I] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_d = 4.0 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{dt} = 0.0 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 3.5 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{dt} = 3.3 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tm} = 7.5 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tc} = 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_p = 1, 10, 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

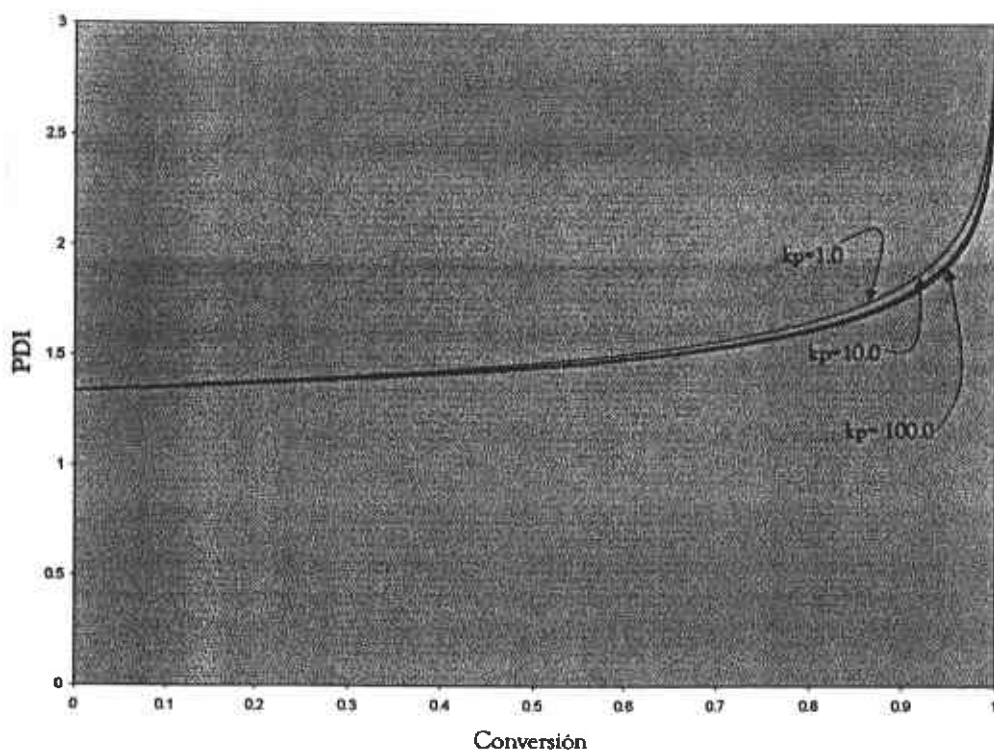


Figura 3. Efecto de la variación de la constante de propagación,  $k_p$ , en la Polidispersidad, con  $[M]=8.35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[I]=3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_w=4.0 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td}=0.0 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr}=3.5 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td}=3.3 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_p=7.5 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr}=3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_p=1, 10, 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



Se puede observar en las figuras 1, 2 y 3, que para los valores bajos de  $k_p$ , el peso molecular se aproxima a un comportamiento "cercano" a la linealidad con respecto a la conversión (figura 2), además de que los índices de polidispersidad se aproximan a la unidad. También se advierte que el sistema es muy sensible al valor de la constante cinética de propagación,  $k_p$ .

En la figura 3 se ve esta relación; entre mayor es la constante  $k_p$ , se requiere menos tiempo para llegar a la conversión total. En el caso de valores altos de  $k_p$ , se observa un "extravío" en el comportamiento viviente, reflejado en un aumento de PDI. A medida que la reacción avanza, se puede observar que los índices de polidispersidad son cada vez mas elevados.

Dicho comportamiento puede explicarse considerando que si el crecimiento de las cadenas es lento, la importancia relativa de la rapidez de terminación bimolecular aumenta, haciendo que el carácter viviente se pierda.

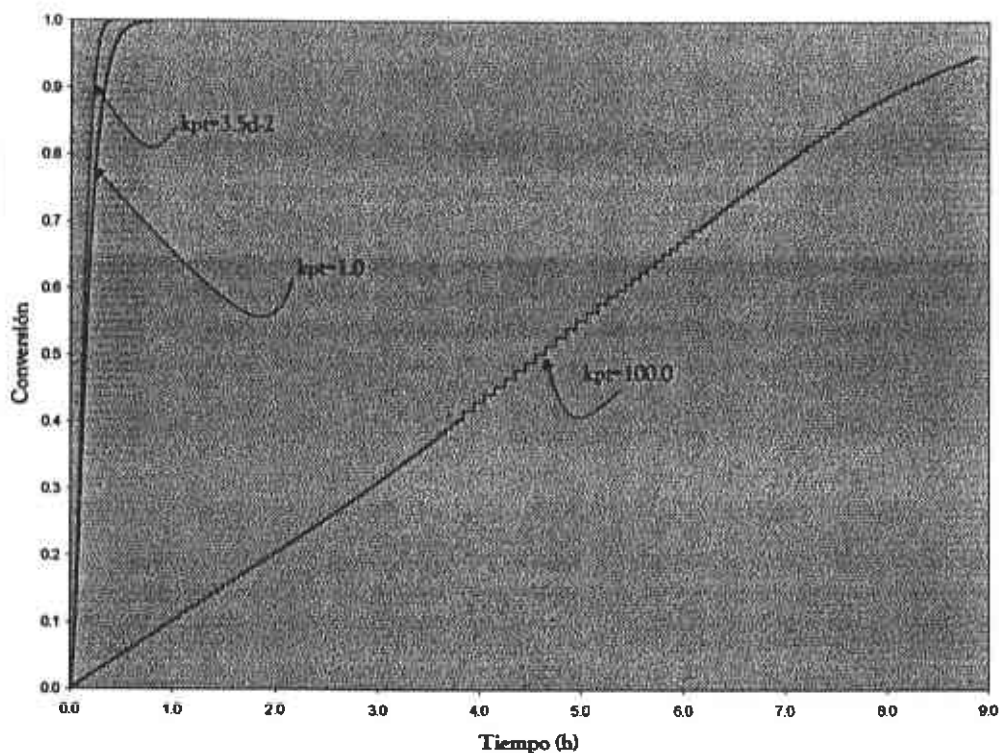


Figura 4. Efecto de la variación de la constante de transferencia de cadena  $k_{tr}$  en la Conversión, con  $[M] = 8.35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[I] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_c = 4.0 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 0.0 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_p = 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 3.3 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 7.5 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_a = 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 3.5 \times 10^2, 1, 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

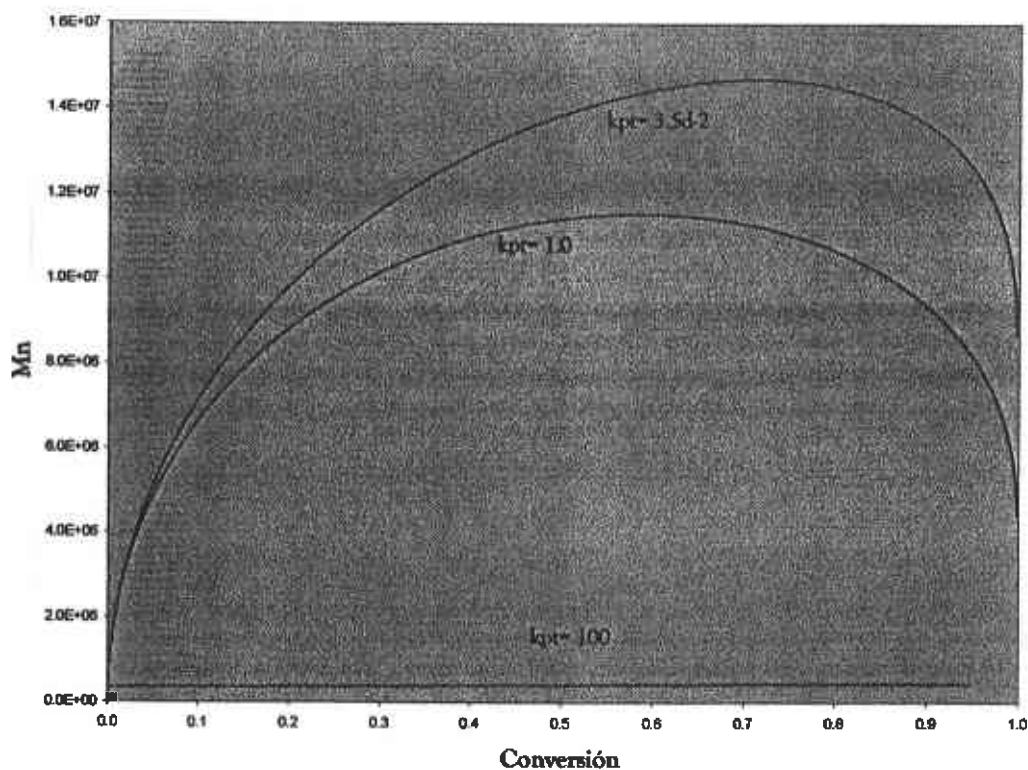
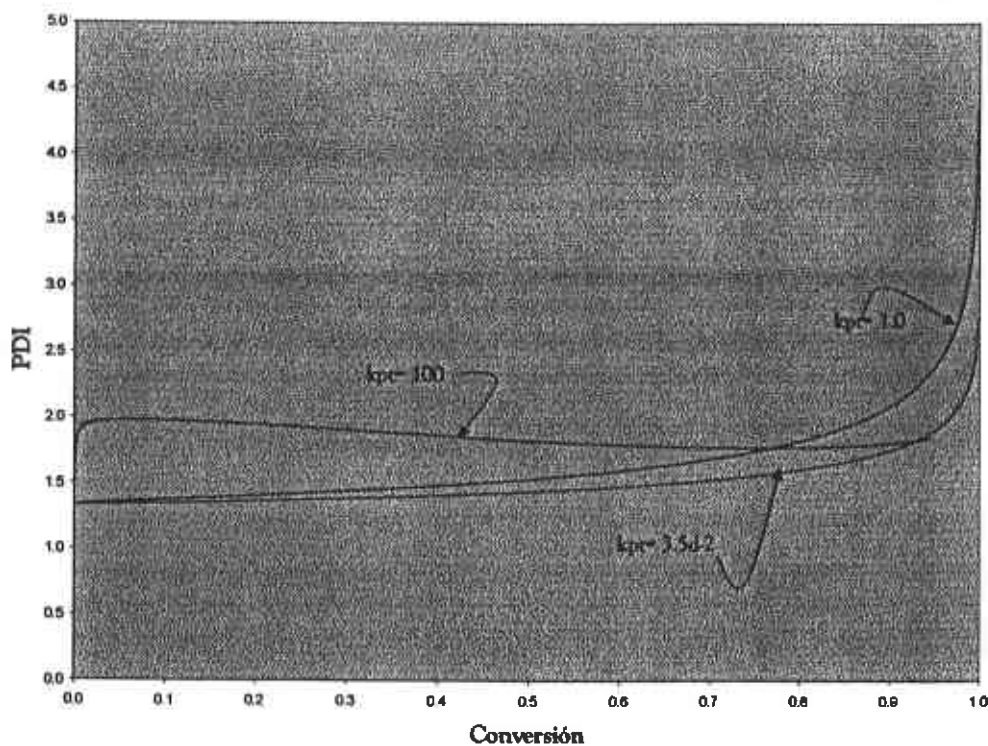


Figura 5. Efecto de la variación de la constante de transferencia de cadena  $k_{tr}$  en  $M_n$ , con  $[M] = 8.35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[I] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_w = 4.0 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 0.0 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_t = 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 3.3 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 7.5 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 3.5 \times 10^2, 1, 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 6.** Efecto de la variación de la constante de transferencia de cadena  $k_{tr}$  en la Polidispersidad, con  $[M] = 8.35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[I] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_p = 4.0 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 0.0 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_t = 100 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 3.3 \times 10^2 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 7.5 \times 10^7 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tc} = 3.0 \times 10^2 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 3.5 \times 10^2, 1, 100 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



En las figuras 4, 5 y 6, al aumentar el valor de  $k_{pc}$ , disminuye la rapidez de consumo del monómero, y se puede obtener un sistema mejor controlado. Al variar la constante de adición se puede observar que a valores mas altos de esta, se tiene un crecimiento de cadena controlado, el cual se ve reflejado en la obtención de índices de polidispersidades menores, lo cual se puede deber a que las especies durmientes permanecen mas tiempo como tales, permitiendo que los radicales nuevos que se van formando a diferentes tiempos de reacción puedan alcanzar el tamaño de cadenas iniciales.

Aquí también se aproxima a un comportamiento "lineal" en el sistema con respecto al peso molecular (figura 5) a mayor  $k_{pc}$ ; además de que los índices de polidispersidad se aproximan a la unidad a mayor conversión. También se advierte que el sistema es muy sensible al valor de la constante cinética.

En la figura 6 se ve esta relación, entre menor es la constante  $k_{pc}$  se requiere menos tiempo para llegar a la conversión total, pero al mismo tiempo entre mayor es esta constante el sistema se acerca al estado de "linealidad" (viviente).



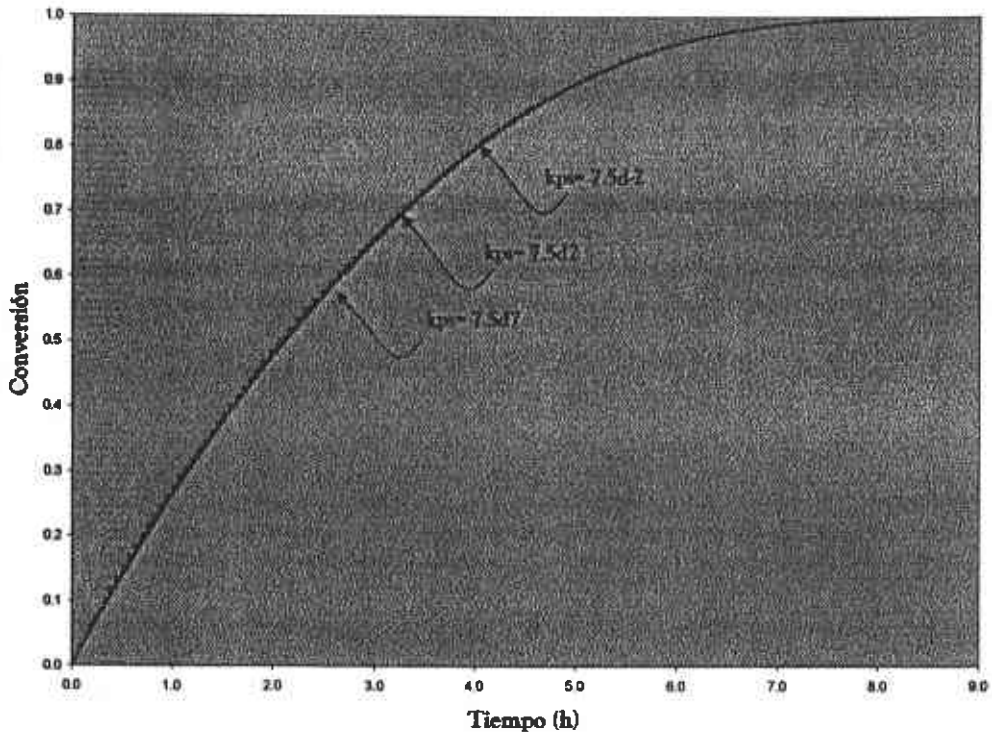


Figura 7. Efecto de la variación de la constante de transferencia de cadena al polímero durmiente  $k_{tr}$  en la Conversión, con  $[M] = 8.35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[I] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_{tc} = 4.0 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 0.0 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_p = 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{at} = 3.3 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{ca} = 3.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 7.5 \times 10^2$ ,  $7.5 \times 10^1$ ,  $7.5 \times 10^0 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

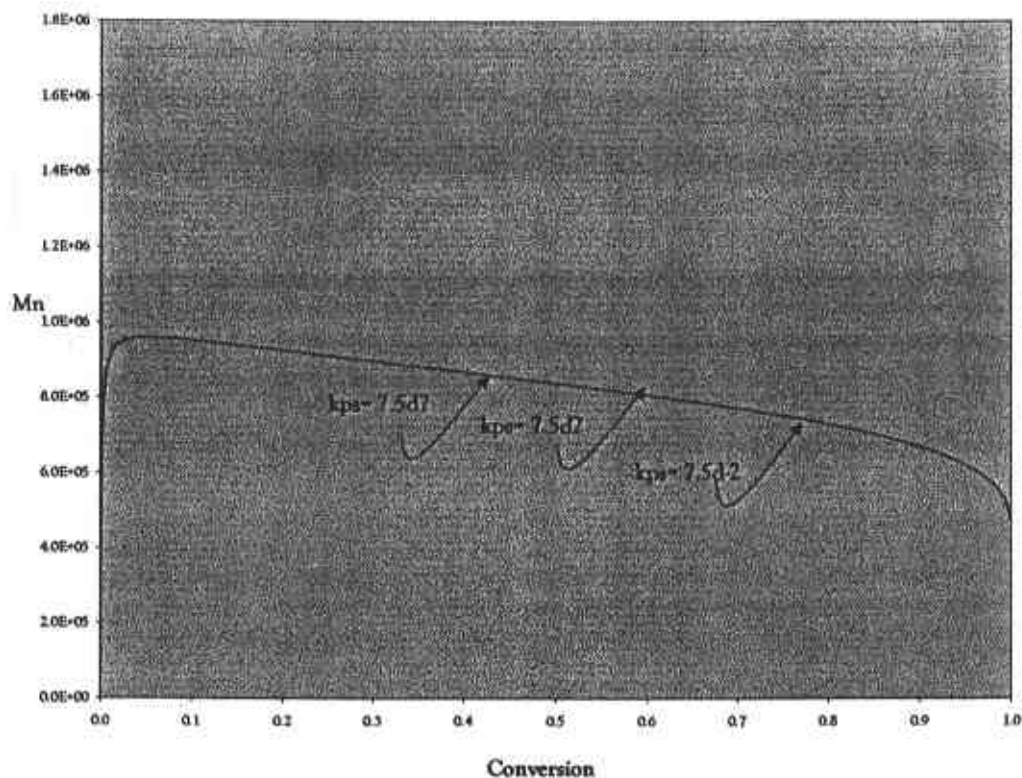


Figura 8. Efecto de la variación de la constante de transferencia de cadena al polímero durmiente  $k_{ps}$  en el  $M_n$ , con  $[M] = 8.35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[I] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_{tc} = 4.0 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{ct} = 0.0 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_p = 100 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{sd} = 3.3 \times 10^2 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{ps} = 3.5 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 3.0 \times 10^2 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{ps} = 7.5 \times 10^2, 7.5 \times 10^2, 7.5 \times 10^7 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

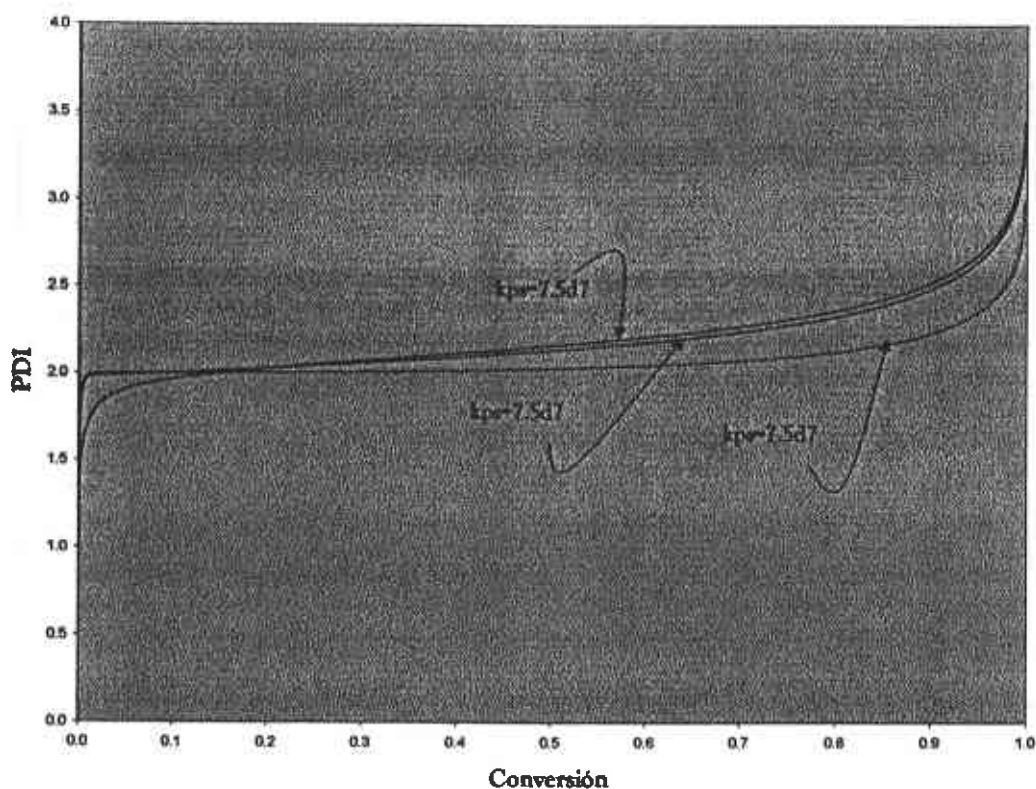


Figura 9. Efecto de la variación de la constante de transferencia de cadena al polímero durmiente  $k_{tr}$ , en la Polidispersidad, con  $[M] = 8.35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[I] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_{tc} = 4.0 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 0.0 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_p = 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 3.3 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 3.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 7.5 \times 10^2$ ,  $7.5 \times 10^3$ ,  $7.5 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



En las Figuras 7, 8 y 9, el que exista un valor mas alto de la constante de transferencia de cadena al polímero durmiente, no se ve gran variación en el sistema, lo cual podría indicar que existe un estado estacionario en el sistema, así como también los índices de polidispersidad y el peso molecular disminuyen, además de que no se incrementan en forma lineal lo que hace que se pierda el carácter viviente del sistema.

#### 4.2 Reacciones de Control Difusional.

En esta sección se observara el efecto que tienen los parámetros de volumen libre sobre cada reacción que fue considerada con efectos difusionales. En este estudio, se verá el efecto cualitativo (sin terminación) de cada uno de los parámetros de volumen libre, considerando un sistema viviente ideal y uno con terminación convencional.

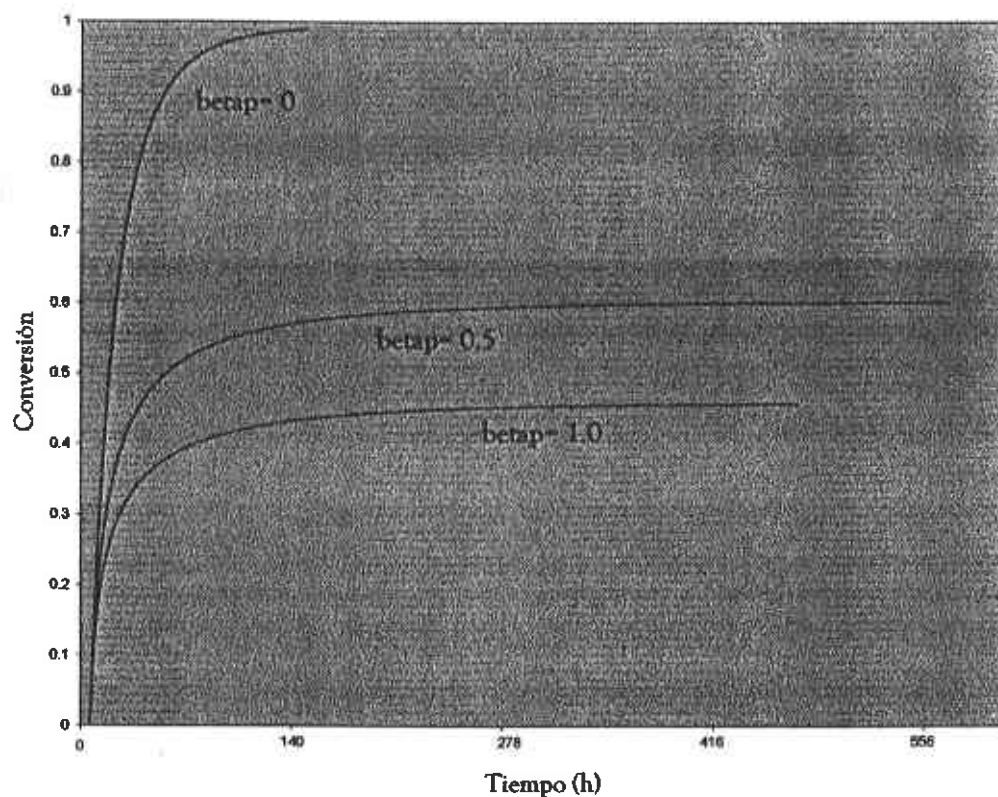


Figura 10. Efecto difusional de la constante de propagación sobre la Conversión, con  $[M] = 8.35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\Pi] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_p = 4.0 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{d1} = 0.0 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_p = 100 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{d2} = 3.3 \times 10^2 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 3.5 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tc} = 3.0 \times 10^2 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta_t, \beta_f, \beta_b, \beta_{fs}, \beta_{bs} = 0$ ,  $\beta_p = 0.0, 0.5, 1.0$ .

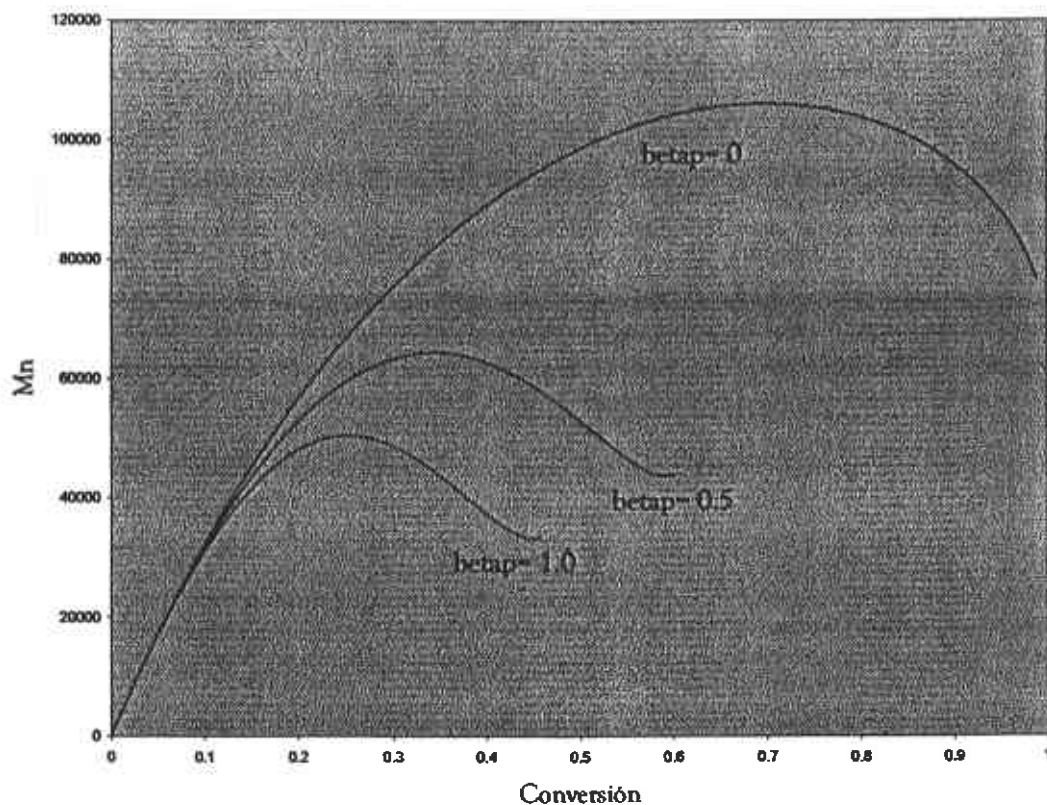
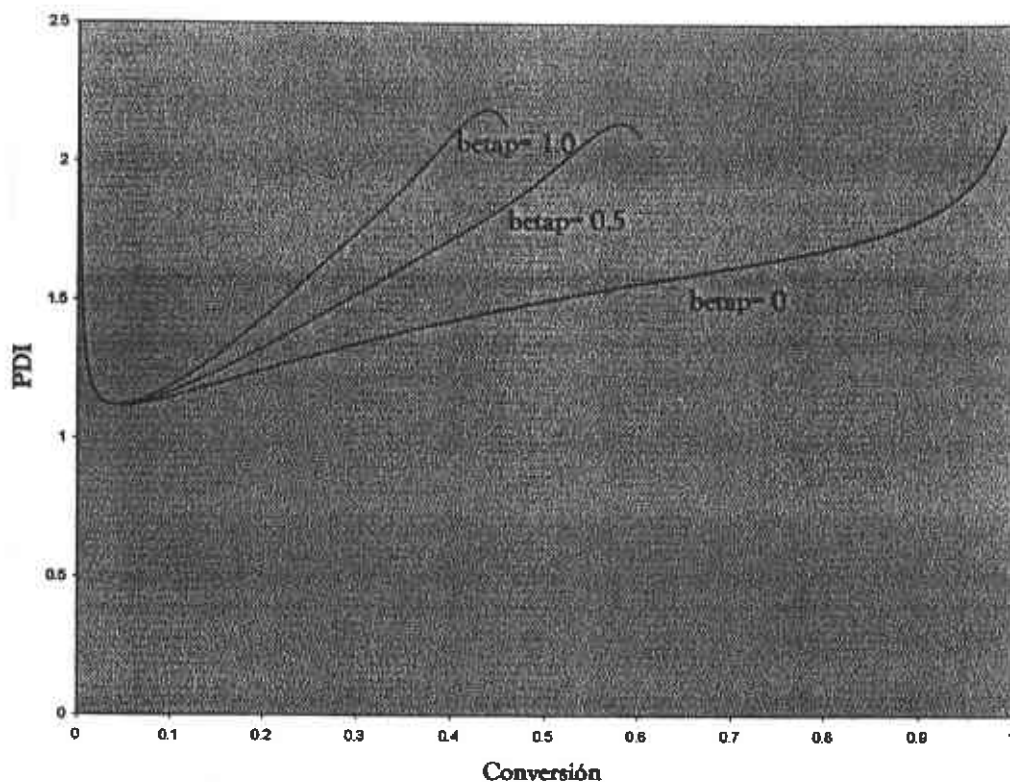


Figura 1.1. Efecto difusional de la constante de propagación sobre  $M_n$ , con  $[M] = 8.35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[I] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_p = 4.0 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 0.0 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_t = 100 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{cl} = 3.3 \times 10^2 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{cr} = 3.5 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{cn} = 3.0 \times 10^2 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta_t, \beta_f, \beta_b, \beta_{fs}, \beta_{bs} = 0$ ,  $\beta_p = 0.0, 0.5, 1.0$ .



**Figura 12.** Efecto difusional de la constante de propagación sobre la Polidispersidad, con  $[M] = 8.35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[I] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_c = 4.0 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 0.0 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_p = 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 3.3 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{ts} = 3.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{ts} = 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta_t, \beta_f, \beta_b, \beta_{fs}, \beta_{bs} = 0$ ,  $\beta_p = 0.0, 0.5, 1.0$ .



En la figura 10, se observa un aumento en la polidispersidad cuando  $\beta_p = 1.0$ , lo cual nos indica que la constante de propagación disminuye de manera rápida provocando que se produzcan cadenas cada vez mas cortas, lo que aumenta la varianza (mayor PDI) en la distribución de pesos moleculares.

En las figuras 10, 11 y 12, observamos que al aumentar el valor del parámetro de volumen libre  $\beta_p$ , disminuye la conversión del monómero, y se pierde el carácter viviente, esto se manifiesta en los perfiles de  $M_n$  vs conversión (figura 11). Al mismo tiempo se observa un aumento del índice de polidispersidad, volviéndose asintótico a valores altos de conversión.



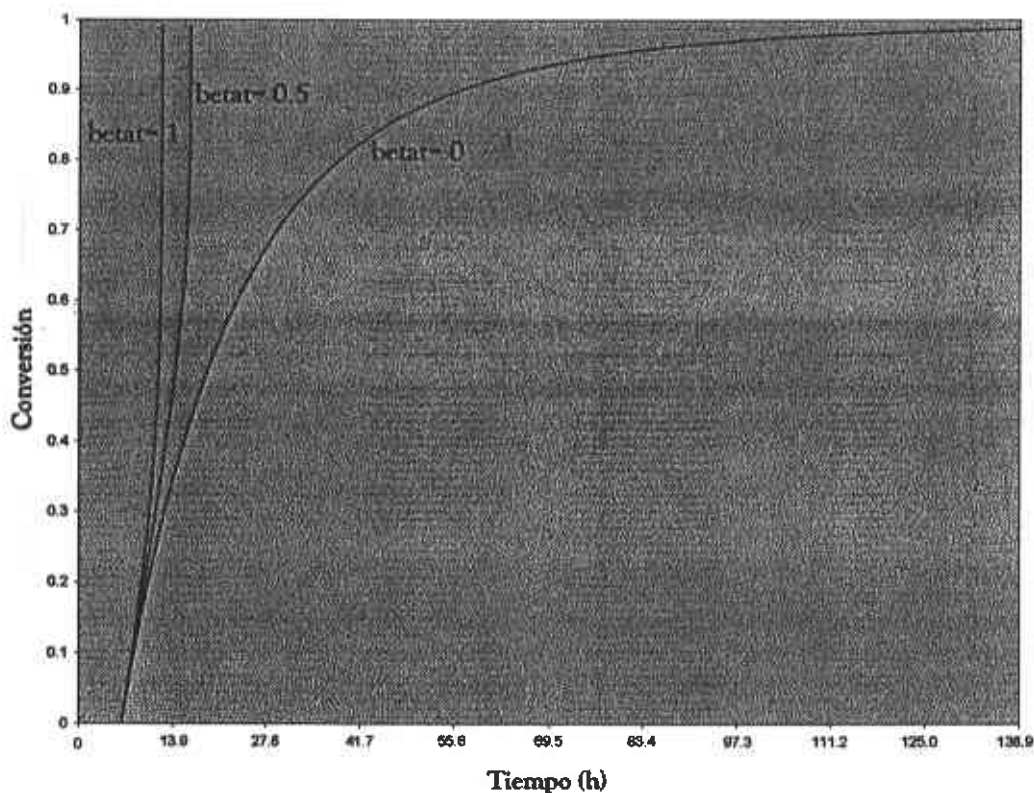


Figura 13. Efecto difusional de la constante de terminación por combinación sobre la Conversión, con  $[M] = 8.35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[I] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_p = 4.0 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_d = 0.0 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_t = 100 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 3.3 \times 10^2 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 3.5 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_{ti} = 3.0 \times 10^2 \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $\beta_p, \beta_f, \beta_b, \beta_{fs}, \beta_{bs} = 0$ ,  $\beta_t = 0.0, 0.5, 1.0$ .

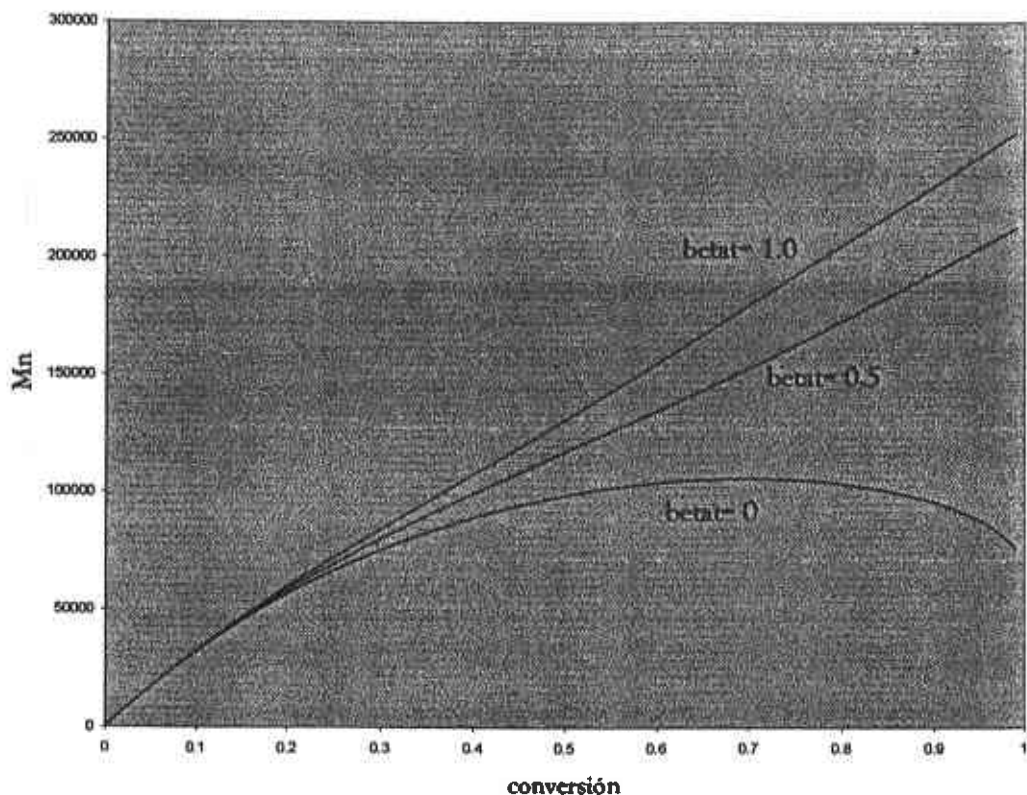


Figura 14. Efecto difusional de la constante de terminación por combinación sobre  $M_n$ , con  $[M] = 8.35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[I] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_{tc} = 4.0 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 0.0 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_p = 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 3.3 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{xt} = 3.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{xt} = 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta_p, \beta_f, \beta_b, \beta_{fs}, \beta_{bs} = 0$ ,  $\beta_t = 0.0, 0.5, 1.0$ .

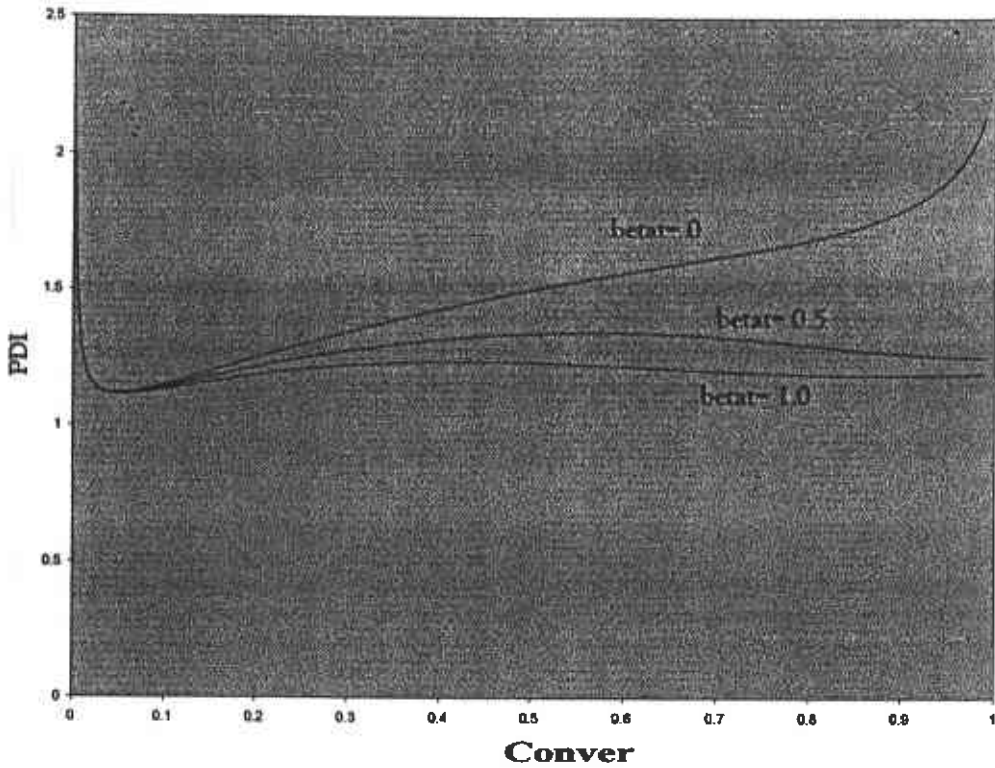


Figura 15. Efecto difusional de la constante de terminación por combinación sobre la Polidispersidad, con  $[M] = 8.35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[I] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_p = 4.0 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 0.0 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_t = 100 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tc} = 3.3 \times 10^2 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 3.5 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 3.0 \times 10^2 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta_p, \beta_f, \beta_b, \beta_{fs}, \beta_{bs} = 0$ ,  $\beta_t = 0.0, 0.5, 1.0$ .



En las figuras 13, 14 y 15, el efecto de la variación del parámetro difusional  $\beta t$ , refleja la importancia del efecto de auto aceleración sobre la conversión,  $M_w$  y PDI. El efecto que se observa al incrementarse la concentración de polímero en la polimerización convencional, es llamado efecto de auto aceleración o efecto gel. En la reacción de terminación por combinación, el efecto de autoaceleración favorece las características vivientes del sistema cuando aumentamos  $\beta t$ . Lo anterior se debe que al aumentar  $\beta t$ , el valor de  $k_t$  es cada vez mas cercano a cero, lo cual se acerca cada vez mas a un sistema viviente ideal (aquel en el que no hay terminación).

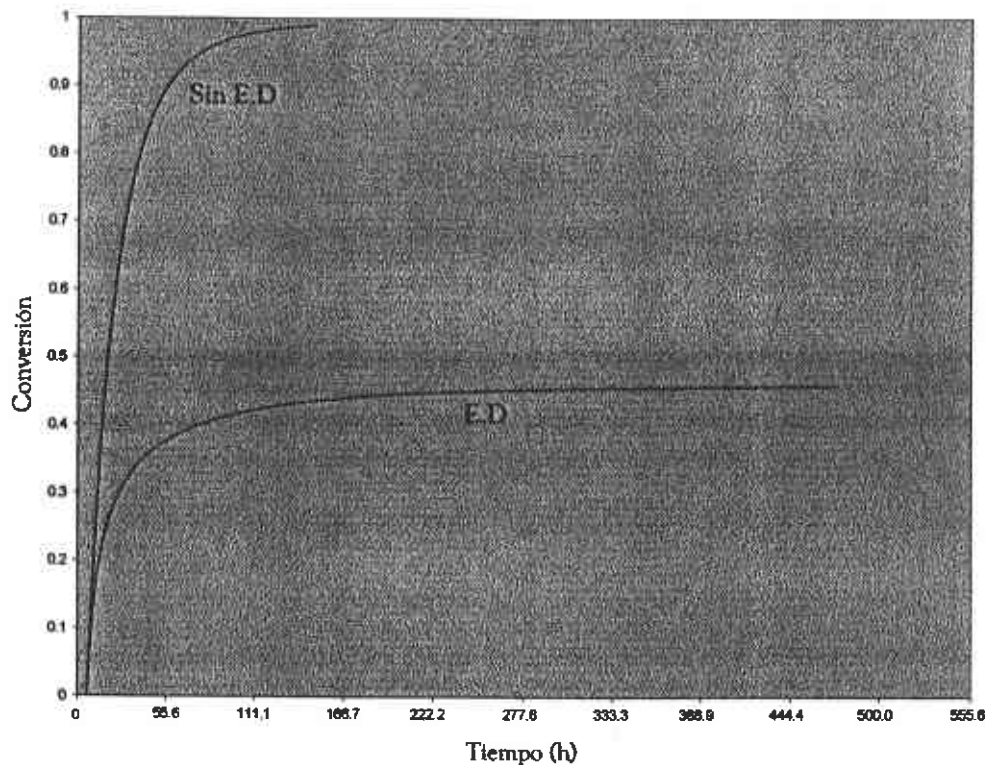
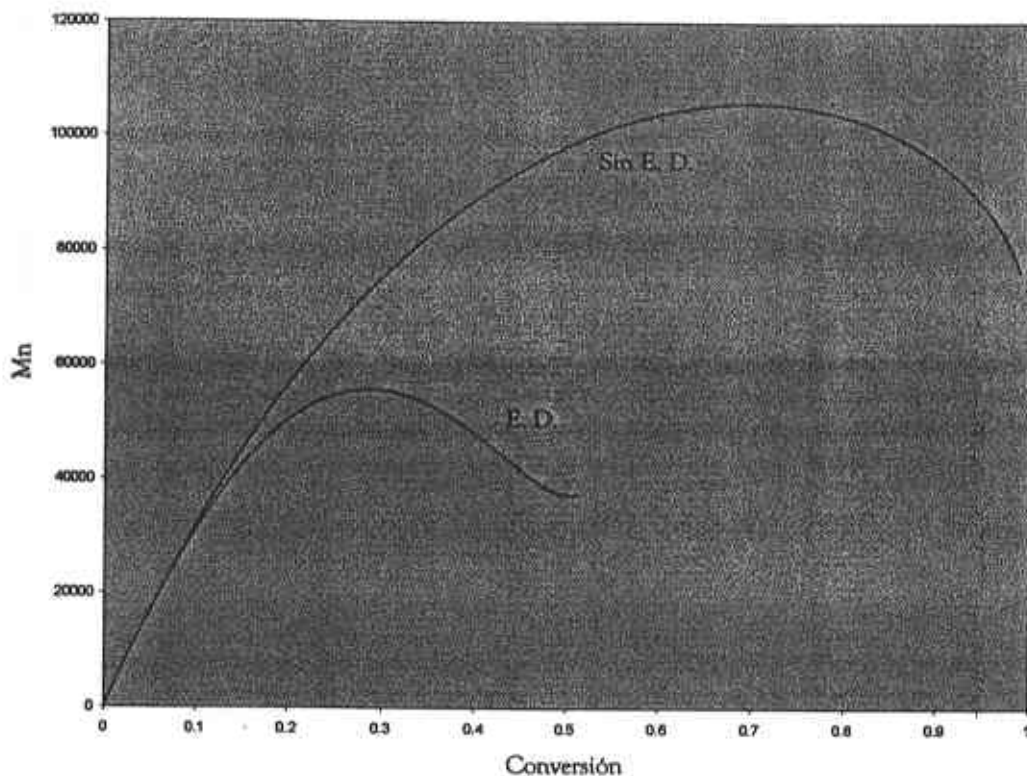
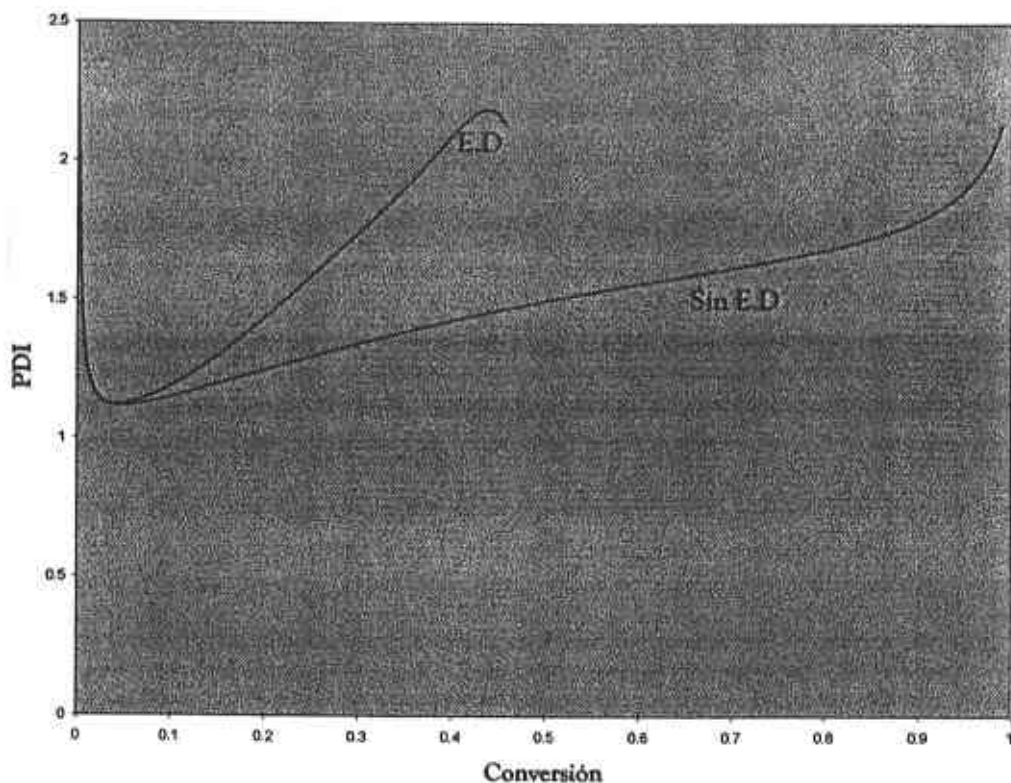


Figura 10. Comparación entre dos sistemas PFR, sobre la conversión. Uno sin efectos difusionales (Sin E.D),  $\beta_p, \beta_f, \beta_b, \beta_{fs}, \beta_{bs}, \beta_t = 0$ , y otro con Efectos Difusionales,  $\beta_p = 1, \beta_f = 0.5, \beta_b = 0.5, \beta_{fs} = 0.5, \beta_{bs} = 0.5, \beta_t = 0.4655$ , con  $[M] = 8.35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[I] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_c = 4.0 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{ca} = 0.0 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_p = 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{cs} = 3.3 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{pc} = 3.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{cs} = 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 17.** Comparación entre dos sistemas RAFT, sobre Mn. Uno sin Efectos Difusionales (Sin E.D),  $\beta_p, \beta_f, \beta_b, \beta_{fs}, \beta_{bs}, \beta_t = 0$ , y otro con Efectos Difusionales,  $\beta_p = 1, \beta_f = 0.5, \beta_b = 0.5, \beta_{fs} = 0.5, \beta_{bs} = 0.5, \beta_t = 0.4655$ , con  $[M] = 8.35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[I] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_p = 4.0 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 0.0 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_c = 100 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 3.3 \times 10^2 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 3.5 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{ts} = 3.0 \times 10^2 \text{ Lmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 18.** Comparación entre dos sistemas RAFT, sobre la Polidispersidad. Uno sin Efectos Difusionales (Sin E.D),  $\beta_p, \beta_t, \beta_b, \beta_{fs}, \beta_{bs}, \beta_t = 0$ , y otro con Efectos Difusionales,  $\beta_p = 1, \beta_t = 0.5, \beta_b = 0.5, \beta_{fs} = 0.5, \beta_{bs} = 0.5, \beta_t = 0.4655$ , con  $[M] = 8.35 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[I] = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $k_w = 4.0 \times 10^6 \text{ mol}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{td} = 0.0 \text{ mol}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_p = 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tr} = 3.3 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tc} = 3.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{tm} = 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



En las figuras 16, 17 y 18, se muestra la simulación de un sistema de polimerización con RAFT, tomando en mente efectos difusionales y otro donde no son considerados estos efectos en las reacciones. El combinar efectos difusionales en las reacciones resulta en una reducción del carácter viviente del sistema. Observamos en las figuras 16, 17 y 18, donde la conversión del monómero disminuye al tener efectos difusionales combinados en las reacciones, así como también se ve afectada la linealidad de los pesos moleculares, y al mismo tiempo las polidispersidades aumentan a medida que avanza la reacción. No obstante, en esta simulación se uso un valor muy alto de  $\beta_p$ , mayor que  $\beta_t$ . En sistemas reales, el valor de  $\beta_t$  se esperaba que fuera mayor a  $\beta_p$ , lo cual ocasiono que la presencia de efectos difusionales favoreciera el carácter viviente del sistema.





### 4.3 Comprobación con Datos Experimentales.

Para probar la validez del modelo, hemos obtenido valores experimentales de la literatura sobre polimerización RAFT.<sup>[24]</sup> Las condiciones iniciales de cada sistema y sus respectivos valores de las constantes cinéticas, junto con los parámetros de volumen libre (en caso de que los haya), se muestran en las Tablas 3 y 4.  $\alpha_m$  y  $\alpha_p$  son los coeficientes de expansión térmica del monómero y del polímero, así como  $T_{gm}$  y  $T_{gp}$ , son las temperaturas de transición vítrea de monómero y polímero, respectivamente.

Se usaron los datos experimentales de Thomas P. Davis (2001).<sup>[24]</sup> En la Tabla 3 se pueden observar los valores de los parámetros, propiedades físicas, y condiciones iniciales que se usaron para modelar nuestra simulación.

Una dificultad en el modelado del proceso RAFT es la carencia de parámetros cinéticos confiables. La medición de las constantes cinéticas de la polimerización por radicales libres es un desafío excepcional. Los datos de la literatura son a menudo muy dispersos hasta para las constantes cinéticas de propagación y terminación para los sistemas que mejor conocemos, como el estireno.

En este trabajo, usamos el siguiente juego de parámetros<sup>[24]</sup> típicos para objetivos de simulación, ver la Tabla 3.



Tabla 3.

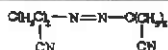
Parámetro		Valor	
$[I]_0, \text{mol}^{-1}$		$3.5 \times 10^3$	
$f$		0.64	
$[M]_0, \text{mol}^{-1}$		8.35	
$[kp]_0, \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$		340.0	
$[kpt]_0, \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$		$3.5 \times 10^5$	
$[krd]_0, \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$		$3.3 \times 10^2$	
$[kps]_0, \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$		$5.4 \times 10^5$	
$[krs]_0, \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$		$3.3 \times 10^2$	
$[krc]_0, \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$		$4.0 \times 10^8$	
$[kd], \text{s}^{-1}$		$5.2 \times 10^6$	
$[ki], \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$		1725	
betas	$\beta_p$ (adim) $\beta_t$ (adim) $\beta_r$ (adim) $\beta_b$ (adim) $\beta_s$ (adim) $\beta_{tr}$ (adim)	Sin efecto difusional	
Monómero	<i>Estireno</i> densidad (g/L) $\alpha_m$ (°C) tg (°C)	869.04 0.001 185	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ 
Polímero	<i>Poliestireno</i> densidad (g/L) $\alpha_p$ (°C) tg (°C)	1049.76 $4.8 \times 10^4$ 373.0	
Agente RAFT	<i>AIBN</i> densidad (g/L) $\alpha_{\text{RAFT}}$ (°C)	1.0 0.001	



Se usaron también los datos experimentales de la Tabla 4<sup>[24]</sup>:

Concentración Inicial del agente RAFT ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Tiempo (h)	Conversión (%)		Mn	PDI
		Primera Corrida	Segunda Corrida		
1. $1.5 \times 10^{-2}$	4	1.8	1.9	991	1.13
	8	4.6	3.7	3 087	1.08
	12	7.9	8.9	5 990	1.12
	24	13.2	14.5	9 613	1.08
2. $5.3 \times 10^{-3}$	4	2.9	3.5	4 531	1.08
	8	6.7	6.3	9 434	1.09
	12	11.2	10.7	16 797	1.07
	24	18.7	19.0	29 090	1.07
3. $2.5 \times 10^{-3}$	4	4.1	4.2	15 505	1.11
	8	6.6	6.6	24 881	1.10
	12	10.4	9.6	38 068	1.13
	24	22.9	23.8	76 788	1.13

\* Iniciador: 2, 2 - azobisisbutironitrilo



Para la concentración inicial 1 del agente RAFT, observamos que nuestras predicciones con el modelo se alejan demasiado de los datos experimentales. Por ejemplo en la figura 19 se observa que el modelo no encaja en los datos experimentales, tal vez por que los valores de las constantes cinéticas no son confiables, o por el hecho de usar un mecanismo simplificado. Los parámetros de volumen libre involucrados no reflejaron adecuadamente la dependencia difusional que sigue la reacción, también se puede deber a la falta de datos experimentales a altas conversiones.

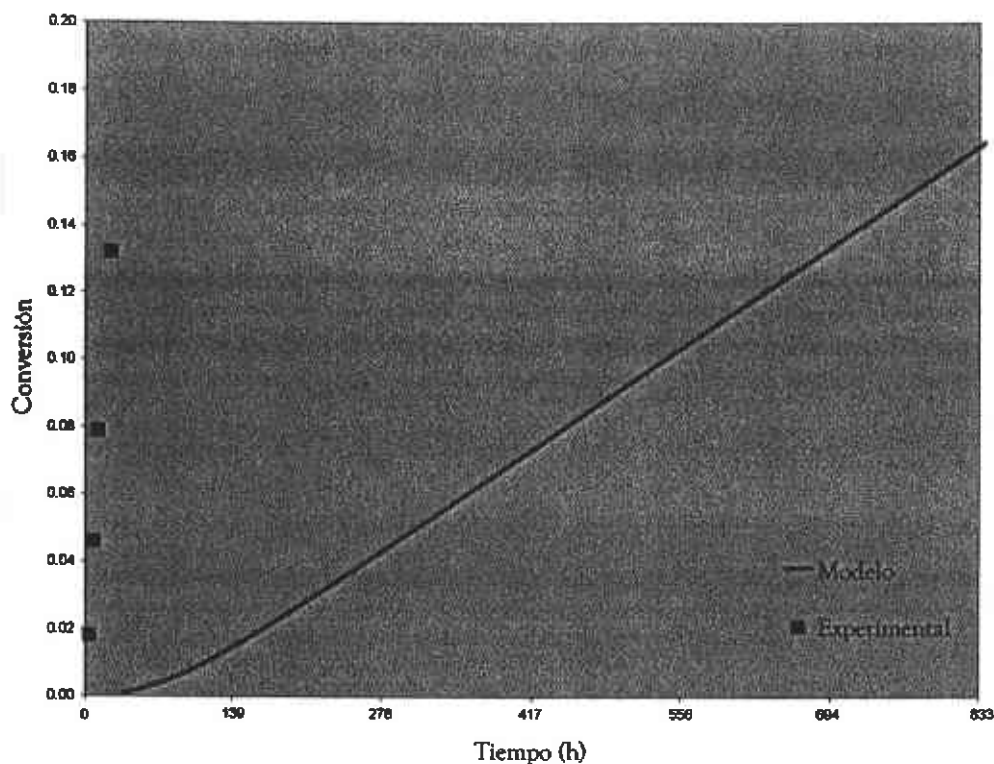


Figura 19. Simulación de copolimerización de estireno a 60°C y una concentración inicial de AIBN de  $3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . sobre la Conversión, con concentración inicial del agente RAFT ( $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol - L}^{-1}$ )

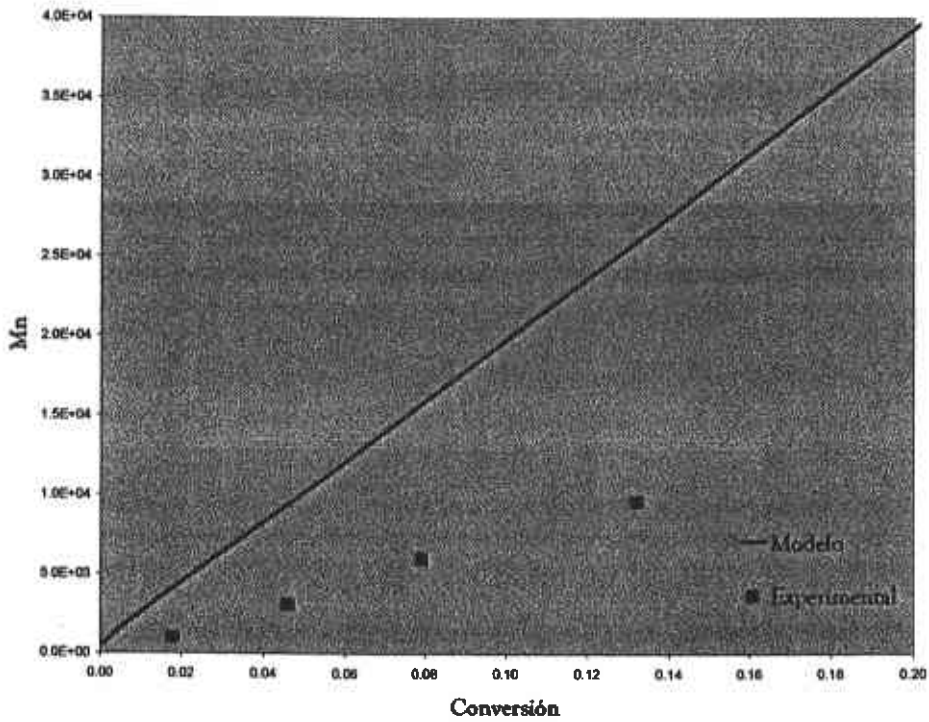


Figura 20. Simulación de copolimerización de estireno a  $60^{\circ}\text{C}$  y una concentración inicial de AIBN de  $3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . en  $M_n$ , con concentración inicial del agente RAFT ( $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ )

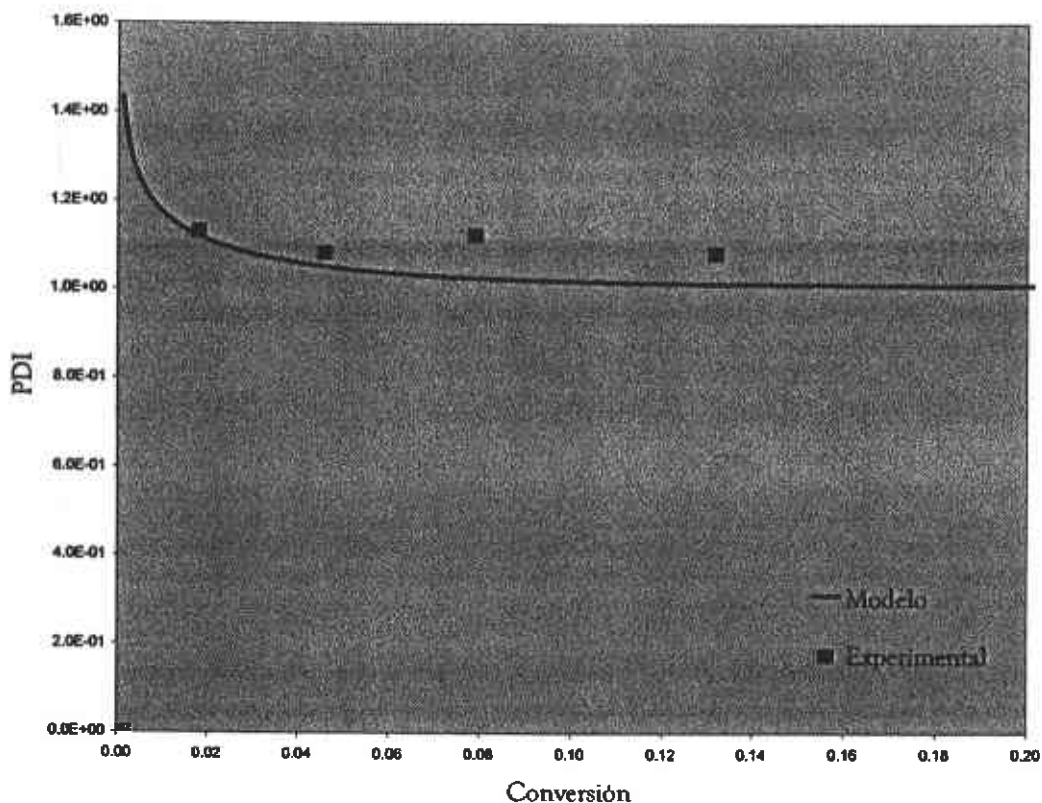
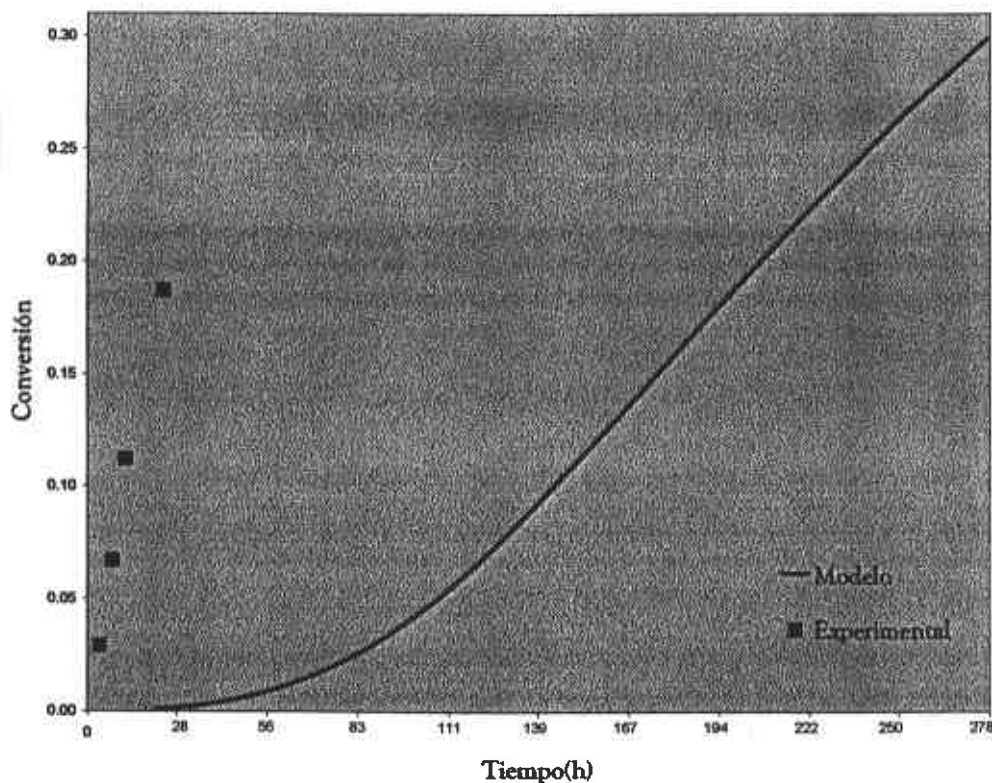


Figura 21. Simulación de copolimerización de estireno a 60°C y una concentración inicial de AIBN de  $3.5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ . sobre la PDI, con concentración inicial del agente RAFT ( $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )



En la figura 20, el modelo pasa por arriba de los datos experimentales, lo cual podría deberse a que el sistema no ha alcanzado el equilibrio entre las especies durmientes y los radicales, lo que podría hacer que se obtengan altos pesos moleculares a tiempos tempranos de reacción.

En la figura 21, el modelo pasa por arriba de los datos experimentales, pero sigue mas la tendencia experimental. La figura 20 y 21 están muy relacionadas entre si, por lo que son las mas cercanas al sistema.



**Figura 22.** Simulación de copolimerización de estireno a 60°C y una concentración inicial de AIBN de  $3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , sobre la Conversión, con concentración inicial del agente RAFT ( $5.3 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$ )



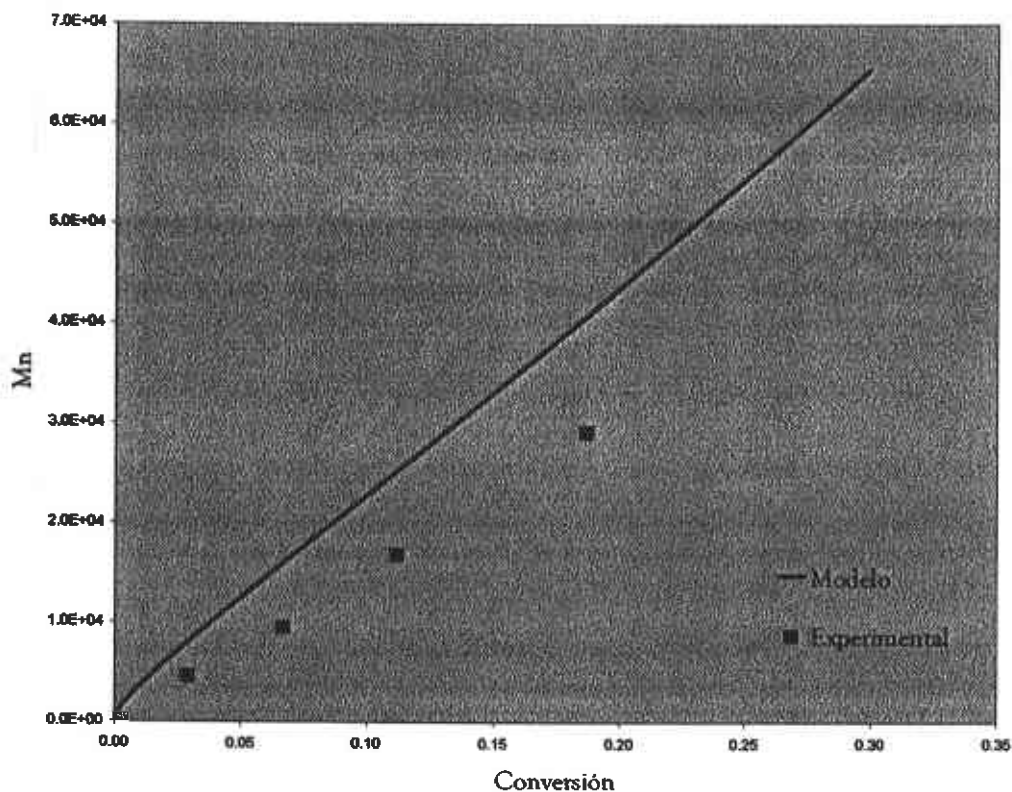
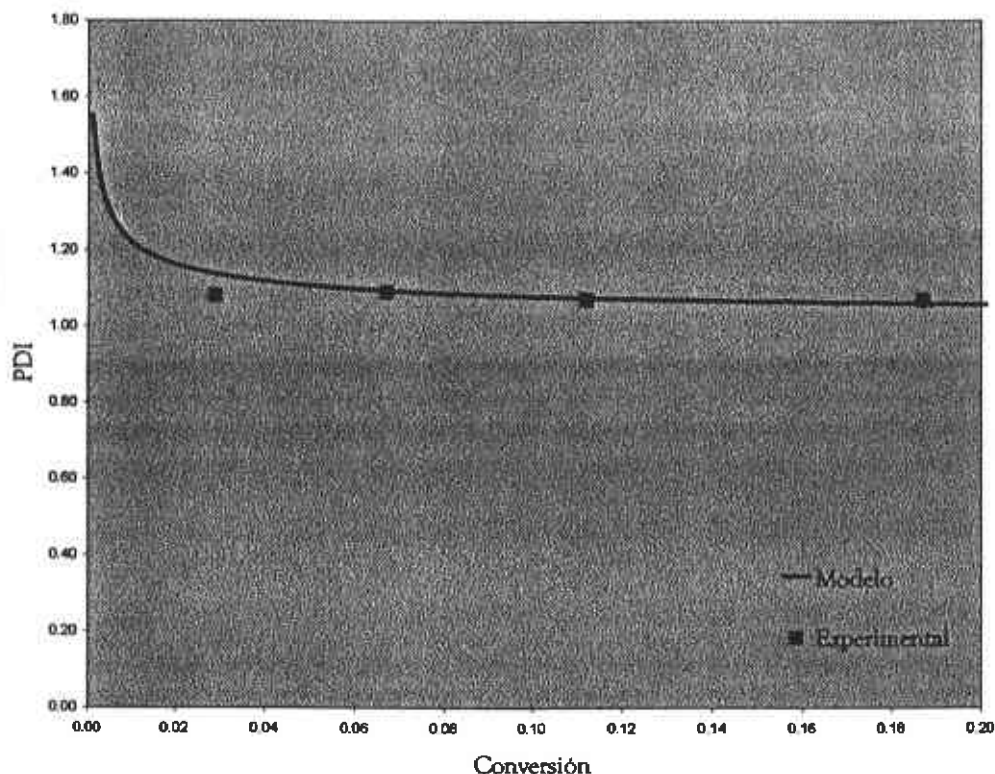
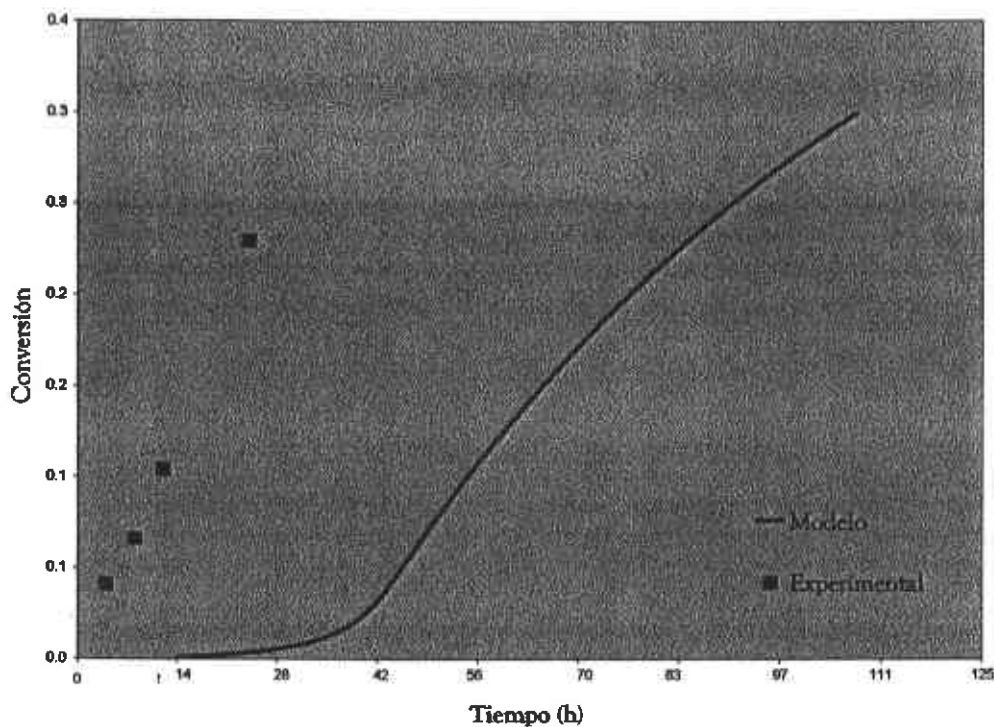


Figura 2.3. Simulación de copolimerización de estireno a  $60^\circ\text{C}$  y una concentración inicial de AIBN de  $3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , en  $M_n$ , con concentración inicial del agente RAFT ( $5.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ )



**Figura 24.** Simulación de copolimerización de estireno a  $60^{\circ}\text{C}$  y una concentración inicial de AIBN de  $3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , sobre PDI, con concentración inicial del agente RAFT ( $5.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ )

En las Figuras 22, 23 y 24 observamos un acercamiento mayor de nuestras predicciones a los datos experimentales, como es el caso de la figura 23. Las predicciones de peso molecular y polidispersidad contra conversión son buenas, aunque el modelo predice una rapidez de polidispersidad muy lenta.



**Figura 25.** Simulación de copolimerización de estireno a 60°C y una concentración inicial de AIBN de  $3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , sobre la Conversión, con concentración inicial del agente RAFT ( $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ )

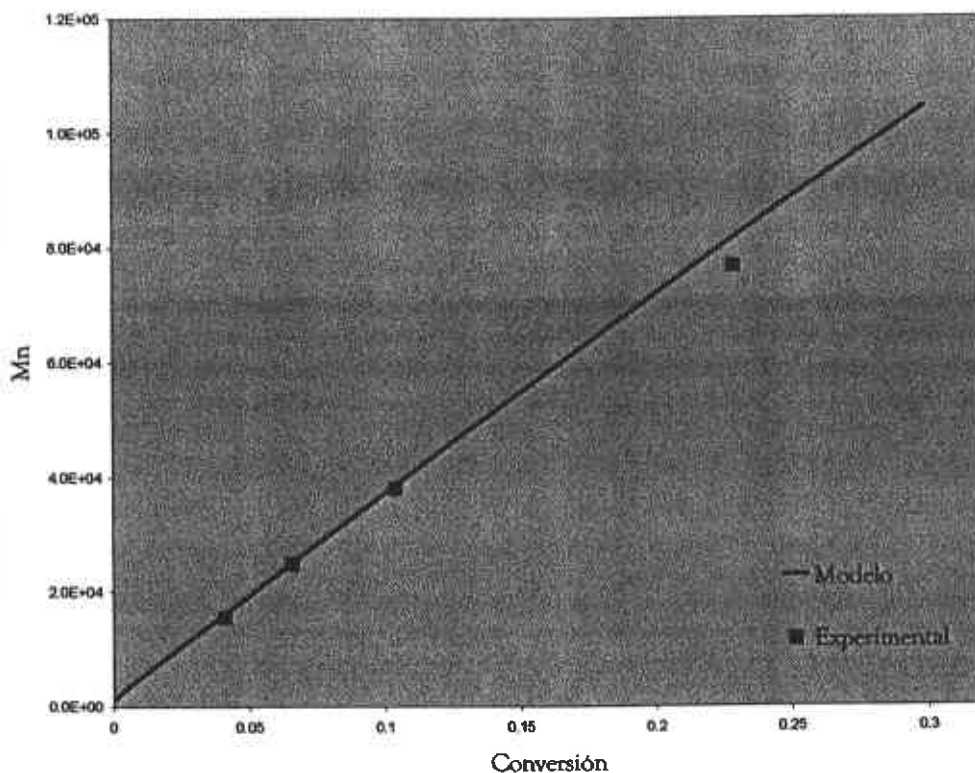
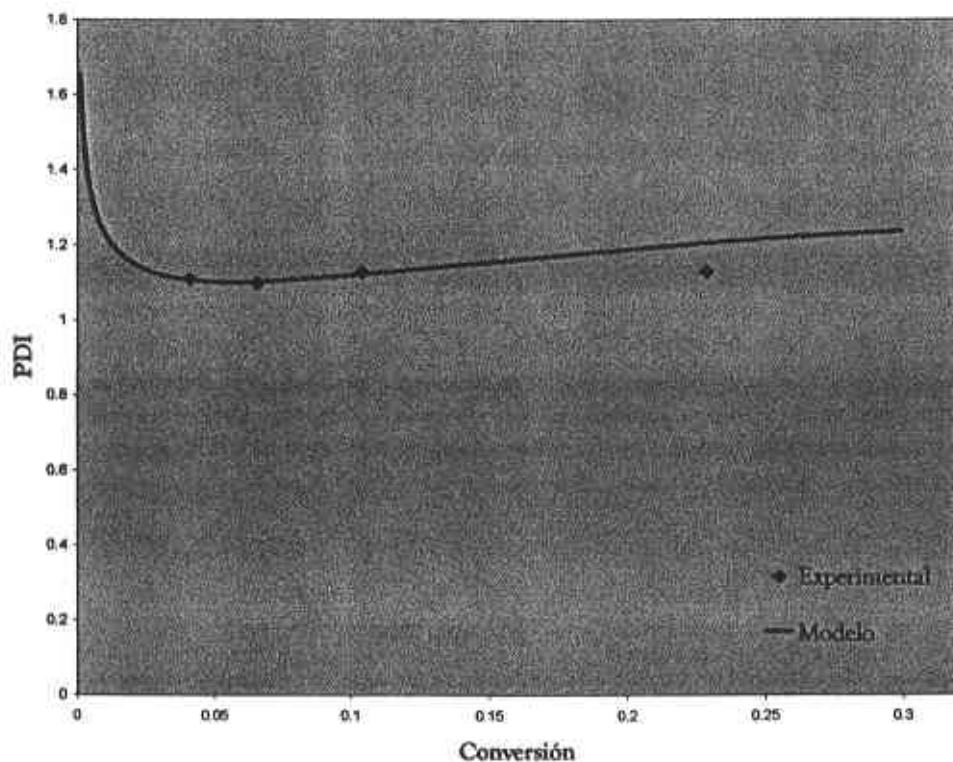


Figura 26. Simulación de copolimerización de estireno a 60°C y una concentración inicial de AIBN de  $3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , en  $M_n$ , con concentración inicial del agente RAFT ( $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ )



**Figura 27.** Simulación de copolimerización de estireno a  $60^{\circ}\text{C}$  y una concentración inicial de AIBN de  $3.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , sobre PDI, con concentración inicial del agente RAFT ( $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ )

En general, observamos que nuestras simulaciones mejoran cuando disminuye la concentración de agente RAFT. Lo anterior sugiere que el mecanismo de reacción simplificado del cual partimos, no está captando adecuadamente el comportamiento real del sistema, aunque sí proporciona algunos resultados cualitativos aceptables, los cuales nos pueden dar una idea, de cómo se manipula nuestro modelo y así encontrar errores de este, en futuras simulaciones.



---

**Capítulo 5**

**CONCLUSIONES Y**

**RECOMENDACIONES**

---



## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

A través de las simulaciones en nuestro programa, se pudieron alcanzar los objetivos propuestos en esta tesis. No obstante, también debe considerarse la dificultad para encontrar datos cinéticos confiables así que se carece de datos experimentales a conversiones cercanas a 1.

Nuestras conclusiones generales a este trabajo son:

1. Se describió la cinética de la reacción y la evolución de pesos moleculares, a distintas condiciones de reacción. Puesto que, el modelo matemático propuesto e implementado no describe en forma eficiente la cinética de polimerización y la evolución de pesos moleculares, pero proporciona predicciones aproximadas a las experimentales, a concentraciones bajas de agente RAFT.
2. Se incorporaron efectos difusionales al modelo matemático, usando la teoría de volumen libre, así como se analizó su sensibilidad, para el proceso RAFT. Se utilizó un modelo simplificado de este mecanismo. Esto demostró que la terminación controlada por difusión acelera la rapidez de polimerización, mejora el carácter viviente del sistema e incrementa el peso molecular del polímero, mientras que los efectos difusionales en la etapa de adición también aceleran la rapidez, pero ensanchan la distribución de pesos moleculares.
3. Se compararon las predicciones del modelo contra datos experimentales de la literatura. Percibiendo que, la concordancia no satisfactoria con los datos



experimentales hace suponer que en el mecanismo de polimerización RAFT no se capta adecuadamente el efecto de los sustituyentes Z y R voluminosos de la molécula del agente RAFT. También se puede deber a que este modelo "simplificado" o sencillo no plantea o le resta importancia a las especies químicas que no están tomadas en cuenta en el mecanismo de reacción y que pueden ser de gran importancia. Todo esto aunado a la baja reactividad de los radicales primarios generados, se traduce en un incremento de los índices de polidispersidad.

Las simulaciones realizadas muestran la dependencia difusional en las constantes cinéticas de las reacciones involucradas, y en consecuencia, las predicciones de rapidez de polimerización y evaluación de pesos moleculares.

Notamos que, en la simulación del mecanismo simplificado, al aumentar  $k_{tr}$  la conversión disminuye, así como los pesos moleculares y la polidispersidad. E inversamente al aumentar  $k_{td}$  la conversión aumenta, así como los pesos moleculares y la polidispersidad. En cambio, al mover  $k_{pr}$  y  $k_{pn}$  no se observó respuesta en el sistema (conversión, pesos moleculares, polidispersidad).

También podemos considerar que, debido al aumento de la viscosidad del medio de reacción, el movimiento de los macro radicales será dificultado para el acercamiento de las macromoléculas para la reacción química ocurrida. Esto es relacionado con la disminución de la rapidez de terminación, la cual influye en el efecto gel. Esto hace que se acelere la rapidez de polimerización e influya en la distribución de pesos moleculares del polímero.





Con todo lo anterior, podemos atribuir nuestras posibles fuentes de error a: i) que el mecanismo sea incorrecto o incompleto. ii) tener algún error de implementación del modelo en nuestro programa realizado, iii) Posiblemente estimamos incorrectamente las constantes cinéticas de nuestro modelo simplificado, sin embargo se esperaría que al haber muchas constantes las predicciones de conversión vs tiempo fueran buenas, y iv) que no se aprendió lo suficiente del método numérico Gear (Dassl), siendo utilizado como caja negra.

A pesar de lo anterior, el sistema de polimerización radicalica "viviente", proceso RAFT simplificado, nos ofrece una visión significativa en la investigación de nuevos procesos de polimerización y proporciona una opción para futuros trabajos con este método. Este trabajo, puede servir de guía y darnos una pequeña representación del alcance que puede tener un nuevo modelo más complejo, pues éste abarcaría un mayor número de fenómenos que estarían ocurriendo en la mezcla reaccionante, haciendo más completa y complicada la reproducción del modelo, pero pudiendo llegar a una reproducción más exacta del mecanismo tipo RAFT.

Se puede recomendar:

1. Hacer un estudio experimental, puesto que existen poco datos experimentales en la literatura para conversiones mayores, y después compararlo con nuestro trabajo teórico "mejorado". También sería importante el considerar todas las reacciones que podría involucrar el mecanismo RAFT en nuestro programa, lo cual ya se está estudiando.
2. Se recomienda realizar simulaciones de estimación de parámetros con datos experimentales a conversiones cercanas a 1 y con otros monómeros para un estudio más completo.



---

## REFERENCIAS

---

---



◦ REFERENCIAS.

- [1] <http://www.arqhys.com/arquitectura/plastico-obtencion-fabricacion.html>
- [2] <http://webs.sinectis.com.ar/mcagliani/hplastico.htm>
- [3] D. H. Solomon, E. Rizzardo, Cacioli, *Chem. Abstr.*, 102, 221335q. (1985).
- [4] Rizzardo, E.; Moad, G. "In The Polymeric Materials Encyclopaedia: Synthesis, Properties and Applications." *Salamone, J. C., Ed.; CRC Press: Vol 5, p 3834.* (1996)
- [5] Graeme Moad, Ezio Rizzardo, and San H. Thang. "Living Free - Radical Addition - Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process". *Macromolecules*, 31, 5559 - 5562. (1998)
- [6] M. Uribe Velasco. "Los Polímeros, Síntesis y Caracterización." *Noriega editores.* 9 - 11. (1990)
- [7] <http://codeplasa.com/historia1.htm>
- [8] <http://www.sandretto.it/museo/SPAGNOLO/smstori9.htm>
- [9] <http://www.macrogalerias.com>
- [10] Colombani, Daniel. "Chain-Growth Control in Free Radical Polymerization", *Prog. Polym. Sci., Elsevier Science Ltd., Gran Bretaña, 22,1649-1720.* (1997)



- [11] D. Greszta, D. Mardure, and K. Matyjaszewski, "Living Radical Polymerization. 1. Possibilities and limitations; *Macromolecules*, 27, 638-644. (1994)
- [12] K. Matyjaszewski; Controlled/Living Radical Polymerization, progress in ATRP, NMP, and RAFT". *ACS Symposium Series* 768 (2000)
- [13] Graeme Moad, John Chiefari, YK Chong, Julia Krstina, Roshan TA Mayadunne, Almar Postma, Ezio Rizzardo y H San Thang. "Living Free Radical Polymerization whit reversible addition - fragmentation Cain transfer (the life of RAFT)." CSIRO Molecular Science. *Macromolecules* (2000)
- [14] Min Zhang and W. Harmon Ray. "Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization with RAFT Chemistry." *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 4336-4352. (2001)
- [15] Aileen R. Wang, Shiping Zhu. "Effects of Diffusion-Controlled Radical Reactions on RAFT Polymerization." *Macromolecules. Theory Simul.* 1022-1344. (2003)
- [16] AILEEN R. WANG, SHIPING ZHU. "Modeling the Reversible Addition-Fragmentation Transfer Polymerization Process." *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 41, 1553-1566 (2003)
- [17] Vivaldo-Lima E. and Mendoza-Fuentes A.). "Development of a kinetic model for inferter Controlled / living Free Radical polymerization considering diffusion-controlled effects". *Polym. React. Eng.* (2002)



- [18] Jhonatan Pallares Díaz. "Desarrollo de un Modelo Detallado y Análisis del Proceso de Polimerización Radicálica Controlada por Transferencia de Adición - Fragmentación Reversible". *Tesis de Posgrado*, UNAM. (2005)
- [19] K. Matyjaszewski; Controlled Radical Polymerization, progress in ATRP, NMP, and RAFT". *ACS Symposium Series* 685 (1997)
- [20] E. Vivaldo-Lima, E. Saldivar-Guerra. "Digital Simulation of Bulk and Suspension Polymerization of Styrene, Using Non-Linear Regression for Curve Fitting the Kinetic Parameters." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 39, 4009 - 4013, (2001).
- [21] Cutter, L. A. and T. D. Drexler. "Simulation of Kinetics of Styrene Polymerization". *Macromolecules*. 1020-1334 (1982)
- [22] Michael J. Monteiro\* and Hans de Brouwer. "Intermediate Radical Termination as the Mechanism for Retardation in Reversible Addition - Fragmentation Chain Transfer Polymerization." *Macromolecules*, 34, 349-352. (2001)
- [23] Roshan T. A. Mayadunne, Ezio Rizzardo, John Chiefari, Yen Kwong Chong, Graeme Moad, y H San. Thang. "Living Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization) Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents". *CSIRO Molecular Science, Macromolecules*, 32,6977 - 6980. (1999).



- [24] Christopher Barner-Kowollik, John F. Quinn, David R. Morsley, Thomas P. Davis. "Kinetic Investigations of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerizations: Cumyl Phenylthioacetate Mediated Homopolymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate." *Macromolecules*, 34,7849 – 7857.. (2001)
- [25] O. Delgadillo-Velázquez, E. Vivaldo-Lima, I. A. Quintero-Ortega, and S. Zhu. "Effects of Diffusion - Controlled Reactions on Atom - Transfer Radical Polymerization." *AIChE Journal*. (2002)
- [26] A. K. Doolittle; "Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space; *Journal of Applied Physics*, Vol. 22, Number 12, 1471 - 1475, (1951).
- [27] G. Moad, A. G. Anderson, F. Ercole, C. H. J. Johnson, J. Kristina, C. L. Moad, E. Rizzardo, T. H. Spurling, S. H. Thang, K. Matyjaszewski. "Controlled Radical Polymerization." *ACS Symposium Series 685*; American Chemical Society. (1998. )
- [28] D. A. Shipp, K. Matyjaszewski. "Kinetic Analysis of Controlled / "Living" Radical Polymerization by Simulation. 2. Apparent External Orders of Reactants in Atom Transfer Radical Polymerization." *Macromolecules*. 33, (5). p. 1553. (2000)
- [29] S. Zhu. "Analytical Function for Molecular Weight Development in Living Polymerization". *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 37, 2692. (1999)
- [30] S. Zhu. "Modeling of Molecular Weight Development in atom transfer Radical Polymerization." *Macromolecules. Theory Simul.* 8, 29. (1999)



- [31] Souaille, M.; Fischer, H. *Macromolecules* 33,7378. (2000)
- [32] Aileen R. Wang, Shiping Zhu. "Modeling the Reversible Addition-Fragmentation Transfer Polymerization Process." *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 41, 1553-1566 (2003)
- [33] N. Tefera, G. Weickert, K. R. Westerterp. "Modeling of Free Polymerization up to High Conversion. I. A Method for the Selection of Models by Simultaneous Parameter Estimation." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 63, 1649 - 1661. (1997)
- [34] C. N. Bowman and N.A. Peppas. "Coupling of Kinetics and Volume Relaxation during Polymerizations of Multyacrylates and Multhymethacrylates." *Macromolecules*, vol. 24, 1914 - 1920, (1991)
- [35] B. Yáñez Martínez; "Implementación y Uso de la Técnica de Fraccionación Numérica (TFN) para el Calculo de la Distribución Completa de Pesos Moleculares en Procesos de Polimerización Convencional y Controlada". *Tesis de Maestría*. Capítulo 2. (2005)
- [36] Christopher Barner-Kowollik, John F. Quinn, David R. Morsley, Thomas P. Davis. "Modeling the Reversible Addition - Fragmentation Chain Transfer Process in Cumyl Dithiobenzoate - Mediated Styrene Homopolymerizations: Assessing Rate Coefficients for the Addition - Fragmentation Equilibrium." *Journal of polymer Science*, 39, 1353 - 1365. (2001)



---

# NOMENCLATURA

---





## ● NOMENCLATURA.

$\alpha_i$	Coefficiente de expansión térmica del componente $i$ , $^{\circ}\text{C}^{-1}$ .
$\alpha_m$	Coefficiente de expansión térmica del monómero, $^{\circ}\text{C}^{-1}$ .
$\alpha_p$	Coefficiente de expansión térmica del polímero, $^{\circ}\text{C}^{-1}$ .
$\delta$	Distancia del salto
$\phi_0$	Frecuencia del salto [adim]
$\beta_b$	Parámetro de volumen libre en la reacción de transferencia de cadena en sentido inverso, adimensional.
$\beta_{b_0}$	Parámetro de volumen libre en la reacción de transferencia de cadena al polímero durmiente en sentido inverso, adimensional.
$\beta_f$	Parámetro de volumen libre en la reacción de transferencia de cadena, adimensional
$\beta_{f_0}$	Parámetro de volumen libre en la reacción de transferencia de cadena al polímero durmiente, adimensional
$\beta_p$	Parámetro de volumen libre en la reacción de propagación, adimensional
$\beta_t$	Parámetro de volumen libre en la reacción de terminación por desproporción, adimensional
$[I]$	Concentración de iniciador, $\text{mol L}^{-1}$
$[M]$	Concentración de monómero, $\text{mol L}^{-1}$
$[R^{\cdot}]$	Concentración de radicales primarios, $\text{mol L}^{-1}$
$[RD_m]$	Concentración de polímero muerto por combinación, $\text{mol L}^{-1}$
$[RD_{t+m}R]$	Concentración de polímero muerto por desproporción, $\text{mol L}^{-1}$
$[RM_n^{\cdot}]$	Concentración de polímero "vivo", $\text{mol L}^{-1}$
$[RM_nA]$	Concentración de polímero durmiente, $\text{mol L}^{-1}$



AIBN	2, 2 - azobisisobutironitrilo
ATC	Agente de transferencia
ATRP	Atom transfer radical polymerization.
CDB	Ditiobenzoato de cumilo
CPDA	Fenilditioacetato de cumilo
$C_{rd}$	Parámetro de terminación por difusión reactiva, $L mol^{-1}$
CRP	Polimerización Radicálica Controlada
$D_M$	Coefficiente difusional del monómero en la mezcla de reacción
$D_{M_c}$	Coefficiente difusional crítico
DP	Grado de polimerización
$D_p$	Coefficiente difusional del polímero en la mezcla de reacción
$D_{p_c}$	Coefficiente difusional del polímero crítico
f	Eficiencia del iniciador.
I	Iniciador
INIFERTER	Initiator transfer termination polymerization.
$k_d$	Constante cinética de disociación del iniciador (RAFT), $s^{-1}$
$k_{tr}$	Constante cinética de transferencia, $L mol^{-1} s^{-1}$
$k_i$	Constante cinética de iniciación, $L mol^{-1} s^{-1}$
$k_p$	Constante cinética de propagación, $L mol^{-1} s^{-1}$
$k_{ps}$	Constante cinética de transferencia de cadena al polímero durmiente, $L mol^{-1} s^{-1}$
$k_{pi}$	Constante cinética de transferencia de cadena al iniciador, $L mol^{-1} s^{-1}$
$k_{rd}$	Constante cinética de transferencia de cadena al iniciador en sentido inverso, $L mol^{-1} s^{-1}$
$k_{rs}$	Constante cinética de transferencia de cadena al polímero durmiente



	en sentido inverso, $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_t$	Constante de cinética de terminación compuesta ( $k_t = k_{tc} + k_{td}$ )
$k_{tc}$	Constante de cinética de la terminación por combinación, $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_{td}$	Constante de la terminación por desproporción, $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$M$	Monómero, $\text{mol L}^{-1}$
$M_n$	Peso molecular promedio en número
$M_t^o$	Metal en estado puro
$M_w$	Peso molecular promedio en peso
$M_w_c$	Peso molecular promedio en el punto de gel
NMRP	Nitroxide mediated radical polymerization
$P^*$	Radical propagante
PDI	Índice de polidispersidad, adimensional
PEDB	Ditiobenzoato de 1 - feniletilo
$Q_0$	Momento cero de polímero muerto, $\text{mol L}^{-1}$
$Q_1$	Momento uno de polímero muerto, $\text{mol L}^{-1}$
$Q_k$	Momento $k$ de polímero muerto, $\text{mol L}^{-1}$
R - R	Dimero
$R_1^*$	Radical polimérico primario con tamaño de cadena igual a 1
RAFT	Reversible addition fragmentation transfer polymerization
$R_m^*$	Radical primario
$RM_n^*$	Radical polimérico de longitud $n$
$R_p$	Rapidez de polimerización
TEMPO	Tetrametil 1- piperidinoxil
$T_{gi}$	Temperatura de transición vítrea del componente $i$ , $^{\circ}\text{C}$
$T_{gm}$	Temperatura de transición vítrea del monómero, $^{\circ}\text{C}$



$T_{gp}$	Temperatura de transición vítrea del polímero, °C
$T_{\text{reac}}$	Temperatura de reacción, °C
$V$	Volumen de un gramo de líquido a cualquier temperatura, °C
$V_0$	Volumen que ocupa un gramo de líquido a 0K
$V_f$	Volumen de espacio libre, L
$V_{f0}$	Volumen libre inicial, L
$V_i$	Volumen libre fraccional del componente $i$ , °C
$V_m$	Volumen libre fraccional del monómero, °C
$V_p$	Volumen libre fraccional del polímero, °C
$X$	Solvente o agente de transferencia
$Y_0$	Momento cero del polímero vivo, mol L <sup>-1</sup>
$Y_1$	Momento uno del polímero vivo, mol L <sup>-1</sup>
$Y_2$	Momento dos del polímero vivo, mol L <sup>-1</sup>
$Y_k$	Momento $k$ del polímero vivo, mol L <sup>-1</sup>
$Z_0$	Momento cero del polímero durmiente, mol L <sup>-1</sup>
$Z_1$	Momento uno del polímero durmiente, mol L <sup>-1</sup>
$Z_2$	Momento dos del polímero durmiente, mol L <sup>-1</sup>
$Z_k$	Momento $k$ del polímero durmiente, mol L <sup>-1</sup>

