



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL SOBRE  
POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA POR  
TRANSFERENCIA DE ADICIÓN FRAGMENTACIÓN  
REVERSIBLE (RAFT) EN DIÓXIDO DE CARBONO EN  
CONDICIONES SUPERCRÍTICAS (scCO<sub>2</sub>)”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTOR EN INGENIERÍA**

**INGENIERÍA QUÍMICA – POLÍMEROS**

**P R E S E N T A :**

**M. en I. GABRIEL JARAMILLO SOTO**

**TUTOR:**

**Dr. EDUARDO VIVALDO LIMA**



**Ciudad Universitaria. México D.F. 2009**



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: **Dra. Martha Eugenia Albores Velasco**

Secretario: **Dra. Judith Cardozo Martínez**

Vocal: **Dr. Rafael Herrera Nájera**

1<sup>er</sup>. Suplente: **Dr. Joaquín Palacios Alquisira**

2<sup>do</sup>. Suplente: **Dr. Eduardo Vivaldo Lima**

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio 324, Edificio "D"  
Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Ciudad Universitaria  
México D.F.

TUTOR:

**Dr. EDUARDO VIVALDO LIMA**

---

**FIRMA**

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas las instituciones y personas que hicieron posible el desarrollo del proyecto plasmado en el presente escrito.

Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (FQ-UNAM).

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento recibido a través de la beca de doctorado y del proyecto CIAM-U40259.

Dirección General de Apoyo al Personal Académico (DGAPA-UNAM) por el apoyo brindado a los proyectos PAPIIT IN 10072 e IN 104107, cuyo responsable es el Dr. Eduardo Vivaldo Lima, además del proyecto IN 101806 cuyo responsable es el Dr. Francisco López-Serrano Ramos.

Facultad de Química por el apoyo brindado para las actividades de investigación del grupo de investigación del Dr. Eduardo Vivaldo Lima por medio del proyecto PAIP 5290-28.

A los miembros del Comité Tutoral y del Jurado, por el tiempo, la confianza y los consejos brindados durante el desarrollo del proyecto.

Dr. Eduardo Vivaldo Lima

Dr. Francisco López-Serrano Ramos

Dr. Enrique Saldivar Guerra

Dra. Martha Eugenia Albores Velasco

Dra. Dr. Rafael Herrera Nájera

Dra. Judith Cardoso Martinez

Dr. Joaquín Palacios Alquisira

Del mismo modo a otros profesores e investigadores que me brindaron su apoyo en distintas etapas del proyecto.

Dr. Ramiro Guerrero Ramos

Dr. Gabriel Luna Bárcenas

Dr. Ciro Humberto Estrada Ramírez

Tanto al Dr. Eduardo Vivaldo Lima como a mis compañeros del grupo de investigación; Martha y Pedro por la paciencia, la solidaridad y el apoyo que me brindaron en todo momento.

Muy en especial a:

María de los Ángeles y Lucía por el origen, la formación y la alegría.

Gabriel Alejandro y Eduardo por la paciencia, el apoyo y el ejemplo.

Gabriel Jaramillo Soto

Febrero de 2009.

## **RESUMEN**

En la presente Tesis se reportan los resultados obtenidos mediante el estudio teórico-experimental de sistemas de polimerización radicalica controlada (CRP) por transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT) de monómeros vinílicos, llevada a cabo en dispersión, en dióxido de carbono en condiciones supercríticas (scCO<sub>2</sub>).

Utilizando el paquete de simulación Predici<sup>®</sup>, se ha desarrollado un modelo cinético que describe el tipo de sistemas mencionado. Se reportan estudios de análisis de sensibilidad paramétrica de los efectos de la variación en las concentraciones iniciales de los reactivos, afectando la relación inicial de concentraciones del controlador RAFT/Iniciador, así como de las condiciones de operación del sistema (temperatura y presión) y el efecto del coeficiente de transferencia de masa de los radicales poliméricos de la fase continua a la fase dispersa, sobre la rapidez de polimerización y evolución de pesos moleculares.

Se reportan los resultados experimentales obtenidos en el sistema motivo de estudio. En el caso de la polimerización de metacrilato de metilo se reporta el efecto de la variación de las condiciones de operación del sistema, temperatura y presión, así como el efecto de la concentración del tensoactivo sobre la rapidez de polimerización y la evolución de pesos moleculares. Para el caso de la polimerización de estireno se reportan los resultados obtenidos al variar las concentraciones iniciales de tensoactivo y controlador, así como el efecto de la estructura química del controlador, mediante la evaluación de tres controladores diferentes.

## **ABSTRACT**

In this thesis, the results of a theoretical and experimental study for systems of controlled radical polymerization (CRP) via reversible addition-fragmentation transfer (RAFT) of vinyl monomers held in dispersion in supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) are reported. Using the Predici® simulation package, a kinetic model that describes the types of systems mentioned above has been developed. Parameter sensitivity analyses on the effects of formulation and process variables, such as the molar ratio of RAFT controller to initiator, pressure and temperature, as well as the polymer radical phase transfer coefficient on polymerization rate and molecular weight development are reported.

The experimental results of polymerization rate and molecular weight development obtained in the system under study are also reported. Regarding the polymerization of methyl methacrylate, a kinetic study and the effect of changes in operating conditions, temperature and pressure, and the initial concentration of the stabilizer on the polymerization rate and molecular weight development are reported. In the case of styrene polymerization the effect of the initial concentration of the RAFT agent and the stabilizer on the polymerization rate and molecular weight development, are reported. We also report the effect of the chemical structure of the RAFT agent on the polymerization rate and molecular weight development through the kinetic analysis of the system in presence of three different controllers.

# Contenido

**RESUMEN**

**ABSTRACT**

**LISTA DE TABLAS**

**LISTA DE ESQUEMAS**

**LISTA DE FIGURAS**

**LISTA DE SIMBOLOS**

**PREÁMBULO**

Objetivos

Hipótesis

**CAPITULO 1.**

Antecedentes

**CAPITULO 2.**

Polimerización Radicálica Controlada (CRP)

**CAPITULO 3.**

Fluidos en Estado Supercrítico

**CAPITULO 4.**

Estado del Arte

**CAPITULO 5.**

Simulación de Polimerización en Dispersión por Transferencia de Adición-Fragmentación Reversible (RAFT) en Dióxido de Carbono en Condiciones Supercríticas (scCO<sub>2</sub>)

**CAPITULO 6.**

Técnica Experimental

## **CAPÍTULO 7.**

Efecto de las Variables de Operación del Sistema de Polimerización Controlada por Transferencia de Adición-Fragmentación Reversible (RAFT) de Metacrilato de Metilo (MMA) en scCO<sub>2</sub>

## **CAPITULO 8.**

Polimerización en Dispersión por Transferencia de Adición-Fragmentación Reversible (RAFT) de Estireno en Dióxido de Carbono en Condiciones Supercríticas (scCO<sub>2</sub>)

## **CAPITULO 9.**

Conclusiones y Recomendaciones

## Esquemas

- Esquema 2.1** Mecanismo general de la polimerización vía ATRP.
- Esquema 2.2** Mecanismo general de la polimerización vía NMRP.
- Esquema 2.3** Mecanismo general de la polimerización vía RAFT.
- Esquema 2.4** Características estructurales del controlador RAFT y el aducto intermediario formado durante el paso de adición de cadena.
- Esquema 2.5** Guía para la selección de controladores RAFT para distintos monómeros dependiendo de los grupos R y Z.
- Esquema 3.1** Gráfico en 3D de la densidad y la viscosidad del Dióxido de Carbono respecto a la temperatura y presión.
- Esquema 3.2** Distribución de cargas en distintos tipos de interacción entre moléculas.
- Esquema 3.3** Diagrama de la Energía Libre de Gibbs de una mezcla polimérica como función de la concentración de polímero.
- Esquema 3.4** Distintos comportamientos de fases en disoluciones poliméricas.
- Esquema 3.5** Diagramas de fase mostrando la interacción en el equilibrio de las fases líquido-líquido y sólido-líquido.
- Esquema 7.1** Estructura del Krytox® 257 FSL.
- Esquema 7.2** Estructura del poli(estireno-b-dimetilsiloxano) (P(S-b-DMS))utilizado como tensoactivo.
- Esquema 7.3** Estructura del polidimetilsiloxano funcionalizado con acrilato de metilo (PDMS-MA).
- Esquema 7.4** Estructura general de los agentes RAFT
- Esquema 7.5** Estructura del ditionaftalato de  $\alpha$ -cianobencilo
- Esquema 7.6** Estructura del Ácido S-(Tiobenzoil)tioglicólico
- Esquema 8.1** Estructura del Ditiobenzoato de Cumilo
- Esquema 8.2** Estructura del Ácido S-(Tiobenzoil)tioglicólico (RAFT A)
- Esquema 8.3** Estructura del N,N-Dimetil ditiocarbamato de bencilo (RAFT D)
- Esquema 8.4** Estructura del Ditiobenzoato de metilnaftaleno (RAFT B)
- Esquema 8.5** Estructura del 4-Metil-ditiobenzoato de alilo (RAFT C)

## Figuras

- Figura 3.1** Diagrama de fases del Dióxido de Carbono.
- Figura 5.1(a)** Efecto de la relación molar agenteRAFT/iniciador, en la polimerización vía RAFT de MMA en scCO<sub>2</sub> sobre la conversión de monómero en función del tiempo.
- Figura 5.1(b)** Efecto de la relación molar agenteRAFT/iniciador, en la polimerización vía RAFT de MMA en scCO<sub>2</sub> sobre el peso molecular promedio en número en función de la conversión de monómero.
- Figura 5.1(c)** Efecto de la relación molar agenteRAFT/iniciador, en la polimerización vía RAFT de MMA en scCO<sub>2</sub> sobre la polidispersidad en función de la conversión de monómero.
- Figura 5.2(a)** Efecto de la presión de operación del sistema de polimerización vía RAFT de MMA en scCO<sub>2</sub> sobre la conversión del monómero en función del tiempo.
- Figura 5.2(b)** Efecto de la presión de operación del sistema de polimerización vía RAFT de MMA en scCO<sub>2</sub> sobre el peso molecular promedio en número en función de la conversión de monómero.
- Figura 5.2(c)** Efecto de la presión de operación del sistema de polimerización vía RAFT de MMA en scCO<sub>2</sub> sobre la polidispersidad en función de la conversión de monómero.
- Figura 5.3(a)** Efecto de la temperatura de operación del sistema de polimerización vía RAFT de MMA en scCO<sub>2</sub> sobre la conversión del monómero en función del tiempo.
- Figura 5.3(b)** Efecto de la temperatura de operación del sistema de polimerización vía RAFT de MMA en scCO<sub>2</sub> sobre el peso molecular promedio en número en función de la conversión de monómero.
- Figura 5.3(c)** Efecto de la temperatura de operación del sistema de polimerización vía RAFT de MMA en scCO<sub>2</sub> sobre la polidispersidad en función de la conversión de monómero.

- Figura 5.4(a)** Efecto de la constante de transferencia de masa  $k_{transfer}$  del modelo para polimerización vía RAFT de MMA en  $scCO_2$  sobre la conversión del monómero en función del tiempo.
- Figura 5.4(b)** Efecto de la constante de transferencia de masa  $k_{transfer}$  del modelo para polimerización vía RAFT de MMA en  $scCO_2$  sobre el peso molecular promedio en número en función de la conversión de monómero.
- Figura 5.4(c)** Efecto de la constante de transferencia de masa  $k_{transfer}$  del modelo para polimerización vía RAFT de MMA en  $scCO_2$  sobre la polidispersidad en función de la conversión de monómero.
- Figura 7.1** Comparación del efecto de dos tensoactivos, Krytox® 257 FSL y (P(S-b-DMS)) sobre la conversión de MMA en dispersión en  $scCO_2$
- Figura 7.2** Efecto de la concentración inicial del Krytox® 257 FSL sobre la conversión de MMA en sistemas RAFT en dispersión en  $scCO_2$
- Figura 7.3** Cromatogramas correspondientes al estudio de concentración inicial del tensoactivo.
- Figura 7.4** Cinética de polimerización controlada por RAFT de MMA usando RAFT A como controlador y Krytox® 257 FSL como tensoactivo.
- Figura 7.5** Evolución de  $M_n$  contra conversión en polimerización RAFT de MMA usando RAFT A como controlador y Krytox como tensoactivo.
- Figura 7.6** Efecto de la presión de operación del sistema de polimerización vía RAFT de MMA en  $scCO_2$  sobre la conversión del monómero en función del tiempo.
- Figura 7.7** Efecto de la presión de operación del sistema sobre la evolución de pesos moleculares del polímero obtenido.
- Figura 7.8** Efecto de la temperatura de operación del sistema sobre la conversión de monómero.
- Figura 7.9** Efecto de la temperatura de operación del sistema sobre la evolución de pesos moleculares del polímero obtenido.
- Figura 8.1** Comparación entre la conversión de monómero obtenida en sistemas de polimerización de estireno controlados con CDB, RAFT A y RAFTD

- Figura 8.2** Comparación entre los valores de Peso Molecular y Polidispersidad obtenidos en sistemas de polimerización de Estireno controlados con CDB, RAFT A y RAFT D
- Figura 8.3** Efecto de la concentración inicial del P(S-b-DMS) sobre la conversión de estireno.
- Figura 8.4** Cinética de polimerización para sistemas controlados con distintos controladores RAFT
- Figura 8.5** Evolución de  $M_n$  contra conversión en sistemas controlados por diferentes controladores RAFT.
- Figura 8.6** Cromatogramas correspondientes a la polimerización controlada con el distintos agentes RAFT, a distintos tiempos de reacción: (a) RAFT A, (b) RAFT B y (c) RAFT C
- Figura 8.7** Valores de polidispersidad obtenidos en sistemas controlados por distintos controladores RAFT.
- Figura 8.8** Efecto del cociente Controlador/iniciador en la rapidez de polimerización.
- Figura 8.9** Efecto del cociente Controlador/Iniciador sobre la evolución de  $M_n$
- Figura 8.10** Efecto del cociente Controlador/Iniciador sobre la polidispersidad del polímero obtenido.

## Tablas

- Tabla 1.1** Diferencias entre los principales sistemas heterogéneos de polimerización.
- Tabla 2.1** Comparación entre ATRP, NMRP y RAFT
- Tabla 3.1** Comparación de las magnitudes características de las propiedades físico-químicas entre distintos tipos de fluidos.
- Tabla 3.2** Propiedades físicas de los fluidos en estado supercrítico más comunes.
- Tabla 3.3** Solubilidad de distintas especies orgánicas en scCO<sub>2</sub>.
- Tabla 4.1** CRP utilizando controladores RAFT en Emulsión, Mini emulsión y Suspensión.
- Tabla 4.2** Patentes relacionadas con Polimerización en scCO<sub>2</sub>.
- Tabla 4.3** Polimerizaciones en scCO<sub>2</sub> en Emulsión, Solución y Dispersión.
- Tabla 4.4** Polimerización Radicálica Controlada en ®
- Tabla 5.1** Mecanismo de reacción RAFT en scCO<sub>2</sub> implementado en Predici®.
- Tabla 5.2** Implementación en Predici® del modelo de partición de componentes.
- Tabla 5.3** Concentraciones iniciales y condiciones de operación del sistema de polimerización RAFT de MMA en scCO<sub>2</sub>.
- Tabla 5.4** Valores de las constantes cinéticas y otros parámetros incluidos en el modelo.
- Tabla 6.1** Columnas usadas en la caracterización del polímero mediante cromatografía por permeación en gel (GPC).
- Tabla 6.2** Peso molecular promedio en número de los estándares de poliestireno usados para construir la curva de calibración.
- Tabla 7.1** Concentración de los reactivos usados en el estudio de concentración inicial del Krytox® 257 FSL en el sistema de polimerización vía RAFT de MMA en scCO<sub>2</sub>.
- Tabla 7.2** Conversión, peso molecular promedio en número y polidispersidad obtenidos en cada experimento dentro del estudio de la concentración inicial del tensoactivo, Krytox® 257 FSL, en el sistema de polimerización vía RAFT de MMA en scCO<sub>2</sub>.

- Tabla 7.3** Valores de conversión de monómero, peso molecular y polidispersidad obtenidos en cada experimento dentro del estudio cinético realizado.
- Tabla 7.4** Concentración de los reactivos usados en el estudio de variación de la presión de operación.
- Tabla 7.5** Valores de conversión de monómero, Peso Molecular y polidispersidad obtenidos en cada experimento dentro del estudio de variación de la presión de operación.
- Tabla 7.6** Valores de conversión de monómero, Peso Molecular y polidispersidad obtenidos en cada experimento dentro del estudio de variación de la temperatura de operación.
- Tabla 8.1** Concentración de los reactivos
- Tabla 8.2** Conversión, Peso Molecular y polidispersidad obtenida en cada experimento dentro del estudio de la concentración inicial del tensoactivo.
- Tabla 8.3** Resultados obtenidos a ocho horas de reacción para distintos sistemas, no controlado y en presencia controladores RAFT B y RAFT C a 8 h de reacción.

## Símbolos

[ ]	Describe concentración molar, mol L <sup>-1</sup>
AB	Agente RAFT
CO <sub>2</sub>	Disolvente
I	Iniciador en la fase dispersa
I <sup>•</sup>	Radical iniciador en la fase dispersa
I <sub>c</sub>	Iniciador en la fase continua
I <sub>c</sub> <sup>•</sup>	Radical Iniciador en la fase continua
k <sub>a</sub>	Constante cinética para el paso de adición dentro de la reacción de equilibrio de cadena, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>-a</sub>	Constante cinética para el paso de fragmentación reversible de en la reacción de equilibrio de cadena, s <sup>-1</sup>
k <sub>add</sub>	Constante cinética del paso de adición de la transferencia reversible de cadena al agente RAFT, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>-add</sub>	Constante cinética del paso de fragmentación reversible dentro de la transferencia reversible de cadena al agente RAFT, s <sup>-1</sup>
k <sub>b</sub>	Constante cinética del paso de fragmentación reversible de la reacción de equilibrio, s <sup>-1</sup>
k <sub>.b</sub>	Constante cinética del paso de adición reversible de la reacción de equilibrio, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>bd</sub>	Constante cinética para el el paso de fragmentación de la transferencia reversible de cadena al agente RAFT, s <sup>-1</sup>
k <sub>.bd</sub>	Constante cinética para el paso de adición reversible de la transferencia reversible de cadena al agente, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>d</sub>	Constante cinética para la descomposición del iniciador en la fase dispersa, s <sup>-1</sup>
k <sub>dc</sub>	Constante cinética para la descomposición del iniciador en la fase continua, s <sup>-1</sup>
k <sub>di</sub>	Constante cinética para la disociación del iniciador, s <sup>-1</sup>
k <sub>fm</sub>	Constante cinética para la transferencia de cadena al monómero, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>i</sub>	Constante cinética para el paso de primera propagación en la fase dispersa, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>

$k_{ic}$	Constante cinética para el paso de primera propagación en la fase continua, $L mol^{-1}s^{-1}$
$k_p$	Constante cinética de propagación en la fase dispersa, $L mol^{-1}s^{-1}$
$k_{pc}$	Constante cinética de propagación en la fase continua $L mol^{-1}s^{-1}$
$k_{pe}$	Constante de transferencia de las especies de bajo peso molecular
$k_{tc}$	Constante cinética de terminación por combinación, $L mol^{-1}s^{-1}$
$k_{td}$	Constante cinética de terminación por desproporción, $L mol^{-1}s^{-1}$
$k_{transfer}$	Constante de transferencia de fase de las cadenas poliméricas desde la fase continua hacia la fase dispersa (también nombrado “transfer”)
$k_{tt}$	Constante cinética de la terminación del aducto, $L mol^{-1}s^{-1}$
M	Monómero en la fase dispersa
$M^{\bullet}$	Radical monomérico libre en la fase dispersa
$M_c$	Monómero en la fase continua
$M_c^{\bullet}$	Radical monomérico libre en la fase dispersa
$P_s$	Molécula de polímero muerto de tamaño s producto de la terminación por desproporción o combinación
Q	Aducto de dos brazos (macrorradical RAFT)
$RA_s$	Polímero durmiente de tamaño s
$R^{\bullet}AB_s$	Aducto de un brazo de tamaño s
$R^{\bullet}_{cs}$	Radical polimérico de tamaño s en la fase continua
$RD_r$	Molécula de polímero muerto de tamaño r producto de la terminación por desproporción
$RD_rR$	Molécula de polímero muerto de tamaño r producto de la terminación por combinación
$R^{\bullet}_{in}$	Radical libre primario proveniente de la disociación del iniciador
$R^{\bullet}_s$	Radical polimérico de tamaño s en la fase dispersa
$RM^{\bullet}_r$	Radical Polimérico de tamaño r
$RM_rA$	Polímero durmiente de tamaño r
$RM_rA^{\bullet}B$	Aducto de un brazo de tamaño r
$RM_rA^{\bullet}RM_s$	Aducto de dos brazos (macro radical RAFT) de tamaño r o s
$RM_pRM_qRM_r$	Polímero muerto de tres brazos
S	Aducto de dos brazos (macro radical RAFT)

## Letras Griegas

$\zeta_{AB}$	Coeficiente de partición del Agente RAFT
$\zeta_{CO2}$	Coeficiente de partición del disolvente
$\zeta_I$	Coeficiente de partición del iniciador
$\zeta_M$	Coeficiente de partición del monómero

## **Preámbulo**

### **OBJETIVOS**

1. Modelar el proceso de polimerización por transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT) para sistemas en fase homogénea y heterogénea, dichos modelos serán la base para el desarrollo del modelo del sistema de polimerización por RAFT en dispersión en CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas.
2. Diseñar y mejorar las formulaciones y condiciones de operación, presión y temperatura, para la síntesis de polímeros vía RAFT con ayuda de programas de simulación propios (del grupo de trabajo del Dr. Eduardo Vivaldo Lima) y modelos implementados dentro del paquete de simulación Predici<sup>®</sup> para el caso de sistemas de polimerización controlados vía agentes RAFT en CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas.
3. Evaluar experimentalmente controladores disponibles a nivel comercial, ácido S-(Tiobenzoil)tioglicólico y N,N-Dimetil ditiocarbamato de bencilo, o sintetizados por distintos grupos de investigación (Dr. Ramiro Guerrero del CIQA en Saltillo Coahuila) ditiobenzoato de metilnaftaleno y 4-Metil-ditiobenzoato de alilo, en sistemas de polimerización en CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas.
4. Caracterizar los polímeros obtenidos, en cuanto a distribución de pesos moleculares, mediante cromatografía por exclusión de tamaños o de permeación en gel (SEC o GPC).

### **HIPÓTESIS DE TRABAJO**

Es posible sintetizar, vía controladores RAFT, polímeros en sistemas en CO<sub>2</sub> supercrítico, con altos valores de conversión y bajas polidispersidades, evitando la inestabilidad de los mismos. Para conseguir lo anterior es fundamental evaluar distintos controladores para identificar los más adecuados para este tipo de sistemas, controladores con grupos compatibles con la fase continua.

La efectividad de un controlador en CRP depende del equilibrio entre activación y desactivación de radicales. Ese equilibrio puede depender de las condiciones de reacción, temperatura y concentraciones de las especies presentes en el sistema y de las condiciones de operación por lo que en principio es posible mejorar el rendimiento de un controlador dado. En este proyecto se usarán los programas de simulación desarrollados para recomendar condiciones de reacción en casos de homopolimerización en CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas, punto crítico del CO<sub>2</sub>:  $T_c = 304.13 \text{ K}$  y  $P_c = 73.773 \text{ bar}$ . El uso de los programas de simulación hará más eficiente las etapas experimentales.

### ANTECEDENTES

#### 1.1 HISTORIA DE LOS POLÍMEROS

La palabra polímero se deriva de las palabras griegas *polys*= mucho, *meros*= parte. Por lo tanto, un polímero está formado por muchas partes o unidades repetidas, llamados monómeros. En el diccionario encontramos:

" **polímero**. 1. *Quím.* Sustancia natural o sintética construida por moléculas de elevado peso molecular resultantes de la unión de moléculas sencillas (monómeros). El número de moléculas de monómero ha de ser suficiente para que las propiedades no varíen sustancialmente por la adición o eliminación de algunas de ellas... "[1]

Los polímeros pueden clasificarse en dos grandes grupos, los naturales o biopolímeros y los sintéticos. Los primeros son tan antiguos como la vida misma, por ejemplo el ADN, la madera y las pieles. Por otro lado, la clasificación de los polímeros sintéticos, en general: plásticos, fibras y elastómeros, se determina principalmente por las fuerzas intermoleculares e intramoleculares y por los grupos funcionales presentes. [2]

En el siglo XIX se llevaron a cabo importantes avances tecnológicos relacionados con los polímeros. Si bien no se tenía clara la estructura de los mismos, se inició el uso comercial de varios polímeros modificados mediante algún proceso. Por ejemplo, en 1839 Charles Goodyear vulcanizó el caucho; en 1846 Schönbein nitró la celulosa; en 1889 Reichenbach obtuvo películas fotográficas de nitrato de celulosa y en la última década de ese siglo Despeisses, Cross, Bevan y Beadle desarrollaron y modificaron fibras de rayón. En la primera década del siglo XX se comercializó por primera vez un polímero sintético, resinas de fenol-formaldehído (baquelita) obtenidas por Baekeland y las películas fotográficas de acetato de celulosa. En la década de 1920 se desarrollaron láminas de celulosa regenerada y recubrimientos de cloruro de polivinilo para paredes. En la década de 1930 químicos ingleses descubrieron que el gas etileno polimerizaba a altas temperaturas y altas presiones formando

un polímero al que llamaron polietileno (PE), al reemplazar en el etileno un átomo de hidrógeno por uno de cloro se produjo el cloruro de polivinilo (PVC); en Alemania, fue sintetizado por primera vez el poliestireno (PS), también en esa década es sintetizada, por el químico Wallace Carothers, la primera fibra artificial, el nylon. [2]

Durante la Segunda Guerra Mundial la industria de los plásticos demostró ser de gran utilidad para en algunos casos suplir productos que derivaban de las entonces escasas materias primas. Por ejemplo, en Alemania se desarrolló el primer hule sintético; por su parte Estados Unidos intensificó el desarrollo y la producción de plásticos. El nylon se convirtió en una de las fuentes principales de fibras textiles, mientras que los poliésteres se utilizaron en la fabricación de blindajes y otros materiales bélicos. Durante los años de la posguerra los descubrimientos y desarrollos de la industria de los plásticos siguieron a la alza; se desarrollaron los policarbonatos, los acetatos y las poliamidas.

## **1.2 POLIMERIZACION ANIÓNICA Y CATIONICA**

El descubrimiento de la polimerización aniónica viviente tuvo tremendo impacto en la ciencia de polímeros. El trabajo realizado en 1956 por Szwarc[3,4] fue el primer paso para la producción de polímeros con estructuras definidas y pesos moleculares precisos. [5-13]. El descubrimiento de Szwarc se basa en la eliminación de las reacciones de transferencia y terminación de las cadenas propagantes en el sistema de polimerización. Esto se logró al desarrollar técnicas de síntesis que incluyen el alto vacío para minimizar las trazas de humedad y aire (< 1 ppm) en el sistema. La polimerización aniónica fue el único proceso viviente para la síntesis de polímeros hasta que en 1974 se introdujo la polimerización cationica por apertura de anillo, “cationic ring-opening polymerization (CROP)” [17-20]. Los primeros reportes de esta técnica describían la polimerización de tetrahidrofurano, sin embargo la técnica fue aplicada rápidamente a una gran variedad de monómeros heterocíclicos.

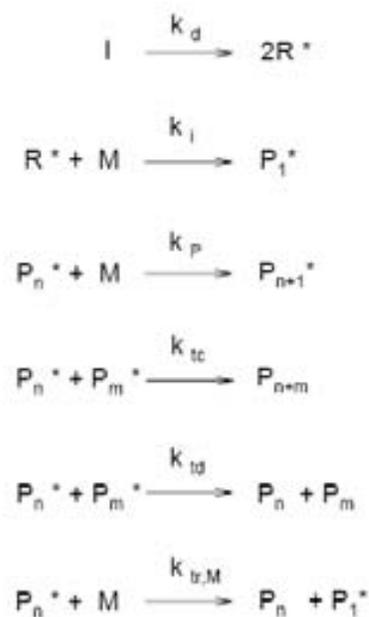
La polimerización viviente, ya sea aniónica o cationica, brinda un control perfecto sobre el peso molecular del polímero debido a que los grupos terminales de las cadenas poseen cargas eléctricas similares, lo que provoca que exista repulsión entre ellas y que las reacciones de terminación entre cadenas no se ven favorecidas. Sin embargo, entre las desventajas de estas técnicas destacan el hecho de que el ión carbonio propagante es extremadamente reactivo ante

las trazas de oxígeno, agua o dióxido de carbono. Debido a esto, el sistema debe estar libre de estas impurezas, lo cual resulta muy costoso y por ende, estas técnicas son poco atractivas a nivel comercial [21].

### **1.3 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES**

La polimerización por radicales libres, “free radical polymerization (FRP)”, se ha convertido en la más utilizada a nivel industrial. Más del 70 % de los polímeros vinílicos y alrededor del 50% de todos los plásticos son sintetizados por esta vía [22]. La versatilidad de esta técnica, a diferencia de las polimerizaciones vivientes aniónica y catiónica, consiste en que presenta tolerancia ante la presencia de todo tipo de impurezas, principalmente trazas de oxígeno y agua, además puede ser aplicable a una gran cantidad de monómeros.

El mecanismo de la FRP se muestra en el Esquema 1.1. Se utiliza un iniciador, el cual se disocia y genera dos radicales libres los cuales inician las cadenas poliméricas al reaccionar con una molécula de monómero y formar el radical monomérico. El paso de propagación implica el crecimiento de la cadena activa mediante la adición secuencial de monómeros, lo cual ocurre hasta que se presenta algún proceso de terminación. Cuando dos cadenas radicáticas propagantes reaccionan entre sí forman una sola cadena muerta; este mecanismo es llamado terminación por combinación. Otro mecanismo de terminación es por desproporción, el cual consiste en que al reaccionar dos cadenas radicáticas propagantes se forman dos cadenas muertas, una con el extremo de cadena saturado y la otra con el extremo de cadena insaturado. Otro mecanismo de terminación es por transferencia de un radical propagante a una molécula de disolvente, iniciador, monómero, agente de transferencia e inclusive al polímero. En esta reacción el sitio activo en el extremo de la cadena es transferido a la molécula, con lo cual si bien se obtiene una cadena muerta, también se genera otro radical libre.



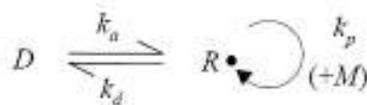
*Esquema 1.1 Mecanismo de la Polimerización por Radicales Libres*

En general, en la FRP las cadenas crecen en un tiempo muy limitado, por lo que no es posible modificar las condiciones de operación del sistema. Además, las cadenas no crecen simultáneamente ya que la iniciación se presenta durante toda la polimerización. Todo esto tiene como resultado un escaso control del peso molecular del polímero y la microestructura del mismo.

#### **1.4 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA**

En la polimerización radicalica controlada (CRP) las cadenas radicalicas propagantes crecen ante la ausencia o reducción de las reacciones de terminación y transferencia lo cual permite obtener polimeros con distribución de pesos moleculares, molecular weight distribution (MWD) estrechas, lo cual se cuantifica mediante el índice de polidispersidad (PDI) que es la relación del peso molecular promedio en peso entre el peso molecular promedio en masa (Mw/Mn), en el caso de la CRP : (1 < PDI <1.2). Podemos resumir que el concepto de la CRP se basa en disminuir la presencia de reacciones de terminación mediante la disminución de la concentración de radicales mediante un proceso de activación/desactivación. En el Esquema 1.2 se muestra el mecanismo general de la CRP, en el cual las cadenas propagantes (R•) pueden seguir creciendo mediante la adición de monómero (M), y también pueden ser desactivadas, formando cadenas durmientes. (D). Actualmente los tres métodos más exitosos

de polimerización radicalica controlada y con un futuro comercial son NMRP, ATRP y RAFT[21].



*Esquema 1.2 Mecanismo general de la Polimerización Radicalica Controlada*

### **1.5 COMPARACIÓN ENTRE FRP Y CRP**

Tanto la polimerización por radicales libres, FRP, como la polimerización radicalica controlada, CRP, tienen el mismo mecanismo básico de reacción y pueden aplicarse a un intervalo similar de monómeros; sin embargo, es importante establecer las siguientes diferencias: [21]

-El tiempo de vida de las cadenas propagantes en FRP es aproximadamente de 1s, mientras que en CRP es de 1h, debido a la participación de especies durmientes y los procesos intermitentes de activación reversible.

-En la FRP la iniciación es lenta y frecuentemente no se consumen todos los radicales libres primarios generados, mientras que en la mayoría de los sistemas de CRP la iniciación es muy rápida y las cadenas pueden alcanzar un grado similar de crecimiento, lo cual favorece el control de la estructura del polímero.

-En los sistemas de FRP prácticamente todas las cadenas sufren terminación generando cadenas muertas, mientras que en la CRP la proporción de cadenas muertas es < 10 %.

-Generalmente los procesos en CRP son más lentos que aquellos llevados a cabo en FRP, sin embargo, el grado de polimerización es comparable entre ambas técnicas cuando el peso molecular buscado en CRP es bajo.

-En la FRP se alcanza una concentración estable de radicales libres debido a que los grados de iniciación y terminación de la polimerización son similares. En los sistemas CRP la concentración estable de radicales se alcanza mediante el balance de los coeficientes de activación y desactivación de las cadenas durmientes.

-Mientras que en los sistemas FRP la terminación ocurre generalmente entre cadenas de alto grado de polimerización y se generan nuevas cadenas constantemente, en la CRP todas las cadenas son cortas en las primeras etapas de la polimerización y progresivamente van creciendo.

## **1.6 SISTEMAS HETEROGÉNEOS**

Los sistemas heterogéneos, también llamados en fase dispersa, son sistemas de polimerización en los cuales se presentan al menos dos fases. Existen importantes razones a nivel comercial para tratar de implementar el mayor número de procesos en este tipo de sistemas. Las ventajas presentadas en el manejo y control del disolvente y la mejor transferencia del calor generado en la reacción son las principales. En el caso de la Polimerización Radicálica Controlada en fase dispersa, la investigación de sistemas heterogéneos ha sido tema de profundo interés en los últimos años. Si bien la polimerización en solución acuosa es de considerable interés, el número de monómeros solubles en agua limita su aplicación. Por otro lado, los procesos de polimerización en sistemas heterogéneos son aplicables a un número mucho mayor de monómeros [23].

Actualmente la polimerización por radicales libres en sistemas heterogéneos es uno de los procesos industriales más importantes en la producción de polímeros sintéticos. Pueden utilizarse varios tipos de sistemas. En general difieren unos de otros en el estado inicial del sistema, en el mecanismo de formación de partícula, en el tamaño del producto obtenido y en la cinética de polimerización. A continuación se presenta una breve descripción de algunos sistemas de polimerización heterogéneos.

*Precipitación.* En este tipo de polimerización el monómero es soluble en la fase continua y el monómero no hincha o satura las cadenas de polímero, se presenta la formación de látex y la polimerización se lleva a cabo en la interfase partícula-agua. Este tipo de sistemas pueden ser analizados de manera similar a los sistemas de polimerización en emulsión.

*Suspensión.* El sistema inicial contempla la presencia de agua, monómero, surfactante y un iniciador soluble en la fase orgánica. Los ingredientes son similares a los presentes en una polimerización en emulsión; sin embargo, la polimerización se lleva a cabo en las grandes gotas de monómero presentes en el sistema, y es en estas gotas donde se forman las partículas. Cuando el polímero es soluble en el monómero, se le conoce como polimerización de perlas, como en el caso del poliestireno cristal y el poliestireno expandible.

*Emulsión Inversa.* La polimerización comienza con una fase orgánica continua, surfactante, iniciador soluble en la fase orgánica, y un monómero soluble en agua. Las gotas están formadas por agua y monómero y la polimerización se lleva a cabo en las gotas preexistentes.

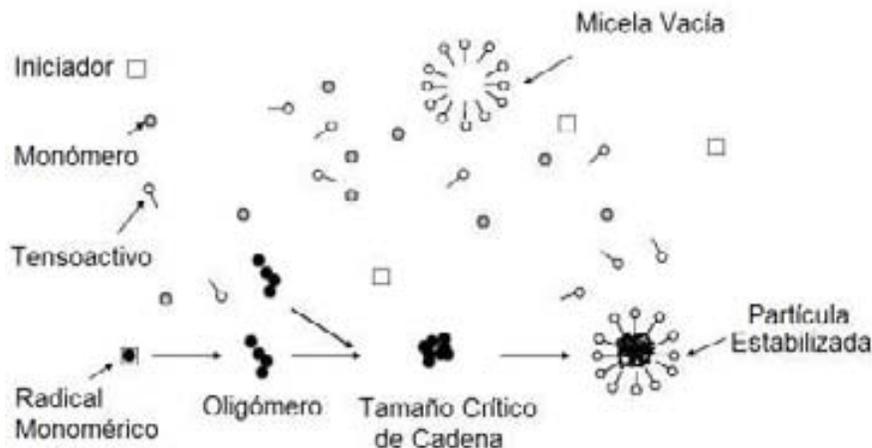
*Emulsión.* Una polimerización en emulsión comienza con agua, monómero, surfactante y un iniciador soluble en agua; el monómero se encuentra en grandes gotas y en las micelas. La polimerización se lleva a cabo mediante la formación de una nueva fase orgánica, en la cual encontramos monómero y polímero estabilizado por el surfactante. El lugar en el cual se lleva a cabo la polimerización es la nueva fase orgánica (partículas) y no las gotas iniciales (monómero) presentes en la emulsión.

*Mini emulsión.* Como su nombre lo indica este tipo de polimerización es un paso intermedio entre las polimerizaciones en emulsión y en micro emulsión. Se necesita agua, monómero, surfactante y un co-surfactante. Este último debe ser seleccionado de tal modo que las gotas de emulsión que se forman al inicio de la polimerización son muy pequeñas, pero no estables desde el punto de vista termodinámico. Si las condiciones son seleccionadas cuidadosamente, toda la formación de partículas se lleva a cabo debido a la entrada de radicales en las gotas pre-existentes de mini emulsión las cuales son el centro de la polimerización.

*Micro emulsión.* Es necesaria la presencia de agua como disolvente, monómero, surfactante y, generalmente, un co-monómero, al sistema se agrega un iniciador soluble en agua. Se produce una micro emulsión estable al tener presentes gotas extremadamente pequeñas, más grandes que las micelas pero mucho menores que las gotas comunes de monómero. Se agrega un iniciador soluble en agua y el polímero se forma dentro de las gotas de la micro emulsión; el lugar en el cual se lleva a cabo la polimerización son las gotas. Las partículas que se obtienen como resultado en este tipo de polimerización son muy pequeñas y contienen pocas cadenas de polímero, esto último es una de las diferencias respecto a la polimerización en emulsión, en la cual las partículas obtenidas contienen un gran número de cadenas.

*Dispersión.* En el inicio de la polimerización es necesaria la presencia de monómero, iniciador y disolvente en el cual el polímero formado sea insoluble, además, un tensoactivo polimérico que dé estabilidad a las partículas formadas. La fase continua es el disolvente, en la cual es soluble el monómero pero insoluble el polímero. El polímero es formado en la fase continua y se precipita en una nueva fase de partícula, la cual es estabilizada por el tensoactivo, dentro de la cual continúa la polimerización. Se forman pequeñas partículas por agregación de cadenas poliméricas en crecimiento que se precipitan de la fase continua al exceder una longitud crítica de cadena. La coalescencia de estos precursores de partícula

consigo mismos y con sus agregados tiene como resultado la formación de partículas coloidales estables; esto sucede cuando una cantidad suficiente de estabilizador cubre la superficie de las partículas.



Esquema 1.3 Mecanismo de la Polimerización en Dispersión

Las principales características de los sistemas comentados en esta sección, así como las diferencias entre ellos pueden ser apreciadas en la *Tabla 1.1*.

Tabla 1.1 Diferencias entre los principales sistemas heterogéneos de polimerización [23]

<i>Sistema</i>	<i>Radio de Partícula</i>	<i>Tamaño de gota</i>	<i>Iniciador</i>	<i>Fase Continua</i>	<i>Partículas</i>
Precipitación	50-300 nm	Monómero usualmente soluble en agua	Soluble en agua	Agua	Ausentes al inicio, el monómero no satura las partículas formadas
Suspensión	$\geq 1 \mu m$	$\approx 1-10 \mu m$	Soluble en fase orgánica	Agua	Monómero y polímero formados en las gotas preformadas

<i>Sistema</i>	<i>Radio de Partícula</i>	<i>Tamaño de gota</i>	<i>Iniciador</i>	<i>Fase Continua</i>	<i>Partículas</i>
Emulsión Inversa	$10^2-10^3 \text{ nm}$	$\approx 1-10 \mu\text{m}$	Soluble en agua o fase orgánica	Compuestos orgánicos	Monómero, agua y polímero formado
Emulsión	$50-300 \text{ nm}$	$\approx 1-10 \mu\text{m}$	Soluble en agua	Agua	Ausentes al inicio, se forman partículas de polímero saturadas con monómero
Mini emulsión	$30-100 \text{ nm}$	$\approx 30 \text{ nm}$	Soluble en Agua	Agua	Monómero, co-surfactante y polímero formado
Micro emulsión	$10-30 \text{ nm}$	$\approx 10 \text{ nm}$	Soluble en Agua	Agua	Monómero, co-surfactante y polímero formado
Dispersión	$\geq 1 \mu\text{m}$	Monómero soluble en la fase continua	Soluble en fase orgánica	Orgánica (disolvente que no afecta al polímero formado)	Ausentes al inicio. El monómero satura las partículas poliméricas formadas

## **REFERENCIAS**

- [1] Diccionario Esencial de las Ciencias de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales Editorial Espasa, 2001
- [2] R. B. Seymour, C. E. Carraher, *Introducción a la Química de los Polímeros*, Ed. Reverté 1998.
- [3] Szwarc M. “Living” polymers. *Nature* 1956; 176:1168–9.
- [4] ‘Szwarc M, Levy M, Milkovich R. *J Am Chem Soc* 1956;78:2656–7.
- [5] Szwarc M. Carbanions, living polymers and electron transfer processes. New York: Interscience Publishers;1968.
- [6] Webster OW. *Science* 1991;251:887.
- [7] Kennedy JP, Ivan B. Designed polymers by carbocationic macromolecular engineering. Theory and practice. Munich: Hanser; 1992.
- [8] Matyjaszewski K. Cationic polymerizations: mechanisms, synthesis and applications. New York: Marcel Dekker; 1996.
- [9] Hsieh HL, Quirk RP. Anionic polymerization, principles and practical applications. New York: Marcel Dekker Inc.; 1996 744pp.
- [10] Matyjaszewski K. *Prog. Polym. Sci* 2005; 30 : 858–75.
- [11] Leibler L. *Prog Polym Sci* 2005; 30 : 898–914.
- [12] Frechet JMJ. *Prog Polym Sci* 2005;30:844–57.
- [13] Matyjaszewski K, Gnanou Y, Leibler L, editors. *Macromolecular engineering. Precise synthesis, materials properties, applications*. Weinheim: Wiley-VCH; 2007.
- [14] Szwarc M. Ions and ion pairs in organic reactions. New York: Wiley; 1972.
- [15] Holden G, Kricheldorf HR, Quirk RP, editors. *Thermoplastic elastomers*, 3rd ed. Munich: Hanser; 2004.
- [16] Litvinenko G, Mueller AHE. *Macromolecules* 1997;30:1253.
- [17] Matyjaszewski K, Kubisa P, Penczek S. *J Polym Sci Polym Chem Ed* 1974;12:1333–6.
- [18] Matyjaszewski K, Penczek S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1974;12:1905–12.
- [19] Matyjaszewski K, Kubisa P, Penczek S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1975;13:763–84.
- [20] Penczek S, Matyjaszewski K. *J Polym Sci Polym Symp* 1976;56:255–69.
- [21] Wade A. Braunecker, Krzysztof Matyjaszewski. *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 93–146
- [22] Otsu T. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2000, 38, 2121
- [23] Gilbert, R. G., *Emulsion Polymerization*, Academic Press. 1995

**POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA**  
**(CRP)**

**2.1 PRINCIPALES TÉCNICAS DE CRP**

Actualmente los tres métodos más exitosos de polimerización radicalica controlada, CRP, en los cuales se centran la investigación y los esfuerzos por su aplicación comercial son la Polimerización Radicalica por Transferencia de Átomo, ATRP, la Polimerización Radicalica Mediada por Nitróxidos, NMRP, y la Polimerización por Transferencia de Adición-Fragmentación Reversible de Cadena, RAFT [1,2]. Cada uno de estos métodos presenta ventajas y limitaciones. Para analizar esto tendremos que tomar como parámetros cuatro aspectos: el intervalo de monómeros a los que puede aplicarse cada técnica, las condiciones típicas de reacción (temperatura, tiempo, sensibilidad a impurezas, etc.), la naturaleza de transferencia de los grupos o átomos terminales y los aditivos necesarios, por ejemplo, los catalizadores. Tabla 2.1.

*Tabla 2.1 Comparación entre ATRP, NMRP y RAFT [3]*

	<b><i>ATRP</i></b>	<b><i>NMRP</i></b>	<b><i>RAFT</i></b>
<b><i>Monómero</i></b>	-prácticamente todos los monómeros con dobles enlaces activados -NO acetatos de vinilo	-estirenos (TEMPO) -acrilatos y acrilamidas usando nuevos nitróxidos -NO metacrilatos	-prácticamente todos los monómeros
<b><i>Condiciones</i></b>	-amplio intervalo de temperaturas, -30 a 150°C -tolerancia al O <sub>2</sub>	-temperaturas elevadas (>120° TEMPO) -sensibilidad al O <sub>2</sub>	-elevadas temperaturas para monómeros poco reactivos -sensibilidad al O <sub>2</sub>
<b><i>Grupos Terminales</i></b>	-alquilo (pseudo haluros)	-alcoxiaminas- necesitan química por radicales para transformaciones, inestables térmicamente	-ditioésteres, metacrilatos -térmicamente estables -color/olor

	<i>ATRP</i>	<i>NMRP</i>	<i>RAFT</i>
<i>Aditivos</i>	-los catalizadores (metales de transición) deben ser retirados o reciclados	-ninguno- NMP puede acelerarse con compuestos acilo	-iniciador radical convencional -puede disminuir la funcionalidad -puede producir demasiadas nuevas cadenas.

Es importante mencionar que en los tres métodos de CRP analizados se aprecian las características de los procesos convencionales por radicales libres. La principal diferencia es el hecho de que, mediante una iniciación rápida y extendiendo el tiempo de crecimiento de las cadenas de polímero de un segundo a horas, es posible llevar a cabo manipulaciones sintéticas e ingeniería macromolecular. Es posible controlar la topología de las cadenas, funcionalidades y composición en una manera similar a la presente en polimerizaciones iónicas vivientes.

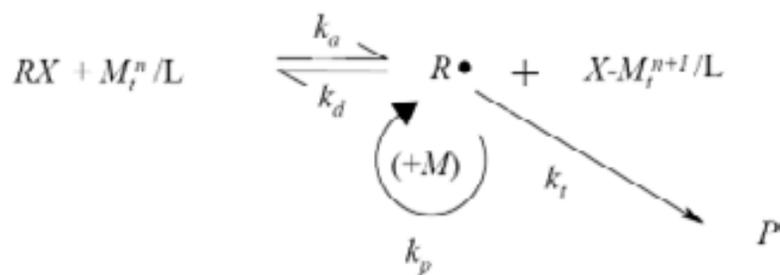
Debemos mencionar que la proporción de cadenas terminadas y la pérdida de funcionalidades se incrementan con la longitud de cadena y la concentración de radicales libres en crecimiento. Por esto, para hacer crecer las cadenas, especialmente utilizando monómeros que propagan en forma relativamente lenta como los de los tipos estirénico y metacrílico, se requieren largos tiempos de reacción. Aunque la terminación bimolecular puede ser minimizada, y otras reacciones que rompen cadenas se hacen más importantes.

## **2.2 ATRP**

Por medio de esta técnica de CRP es posible sintetizar polímeros con peso molecular controlado y distribuciones de peso molecular estrechas. Una ventaja de la CRP vía ATRP es que puede llevarse a cabo con una gran variedad de monómeros, en un amplio intervalo de temperaturas y no es demasiado sensible ante la presencia de oxígeno y otros inhibidores[4-9]. En gran medida debido a lo anterior es que se han publicado cientos de artículos científicos, libros y capítulos de los mismos de esta técnica desde el año en el cual se reporta, por separado, el descubrimiento de la misma por dos grupos distintos de investigación, el grupo de Matyjaszewski[10] y el grupo de Sawamoto[11].

El mecanismo de la CRP vía ATRP puede resumirse como se indica en el Esquema 2.1. Los iniciadores utilizados son generalmente haluros de alquilo con grupos funcionales arilo, carbonilo o simplemente grupos alquilo. El enlace entre el carbón y el haluro debe ser débil, de tal modo que el átomo de halógeno puede ser transferido fácilmente entre la especie durmiente y el catalizador. Algunos investigadores utilizan yoduros como iniciador [12-13]. Sin embargo destacan, por la frecuencia de su uso y los resultados obtenidos, los cloruros y bromuros como iniciadores. También se ha reportado el uso de iniciadores poli-halogenados, los cuales actúan como iniciadores bi-funcionales [14]. La similitud estructural entre el iniciador y el monómero tiene un efecto considerable en los sistemas controlados vía ATRP. Por ejemplo, a pesar de que el metacrilato de metilo, MMA, es más reactivo que el estireno, STY, los haluros bencílicos utilizados como iniciadores son más activos en la polimerización de STY que en el caso de MMA [15].

El catalizador, también llamado activador, es un haluro de un metal en estado de oxidación bajo ( $M_i^n / L$ ) con un ligante adecuado ( $L$ ). La polimerización inicia cuando el átomo del haluro se transfiere desde el iniciador hacia el catalizador para formar el radical libre ( $R^\bullet$ ) y el haluro del metal se encuentra en un estado de oxidación más alto  $X-M_i^{n+1} / L$ , que el activador. Este paso es llamado activación. El paso de desactivación indica la formación de la especie durmiente ( $RX$ ) a partir de los radicales ( $R^\bullet$ ). El paso de propagación es similar al que se presenta en la polimerización por radicales libres convencional.



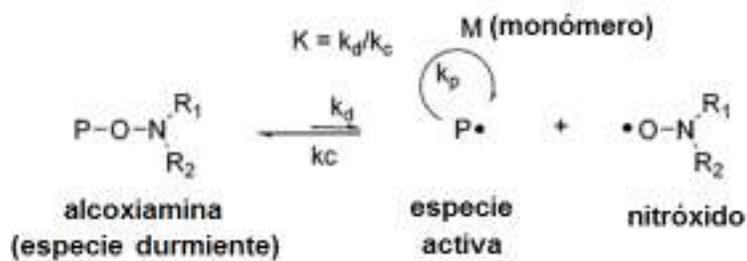
Esquema 2.1 Mecanismo general de la polimerización vía ATRP

Las reacciones de terminación se presentan en ATRP, en especial al inicio de la polimerización. También pueden ocurrir reacciones de transferencia en este tipo de sistemas. Para obtener buen control del peso molecular del polímero, así como bajas polidispersidades es conveniente que tanto la iniciación como la desactivación reversible sean rápidas. La

constante de equilibrio es el cociente entre la constante de activación y la constante de desactivación, ( $K_{eq}=k_a/k_d$ ). Si el valor de la constante de equilibrio es muy pequeño, el control vía ATRP no estará presente u ocurrirá a baja escala. Del mismo modo, al incrementarse el valor de la constante de equilibrio, la concentración de radicales será muy alta. En general, comparada con la polimerización por radicales libres convencional, la técnica ATRP introduce como componente del sistema al catalizador, el cual debe incluir un haluro de un metal con al menos dos estados de oxidación y debe tener buena afinidad con los átomos de halógeno. Se han utilizado como catalizadores en sistemas ATRP metales de transición como Cu,[16] Rh,[17], Ni,[18] Pd,[19] y Fe,[20], en conjunto con enlaces adecuados como los presentes en bi-piridinas saturadas e insaturadas, y aminas.

### 2.3 NMRP

Los primeros trabajos publicados sobre la técnica de NMRP fueron los de Solomon [22] y Vereign[23]. La aplicación de la NMRP resulta ser muy atractiva debido a que presenta varias ventajas: el sistema es libre de la presencia de metales, puede aplicarse a una amplia variedad de monómeros con distintas funcionalidades, los polímeros obtenidos no presentan olor ni color y, por lo tanto no es necesaria una purificación posterior a la obtención del polímero [24]. El control en los sistemas NMRP se basa en la captura reversible de las cadenas propagantes por medio de nitróxidos para formar cadenas durmientes. Debido a que el equilibrio tiende hacia la formación de cadenas durmientes, la concentración estacionaria de las especies activas es baja y la terminación irreversible es limitada. En el Esquema 2.2 observamos el mecanismo general para la polimerización vía NMRP.



Esquema 2.2 Mecanismo General de la Polimerización vía NMRP

En NMRP se pueden usar iniciadores bimoleculares o unimoleculares [24-25]. En el caso de la iniciación bimolecular es necesaria la combinación de iniciadores tradicionales de la polimerización convencional por radicales libres (por ejemplo el peróxido de benzoilo, BPO, y el azoisobutironitrilo, AIBN), con un nitróxido, por ejemplo el 2,2,6,6-tetrametil-oxipiperidinilo, TEMPO. Una limitante de este tipo de sistemas es la imposibilidad de definir la estructura de las especies iniciales. En contraste, los sistemas NMRP con controladores unimoleculares [26-30], principalmente nitróxidos alquilados o alcoxiaminas, liberan, tanto el radical iniciador como el nitróxido en una relación molar 1:1, por lo que la eficiencia del iniciador es cercana a 1 y la estructura terminal de las cadenas está bien definida por el fragmento inicial de la alcoxiamina.

Hasta hace algunos años la NMRP vía TEMPO se encontraba limitada por lo lento de la polimerización que requerían de 25 a 70 h, y temperaturas de operación entre 125 a 145° C. Además estaba limitada a cierto tipo de monómeros, principalmente estireno y sus derivados [21,31]. El uso de NMRP con monómeros acrílicos fue posible gracias a la introducción de aditivos [32-34] o usando controladores TEMPO substituidos[35-37]. Sin embargo, la mayor aportación para superar las limitaciones presentes en el uso de esta técnica fue la introducción de nuevos tipos de nitróxidos, tales como el *N-tert*-butil-*N*-(1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropil)-*N*-oxilo (DEPN), el 2,2,5,5-tetrametil-4-fenil-3-azahexano-3-oxilo (TIPNO), y el *N-tert*-butil-(1-*tert*-butil-2-ethylsulfínilo)propil nitroxide (BESN)[38-52]. A pesar de los avances alcanzados en los últimos años en NMRP, la síntesis de copolímeros con estructuras bien definidas y la disponibilidad y costo de los nitróxidos y alcoxiaminas necesarias en el proceso siguen siendo un reto[53].

## **2.4 RAFT**

La CRP vía RAFT, reportada por primera vez en la literatura abierta en 1998, fue producto de investigaciones realizadas en los laboratorios del Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO) en Australia [54]. Esta técnica de CRP es considerada por algunos como la más versátil debido a la gran variedad de monómeros que puede polimerizar, el amplio intervalo de temperaturas de operación y los diversos tipos de sistema de polimerización en los que puede ser aplicada, principalmente, debido a la gran tolerancia que presentan los agentes RAFT a la presencia de impurezas, oxígeno y agua. Esta técnica es considerada como la mejor para polimerizaciones en sistemas heterogéneos o en fase dispersa.



En un sistema RAFT idóneo el controlador debe comportarse como un agente de transferencia ideal. Por lo tanto, al igual que en la polimerización por radicales libres con transferencia de cadena convencional, la cinética de la polimerización no debe afectarse más allá de los efectos atribuibles al control del peso molecular de las especies reactivas. En los procesos RAFT la terminación bimolecular no se suprime del todo. Las características vivientes del sistema se manifiestan en la disminución del peso molecular del polímero formado comparado con el obtenido en el mismo sistema bajo las mismas condiciones, excepto por la ausencia de controlador y en el incremento del número de moléculas poliméricas formadas mediante el controlador RAFT, las cuales presentan el grupo terminal ditiocarbonilo.

Algunos estudios indican que las especies intermedias de los equilibrios presentes en el mecanismo RAFT, (estructuras **2** y/o **4**) pueden reaccionar de manera reversible con radicales poliméricos [56–58] y, por lo tanto, estas especies serían pasos intermedios de una polimerización por radicales libres con mecanismo de terminación reversible.

Se ha reportado una gran variedad de agentes RAFT del tipo ditiocarbonilo. La eficiencia del controlador depende de las propiedades del grupo saliente  $\bullet R$  y del grupo Z, el cual puede activar o desactivar el doble enlace tiocarbonilo (estructura 1) y modificar la estabilidad de los radicales intermedios (estructuras 2 y 4). Tomando como referencia las estructuras presentadas en el Esquema 2.3, debemos mencionar que para una polimerización controlada vía RAFT eficiente es necesario lo siguiente [55]:

- El agente RAFT (1) y el polímero durmiente (macro agente RAFT) (3) tengan un doble enlace reactivo C=S (alta  $k_{add}$ )
- Los radicales intermedios (2) y (4) deben fragmentarse rápidamente (alta  $k_{\beta}$ , enlace S–R débil y baja presencia de reacciones secundarias).
- El intermediario (2) debe fragmentarse en favor de los productos ( $k_{\beta} \geq k_{-add}$ ).
- Los radicales  $R^{\bullet}$  liberados de (1) deben ser capaces de re-iniciar la polimerización ( $k_i > k_p$ ).

Las propiedades de los agentes RAFT son analizadas a partir del valor de las constantes de equilibrio asociadas a la adición de radicales al compuesto con el grupo ditiocarbonilo.

Los valores de la adición son típicamente altos, (aproximadamente  $10^6$ – $10^8$  M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>). Por lo tanto un valor alto de la constante de equilibrio implica un grado de fragmentación bajo del aducto radical y una mayor probabilidad de retraso y/o la presencia de reacciones secundarias que involucran a esta especie.

El valor de la constante de equilibrio global,  $K$ , a diferencia de otras técnicas de CRP, no proporciona, por sí misma, información suficiente para predecir la capacidad de un agente RAFT para controlar la polimerización ya que en la polimerización radicalica controlada vía RAFT existen al menos cuatro constantes de equilibrio que deben ser consideradas:

- $K_P (=k_{addP}/k_{-addP})$  asociada con el equilibrio principal.
- $K (=k_{add}/k_{-add})$  y  $K\beta (=k_{-\beta}/k\beta)$  asociada con el pre-equilibrio.
- $K_R (=k_{addR}/k_{-addR})$  asociada con la reacción en la cual se libera el radical  $R^*$  de la estructura inicial del controlador, tal y como se puede observar en el Esquema 2.4.



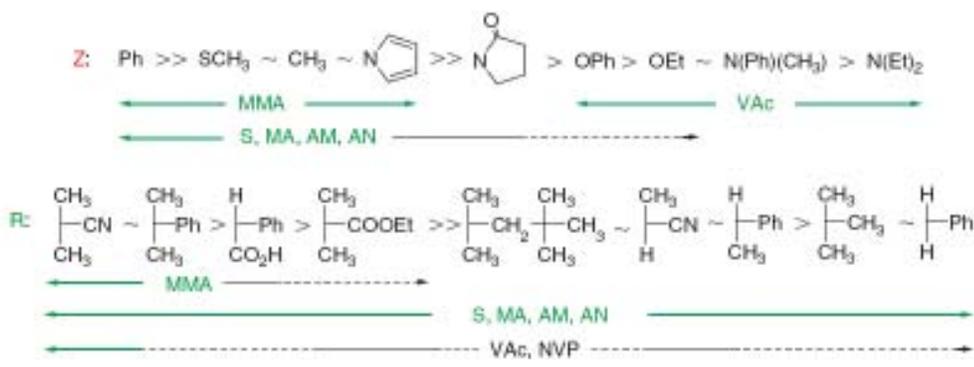
*Esquema 2.4 Características estructurales del controlador RAFT y el aducto intermediario formado durante el paso de adición de cadena.*

Pueden haber otras constantes de equilibrio a considerar si los efectos del penúltimo grupo de las cadenas son significativos, tal y como se ha explicado en estudios teóricos [59,60] y algunos reportes experimentales [61,62]. También deben tenerse en cuenta una serie de reacciones en las que participa el radical primario derivado del agente RAFT. La iniciación de nuevas cadenas y el lugar de formación de las mismas debido a la solubilidad del grupo  $R^*$  cuando se trata de sistemas en fase dispersa.

El valor de la constante de equilibrio global del sistema,  $K$ , puede ser determinado mediante distintas técnicas. Por ejemplo, al conocer las concentraciones de radicales intermedios utilizando la técnica de espectrometría EPR o ESR [63-66], utilizando métodos *ab initio* [59, 67, 60,69-71] o bien mediante la simulación de la polimerización con distintos mecanismos RAFT [72-74].

En los distintos reportes sobre RAFT ha quedado establecida la importancia de los grupo R\* y Z de la estructura general del controlador [55, 75, 76]. En el esquema 2.5 se incluye una guía para la selección del agente RAFT para distintos monómeros.

Las líneas discontinuas indican control parcial sobre el sistema, por ejemplo control del peso molecular pero altos valores de polidispersidad, o un periodo de retardo importante, como en el caso del VAc o NVP [55]. En el caso del Grupo Z, el grado de adición aumenta y la fragmentación disminuye de derecha a izquierda. Para el grupo R la fragmentación aumenta de derecha a izquierda.



Esquema 2.5 . Guía para la selección de controladores RAFT para distintos monómeros dependiendo de los grupos R y Z.

Para el caso de sistemas heterogéneos la aplicación de la polimerización vía RAFT ha sido materia de estudio por distintos grupos de investigación ya que si recordamos los beneficios que ofrece llevar a cabo polimerizaciones en fase dispersa, comentadas en el Capítulo 1, y tomamos en cuenta las ventajas de la polimerización radicalica controlada vía RAFT surge sin duda un campo de estudio muy atractivo, distintas contribuciones en este aspecto serán analizadas en el Capítulo 4, referente a la revisión bibliográfica.

## **REFERENCIAS**

- [1] Cunningham M. Prog. Polym. Sci., 2002; 27, 1039-1067
- [2] Qiu J., Charleux B. & Matyjaszewski K. Prog. Polym. Sci., 2001; 26, 2083-2134
- [3] Matyjaszewski, K. ACS Symposium Series. *Controlled/Living Radical Polymerization. Progress en ATRP, NMRP and RAFT*. American Chemical Society, 2000, 2-26
- [4] K. Matyjaszewski, J. Xia, Chem. Rev. **2001**, 101, 2921.
- [5] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto. Chem. Rev. **2001**, 101, 3689.
- [6] K. Matyjaszewski, ACS Symp. Ser. **2002**, 854, 2.
- [7] J. Jagur-Grodzinski, "Living and Controlled Polymerization: Synthesis, Characterization and Properties of the Respective Polymers and Copolymers". Nova Science publishers. **2005**, 1.
- [8] K. Davis, K. Matyjaszewski. Advances in Polymer Science, **2002**, 159, 1-13.
- [9] K. Matyjaszewski, S. Coca, S. Gaynor, B. Woodworth, Macromolecules **1998**, 31, 5967.
- [10] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, J. Am. Chem. Soc. **1995**, 117, 5614
- [11] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, Macromolecules **1995**, 28, 1721.
- [12] Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, Macromolecules **1999**, 32, 2420.
- [13] Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, Macromolecules **2000**, 33, 6746.
- [14] M. Destarac, K. Matyjaszewski, B. Boutevin, Macromol. Chem. Phys. **2000**, 201, 265.
- [15] K. Matyjaszewski, J. L. Wang, T. Grimaud, D. A. Shipp, Macromolecules **1998**, 31, 1527
- [16] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, Macromolecules **1995**, 28, 7572.
- [17] V. Percec, B. Barboiu, A. Neumann, J. C. Ronda, M. Zhao, Macromolecules **1996**, 29, 3665.
- [18] C. Granel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, Macromolecules **1996**, 29, 8576.
- [19] P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Teyssie, R. Jerome, Macromolecules **1997**, 30, 7631.
- [20] T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, Macromolecules **1997**, 30, 4507.
- [21] Wade A. Braunecker, Krzysztof Matyjaszewski. Prog. Polym. Sci. 32 (2007) 93-146
- [22] Solomon, D. H., Rizado, E. y E. Cacioli, P. Patente U.S. 4581 429 1986
- [23] Verigin, P., Georges, K., Kasmaier, M. y Hamer, K. Macromolecules 26, 5361 1993
- [24] Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3661.
- [25] Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Orellana, A.; Dao, J.; Devonport, W. *Macromolecules* **1996**, 29, 5245.
- [26] Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 11185.

- [27] Li, I.; Howell, B. A.; Ellaboudy, A.; Kastl, P. E.; Priddy, D. B. *Polym.Prepr.* 1995, 36 (1), 469.
- [28] Li, I. Q.; Howell, B. A.; Dineen, M. T.; Kastl, P. E.; Lyons, J. W.; Meunier, D. M.; Smith, P. B.; Priddy, D. B. *Macromolecules* 1997, 30, 5195.
- [29] Miura, Y.; Hirota, K.; Moto, H.; Yamada, B. *Macromolecules* **1999**, 32, 8356.
- [30] Miura, Y. Hirota, K. Moto H. and Yamada, B. *Macromolecules*, **1998**, 31, 4659.
- [31] Devonport, W.; Michalak, L.; Malmstroöm, E.; Mate, M.; Kurdi, B.; Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Sinta, R. *Macromolecules* **1997**, 30, 1919.
- [32] Keoshkerian, B.; Szkurhan, A. R.; Georges, M. K. *Macromolecules* **2001**, 34, 6531.
- [33] Georges, M. K.; Lukkarila, J. L.; Szkurhan, A. R. *Macromolecules* **2004**, 37, 1297.
- [34] Debuigne, A.; Radhakrishnan, T.; Georges, M. K. *Macromolecules* **2006**, 39, 5359.
- [35] Georges, M. K.; Saban, M. D.; Kazmaier, P. M.; Veregin, R. P. N.; Hamer, G. K.; Moffat, K. A. U.S. Patent US 5412047, **1995**.
- [36] Listigovers, N. A.; Georges, M. K.; Odell, P. G.; Keoshkerian, B. *Macromolecules* **1996**, 29, 8992.
- [37] Knoop, C. A.; Studer, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16327.
- [38] Matyjaszewski, K.; Davis, T. P., Eds. *Handbook of Radical Polymerization*; John Wiley and Sons: New York, 2002.
- [39] Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3661.
- [40] Grimaldi, S.; Lemoigne, F.; Tordo, P.; Nicol, P.; Plechot, M. Int. Appl. Patent WO 96/24620, **1996**.
- [41] Benoit, D.; Grimaldi, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Fontanille, M.; Gnagou, Y. *ACS Symp. Ser.* **1998**, 685, 225.
- [42] Chong, B. Y. K.; Ercole, F.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, 32, 6895.
- [43] Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Gagnou, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5929.
- [44] Grimaldi, S.; Finet, J. P.; Le Moigne, F.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2000**, 33, 1141.
- [45] Le Mercier, C.; Lutz, J. F.; Marque, S.; Le Moine, F.; Tordo, P.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B.; Couturier, J. L.; Guerret, O.; Martschke, R.; Sobek, J.; Fisher, H. *ACS Symp. Ser.* **2000**, 768, 108.
- [46] Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3904.

- [47] Benoit, D.; Harth, E.; Fox, P.; Waymouth, R. M.; Hawker, C. J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 363.
- [48] Benoit, D.; Harth, E.; Helms, B.; Rees, I.; Vestberg, R.; Rodlert, M.; Hawker, C. J. *ACS Symp. Ser.* **2000**, *768*, 123.
- [49] Harth, E.; Van Horn, B.; Lee, V. Y.; Germack, D. S.; Gonzales, C. P.; Miller, R. D.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8653.
- [50] Couvreur, L.; Lefay, C.; Belleney, J.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8260.
- [51] Drockenmuller, E.; Catala, J.-M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 2461.
- [52] Drockenmuller, E.; Lamps, J.-P.; Catala, J.-M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2076.
- [53] Sciannamea, V; Jerome, R; Detrembleur, C. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 11041126
- [54] Chiefari, J ; Chong, Y. K; Ercole, F ; Krstina, J ; Jeffery, J ; T. P.T. Le, R. T. A. Mayadunne, Meijs, G. F. Moad, C. L. Moad, G. Rizzardo, E. Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
- [55] Graeme Moad, A Ezio Rizzardo, A and San H. J. *Chem.* **2006**, *59*, 669–692
- [56] Vana, P; Quinn, J. F; Davis, T. P; Barner-Kowollik, C; *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 425.
- [57] Monteiro, M. J; Bussels, R; Beuermann, S; Buback, M. *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 433.
- [58] Moad, G; Chiefari, J; Moad, C. L; Postma, A; Mayadunne, R.T.A; Rizzardo, E; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* **2002**, *182*, 65.
- [59] Coote, M. L; Izgorodina, E. I; Krenske, E. H; Busch, M; Barner-Kowollik, C. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1015-1022.
- [60] Izgorodina, E. I; Coote, M. L; *Macromol. Theory Simul.* **2006**, *15*, 394.
- [61] Kubo, K; Goto, A; Sato, K; Kwak, Y; Fukuda, T., *Polymer* **2005**, *46*, 9762.
- [62] Chong, Y. K; Krstina, J; Le, T. P. T ; Moad, G ; Postma, A; Rizzardo, E; Thang, S. H., *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256.
- [63] V. B. Golubev, E. V. Chernikova, E. A. Leonova, A. V. Morozov, *Polym. Sci. Ser. A* **2005**, *47*, 678.
- [64] Buback, M. Hesse, P. Junkers, T. Vana, P. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 182.
- [65] Alberti, A. Benaglia, M. Guerra, M. Gulea, M. Hapiot, P. Laus, M. Macciantelli, D. Masson, S; Postma, A; Sparnacci, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7610.
- [66] Alberti, A. Guerra, M. Hapiot, P. Lequeux, T. Macciantelli, D. Masson, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 250.
- [67] Coote, M. L. Krenske, E. H. Izgorodina, E. I. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 473.
- [68] M. L. Coote, D. J. Henry, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5774.

- [69] E. I. Izgorodina, M. L. Coote, *J. Phys. Chem.A* **2006**, *110*, 2486.
- [70] Krenske, E. H. Izgorodina, E. I. Coote, M. L. in *Controlled/Radical Polymerization: From Synthesis to Materials, ACS Symp. Ser. Vol. 944* (Ed. K. Matyjaszewski) **2006**, p.514 (American Chemical Society:Washington, DC).
- [71] Coote, M. L. Izgorodina, E. I. Cavigliasso, G. E. Roth, M. Busch, M. Barner-Kowollik, *C. Macromolecules* **2006**, *39*,4585.
- [72] Feldermann, A. Coote, M. L. Stenzel, M. H. Davis, T. P. Barner-Kowollik, *C. J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15915.
- [73] Butte, A. Peklak, A. D. *Macromol. Theory Simul.* **2006**, *15*, 285.
- [74] Peklak, A. D. Butte, A. Storti, G. Morbidelli, M. *J. Polym. Sci.PartA Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1071.
- [75] Bill, Y. K. Chong, Julia Krstina, Tam P. T. Le, Graeme Moad, Almar Postma, Rizzardo, E; and San H. Thang. *Macromolecules* 2003, *36*, 2256-2272
- [76] Chiefari, J; Mayadunne, R. T. A; Moad, C. L; Moad, G; Rizzardo, E; Postma, A; Skidmore, M. A; and San H. Thang. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2273-2283

# FLUIDOS EN ESTADO SUPERCRÍTICO

### 3.1 HISTORIA DE LOS FLUIDOS EN ESTADO SUPERCRÍTICO

El primer registro del uso de un fluido en estado supercrítico (SCF) data del año 1822, cuando el Barón Cagniard de la Tour observó la presencia de la fase supercrítica al incrementar la temperatura de una sustancia pura en un recipiente sellado de tal modo que ambas fases, gas y líquido, formaban una sola fase visible [1, 2]. Aproximadamente medio siglo después, T. Andrews llevó a cabo el primer estudio riguroso sobre dióxido de carbono en condiciones supercríticas, introdujo el término “punto crítico” y describió la naturaleza del estado supercrítico: “El ácido carbónico, a 35.5 ° C de temperatura y bajo 108 atmósferas de presión, permanece en un estado intermedio entre el gas y el líquido; y no contamos con bases para asignarle uno u otro estado de la materia. (...) el estado gaseoso y el estado líquido son solo distintas etapas del mismo estado de la materia y son capaces de pasar de uno a otro en un proceso de cambio constante” [3].

En una reunión de la Royal Society, llevada a cabo en Londres en 1879, dos investigadores, J. B. Hannay y J. Hogart, reportaron que los fluidos en estado supercrítico tienen una capacidad disolvente que depende de la presión, a mayor presión, mayor poder disolvente. Los investigadores describieron su trabajo y recapitulaban sus investigaciones del siguiente modo: “Tenemos el fenómeno de un sólido disolviéndose en un gas, y cuando los sólidos se precipitan al reducir la presión, esto se observa como nieve en el gas”. Cabe comentar que se refirieron a los fluidos en estado supercrítico como gases. Al presentar los resultados de su investigación se crearon serias controversias, una de ellas, externada por miembros de la Royal Society, se basaba en el siguiente argumento: “Los gases no pueden disolver compuestos sólidos. Los investigadores seguramente cometieron un error y lo que descubrieron fue en realidad la solubilidad en líquidos súper calentados”. En respuesta, el par de investigadores sustentaron sus descubrimientos previos mediante experimentos cuidadosamente planeados y ejecutados, demostrando que, por ejemplo, el cloruro de cobalto(II), el cloruro férrico y el cloruro de potasio son solubles en etano en estado supercrítico [4, 5, 6].

El poder disolvente de los fluidos en estado supercrítico descubierto por Hannay y Hogarth no fue explotado sino hasta varios años después. Se ha estudiado de manera continua desde los ámbitos académico e industrial desde 1950. El interés en los fluidos en estado supercrítico (SCF) se inició en el contexto de la investigación de distintas técnicas de extracción. Destaca como punto de partida de esta aplicación de los SCF, el desarrollo de la extracción de productos naturales llevada a cabo en el Max Planck Institute por Kurt Zosel a principio de la década de 1960[7]. La primera aplicación del dióxido de carbono en condiciones supercríticas (scCO<sub>2</sub>), a escala industrial, fue la extracción de cafeína del café entre 1975 y 1985. El principal argumento para el desarrollo de procesos utilizando SCF es la eliminación de residuos del disolvente en el producto. Por ejemplo, en los procesos utilizados anteriormente para extraer la cafeína del café se presentaban residuos de cloruro de metileno [8-10].

### **3.2 CONDICIONES SUPERCRÍTICAS**

Según la IUPAC un fluido en estado supercrítico se define de la siguiente manera:

“Es el estado de un compuesto, mezcla o elemento por encima de su presión crítica,  $P_c$ , y temperatura crítica,  $T_c$ , pero por debajo de la presión necesaria para condensar como sólido.”

Los fluidos en estado supercrítico más utilizados como disolventes son el dióxido de carbono y el agua. Esto se debe a que ambos son no tóxicos, no inflamables, amigables con el medio ambiente y pueden ser empleados inclusive en la industria alimenticia. Además de lo anterior ambos disolventes son de bajo costo y muy accesible a nivel comercial; sin embargo, existe una ventaja crucial del dióxido de carbono sobre el agua, ésta es que presenta una temperatura crítica muy cercana a la temperatura ambiente, 31.1 ° C, mientras que la correspondiente al agua es 375 °C.

La desventaja del uso de CO<sub>2</sub> es su pobre poder de disolución de compuestos polares o de alto peso molecular. Esto puede modificarse agregando un co-disolvente para cambiar la polaridad del CO<sub>2</sub>. El agua en estado supercrítico, scH<sub>2</sub>O, es utilizada principalmente en el tratamiento de aguas residuales, para la conversión de sustancias poco biodegradables a productos menos tóxicos o inertes, resultando una reducción en el volumen final de los desechos. También existen reportes sobre el uso de scH<sub>2</sub>O como un medio potencial para llevar a cabo síntesis químicas y como medio para el reciclaje de ciertos polímeros [11].

Las sustancias químicas puras existen en diferentes estados de la materia dependiendo de los valores de las variables, presión  $P$  y temperatura  $T$ . (Ver Figura 3.1). Las regiones en las cuales la sustancia se presenta en una sola fase o estado, sólido, líquido o gaseoso, se encuentran acotadas por curvas en las que coexisten las dos fases en equilibrio. La curva de sublimación representa el equilibrio entre la fase sólida y gaseosa mientras que la curva de fusión el equilibrio entre las fases sólida y líquida, del mismo modo la curva de presión de vapor indica la coexistencia entre líquido y gas.

Las tres curvas se intersectan en el punto triple, el cual indica las condiciones bajo las cuales las tres fases de una sustancia co-existen en equilibrio mutuo. Todas las curvas de equilibrio, excepto la de presión de vapor, tienden al infinito o eventualmente intersectan con otra curva de coexistencia de fase. La curva de presión de vapor inicia en el punto triple y termina en el punto crítico. Al aumentar la temperatura a lo largo de esta curva hacia el punto crítico, no solo se incrementa la presión bajo la cual las dos fases se encuentran en equilibrio, sino que además disminuyen las diferencias entre las propiedades intensivas de los estados líquido y gaseoso.

En el punto crítico, caracterizado por la temperatura crítica  $T_c$  y la presión crítica  $P_c$ , las propiedades de las fases líquidas y gaseosas son idénticas, lo que las hace indistinguibles una de otra. Por lo tanto, se considera que una sustancia pura se encuentra en condiciones supercríticas si los valores de temperatura y presión son mayores a los valores críticos correspondientes. Lo anterior puede complementarse estableciendo que la presión debe ser inferior a la presión de solidificación,  $P_s$ , necesaria para el cambio de fase de líquido a sólido. Esta excepción es necesaria debido que la curva de fusión se extiende sobre la región supercrítica.

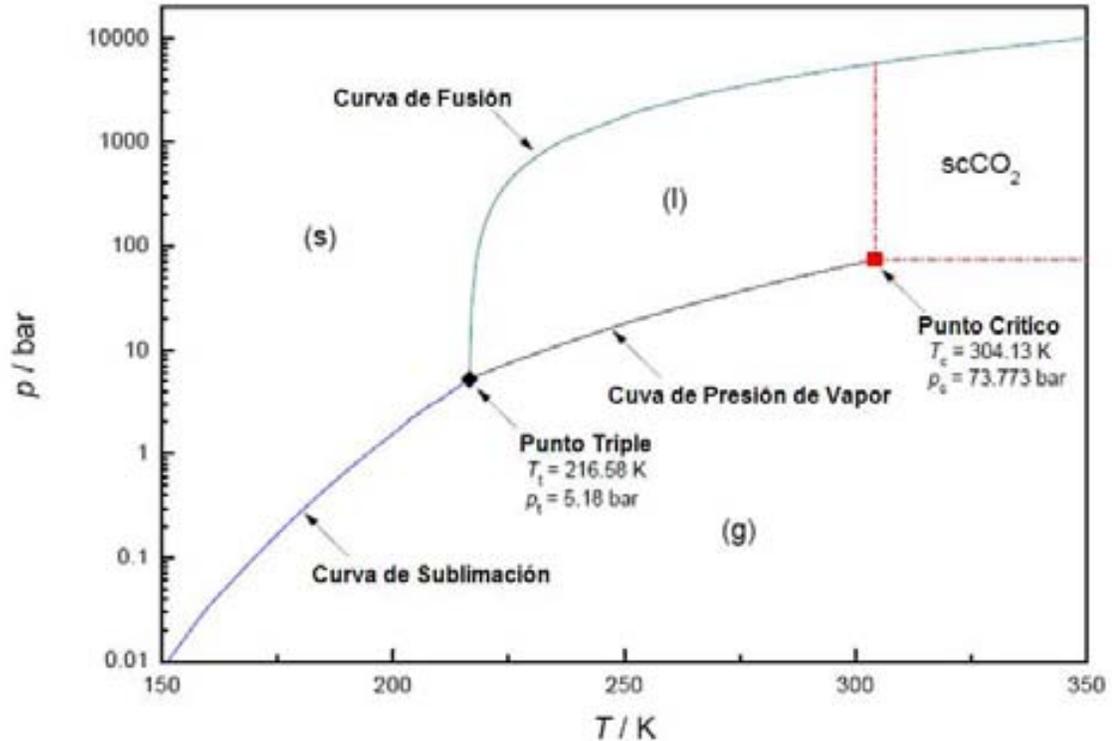


Figura 3.1 Diagrama de fases del Dióxido de Carbono

Cabe mencionar que las presiones de solidificación no son en todos casos demasiado altas, por ejemplo, la presión necesaria para solidificar el  $\text{CO}_2$  a su temperatura crítica es 5 700 bar mientras que en el caso del agua la presión requerida es de 140 000 bar [11, 12].

### **3.3 PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE LOS SCF**

Las propiedades de los SCF muestran valores en algunos casos en similares a aquellos presentados por los gases, y en otros a los registrados para líquidos. La densidad de los SCF es comparable con la de los líquidos y depende tanto de la presión como de la temperatura. Debido a que la densidad es una medida del poder disolvente, los cambios en temperatura y presión pueden ser utilizados como factores de ajuste del poder disolvente de los SCF. Al incrementar la presión, a temperatura constante, se obtiene mayor densidad y por lo tanto mayor poder disolvente. Por otro lado, el efecto de un incremento de temperatura isobárico depende del soluto presente en el SCF [13].

Tanto la viscosidad como el coeficiente de difusión representan propiedades de transporte de los disolventes y afectan los grados de transporte de masa. En general, la viscosidad de los SCF es similar a la de los gases, mientras que los coeficientes de difusión presentan valores entre gases y líquidos. Esto tiene como consecuencia valores muy bajos de tensión superficial y disminución de los valores de resistencia al flujo. Los SCF son más eficientes penetrando en estructuras sólidas que presentan micro poros y lechos empacados que los líquidos. Debido a esto los sólidos se disuelven en menor tiempo en los SCF que en los líquidos.

Tabla 3.1 Comparación de las magnitudes características de propiedades físico-químicas entre los fluidos en estado supercrítico y otros fluidos. [13].

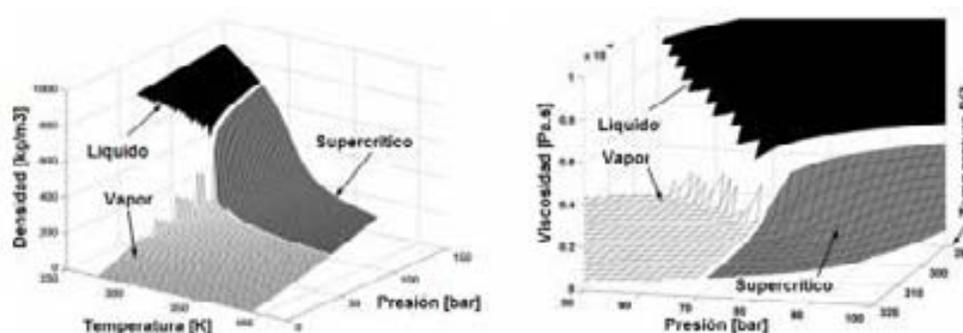
Disolvente	Densidad $\rho/\text{g cm}^{-3}$	Viscosidad $\eta/\text{Pa s}$	Coefficiente de Difusión $D/\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
Gas <sup>a</sup>	$6 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5}$	0.1 - 0.4
Fluido Crítico <sup>b</sup>	0.2 - 0.5	$1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-3}$
SCF <sup>c</sup>	0.4 - 0.9	$3 \cdot 10^{-5} - 9 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Líquido <sup>a</sup>	0.6 - 1.6	$2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$

<sup>a</sup>  $p = 1 \text{ bar}$ ,  $\Theta = 25^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup>  $p = p_c$ ,  $\Theta = \Theta_c$ . <sup>c</sup>  $p = 4p_c$ ,  $\Theta \approx \Theta_c$ .

Del mismo modo que la densidad, tanto la viscosidad como el coeficiente de difusión dependen de la temperatura y presión del sistema. La densidad y la viscosidad incrementan su valor al presentarse un aumento en la presión del sistema, mientras que el coeficiente de difusión disminuye. Este efecto no es tan apreciable a altas presiones, ya que la densidad es menos sensible a las variaciones en el valor de la presión del sistema. En contraste, un incremento de la temperatura isobárico tiene como efecto el incremento en el valor del coeficiente de difusión.

Conforme las sustancias se acercan al punto crítico, ciertas propiedades físicas, como la tensión superficial, el índice de refracción, la viscosidad, la constante dieléctrica, la capacidad calorífica, la difusividad y el poder disolvente presentan una discontinuidad y exhiben una importante dependencia de la temperatura y presión. Esto se aprecia en el Esquema 3.1 para los casos de la densidad y la viscosidad del dióxido de carbono. Otra propiedad cuyo valor depende de la solubilidad de las sustancias en disolventes en estado supercrítico, es la constante dieléctrica,  $\epsilon_r$ , lo cual implica variación de la polaridad del disolvente. La constante

dieléctrica se incrementa con la presión y se comporta en cierto modo de manera similar a la densidad.



Esquema 3.1 Gráfico en 3D de la densidad y la viscosidad del Dióxido de Carbono respecto a la Temperatura y Presión[16].

El agua en estado supercrítico, scH<sub>2</sub>O, es un buen ejemplo de cómo la constante dieléctrica y la polaridad de los SCF son ajustables con la variación de presión y temperatura. A 25°C y 1 bar el agua presenta una constante dieléctrica de 78.4 [14] y en condiciones cercanas al punto crítico la constante dieléctrica es 2 y a 10000 bar y 650 K el valor es de 32.1. Por lo tanto, el agua es un disolvente polar a condiciones ambientales y el agua en estado supercrítico muestra una capacidad importante para disolver compuestos orgánicos no polares.

Tabla 3.2: Propiedades físicas de los fluidos en estado supercrítico más comunes,  $\alpha$  es la polarizabilidad,  $\mu$  es el momento dipolo y  $Q$  es el momento tetrapolar.[15]

Disolvente	T <sub>c</sub> [°C]	P <sub>c</sub> [bar]	$\rho_c$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$\alpha \times 10^{23}$ [cm <sup>3</sup> ]	$\mu$ [D]	$Q \times 10^{-26}$ [erg <sup>1/2</sup> cm <sup>3/2</sup> ]
Ar Argón	-122.5	48.6	531	16.3	0	
CO <sub>2</sub> Dióxido de Carbono	31.1	73.8	466	26.5	0	-4.3
H <sub>2</sub> O Agua	374	220.6	322	15.9	1.85	-3.0
NH <sub>3</sub> Amonio	132.4	113.2	235	22.6	1.47	-1.0
N <sub>2</sub> O Óxido Nitroso	36.4	72.5	453	n.a.	0.17	-3.0
SF <sub>6</sub> Hexafluoruro de Azufre	45.5	37.6	737	54.6	0	
Xe Xenón	16.6	58.3	1099	1099	0	
CH <sub>3</sub> O Metanol	239.5	80.8	273	32.3	1.7	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Eteno	9.2	50.4	214	50.4	0	+1.5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Etano	32.2	48.7	207	45.0	0	-0.65
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Propano	96.7	42.5	220	62.9	0.09	
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> n-Butano	152.0	38.0	228	n.a.	0.05	
CF <sub>4</sub> Tetrafluoro de Metano	-45.7	37.5	630	28.6	0	

Es claro entonces que existe la posibilidad de ajustar las propiedades de los SCF, entre un comportamiento similar al de los líquidos a aquel presentado por los gases, simplemente variando la presión y/o la temperatura del disolvente. [17] La posibilidad de ajustar el valor de ciertas propiedades como el poder disolvente de un SCF ha permitido desarrollar procesos de extracción, purificación y cristalización de sustancias así como producir productos que en la actualidad no es posible obtener mediante procesos tecnológicos convencionales[18].

En busca de aprovechar los beneficios de la posibilidad de ajustar las propiedades de los SCF, las operaciones industriales se llevan a cabo generalmente en la región limitada por las expresiones  $T/T_c = 1-1.1$  y  $P/P_c = 1-2$ , en la cual la variación de los valores de densidad y solubilidad son más importantes [19-20]. Por otro lado, es importante recordar que mantener las condiciones de operación en valores cercanos al punto crítico es muy complicado, ya que cualquier variación en los valores de T y/o P puede provocar drásticos cambios en las propiedades del fluido y por lo tanto provocar inestabilidad del proceso.

### **3.4 DIÓXIDO DE CARBONO EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS**

Existen características muy importantes que hacen al dióxido de carbono en condiciones supercríticas,  $scCO_2$ , el SCF más utilizado en distintos procesos de síntesis y procesamiento de polímeros. En esta sección se comentan algunas características destacadas del  $scCO_2$ .

El  $scCO_2$  es el resultado de la oxidación completa de compuestos orgánicos, es por lo tanto particularmente útil como disolvente en reacciones de oxidación[21]. En las reacciones de polimerización el  $scCO_2$  no presenta la reacción de transferencia de cadena al disolvente[22]. Es altamente miscible con gases. El  $CO_2$  líquido es capaz de absorber mayores cantidades de  $H_2$  y  $O_2$  que los disolventes orgánicos típicos y el agua [23]. Disuelve una gran cantidad de líquidos orgánicos de bajo peso molecular, así como los compuestos fluorados y siliconados.

El  $scCO_2$  presenta una constante dieléctrica entre 1.1 y 1.5, dependiendo del valor de la densidad. Una constante dieléctrica pobre implica una capacidad disolvente menor hacia solutos no polares. El  $CO_2$  es un ácido de Lewis y puede reaccionar con bases, aminas, fosfinas y aniones alquilo, lo cual provocaría un detrimento en la rapidez de polimerización, formación de carbamatos y ácidos amido carbónicos, así como una menor solubilidad de los sustratos[24]. La reactividad del  $CO_2$  con aminas puede ser utilizada como una ventaja, algunos investigadores han utilizado el  $CO_2$  como grupo protector de aminas[25]. El  $scCO_2$

puede envenenar los metales nobles utilizados como catalizadores en las reacciones de hidrogenación, dependiendo del metal utilizado, caso del platino, o de las condiciones de operación, cuando se usa paladio. [26]

El scCO<sub>2</sub> no es un disolvente completamente inerte; al estar en contacto con el agua el CO<sub>2</sub> se vuelve ácido, debido a la formación y disociación de ácido carbónico. Acorde con lo anterior, el scCO<sub>2</sub> en contacto con agua es ligeramente corrosivo, por lo que sus aplicaciones se limitan a procesos reactivos y de separación en los cuales las sustancias presentes no son sensibles al pH. Esta restricción involucra particularmente el uso de enzimas en scCO<sub>2</sub> ya que muchas enzimas exhiben actividad catalítica óptima a valores altos de pH. En la Tabla 3.3 se incluyen distintos compuestos orgánicos o grupos funcionales, mencionando si la solubilidad aumenta o disminuye ante la presencia de estas sustancias en scCO<sub>2</sub>.

*Tabla 3.3 Solubilidad de distintas especies orgánicas en scCO<sub>2</sub> [37].*

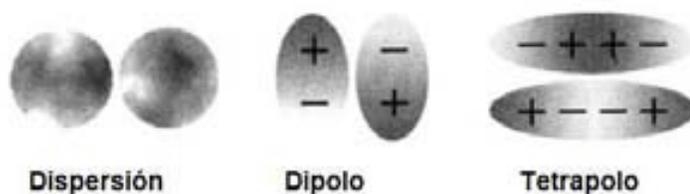
<b>Incrementan la solubilidad</b>	<b>Disminuyen la solubilidad</b>
<b>-Insaturaciones</b>	<b>-Grupos Aromáticos</b>
<b>-Ramificaciones</b>	<b>-Grupos OH</b>
<b>-Esterificaciones</b>	<b>-Grupos COOH</b>
<b>-Grupos Fluoroalquilos</b>	<b>- Grupos NH<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub></b>
<b>-Grupos Dimetilsiloxano</b>	<b>-Halógenos diferentes al F</b>

El CO<sub>2</sub> tiende a reaccionar con los enlaces N-H para formar ácidos amidocarbónicos y carbamatos. Esta reacción puede restringir el uso del scCO<sub>2</sub> en los casos de la extracción y cromatografía de aminas y también dificulta la aplicación del scCO<sub>2</sub> en enzimas, las cuales frecuentemente poseen grupos amino en los sitios activos. La actividad enzimática se afecta ante la presencia de carbamatos [29, 30, 31, 32].

Debido a la reactividad del CO<sub>2</sub> con los metales de transición, las reacciones órgano metálicas en scCO<sub>2</sub> pueden verse afectadas [33, 34]. El dióxido de carbono presenta muy bajo poder disolvente para sustancias polares e iónicas, así como para muchos compuestos no polares con alto peso molecular. Este comportamiento se debe a un bajo valor de la constante dieléctrica. En consecuencia, el CO<sub>2</sub>, es no polar y presenta interacciones intermoleculares de

van der Waals más débiles que las de disolventes lipofílicos. Esto quiere decir que muchas sustancias, tales como, polímeros y muchos tensoactivos convencionales, presentan bajas solubilidades en CO<sub>2</sub>.

A pesar de que el dióxido de carbono es un fluido con bajo momento dieléctrico, con un momento de dipolo no permanente, también es un ácido de Lewis y posee un momento tetrapolo relativamente grande. Existen estudios que sugieren que el CO<sub>2</sub> establece interacciones del tipo tetrapolo-tetrapolo o tetrapolo-dipolo con las moléculas que incluyen cierto tipo de grupos funcionales polares como ésteres, éteres o hidrofluorocarbonos [35, 36].



*Esquema 3.2 Distribución de cargas en distintos tipos de interacción entre moléculas.*

Las interacciones entálpicas dependen principalmente de la densidad de la disolución y de la energías de interacción entre las moléculas polímero-polímero, polímero-disolvente y disolvente-disolvente. La entropía de mezclado depende tanto de la entropía combinatoria de mezclado y de la entropía no combinatoria de mezclado que se presenta con la variación de volumen asociada con el mezclado [38]. Las propiedades termodinámicas de las sustancias puras y las mezclas dependen de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas. Las interacciones que ocurren con mayor frecuencia son dispersión, dipolo-dipolo, dipolo-tetrapolo y tetrapolo-tetrapolo [39].

Los polímeros presentan ciertas dificultades para ser disueltos en cualquier disolvente. La entropía de mezclado del par polímero/disolvente es muy baja debido a que las largas cadenas del polímero requieren de una interacción entálpica entre las moléculas de polímero y las de disolvente muy favorable para poder asegurar la disolución de cantidades importantes de polímero [40]. Por lo tanto, los procesos homogéneos son posibles únicamente para los polímeros con alta solubilidad en scCO<sub>2</sub>. De no ser así, los polímeros insolubles en scCO<sub>2</sub> deberán ser sintetizados vía sistemas en fase heterogénea.

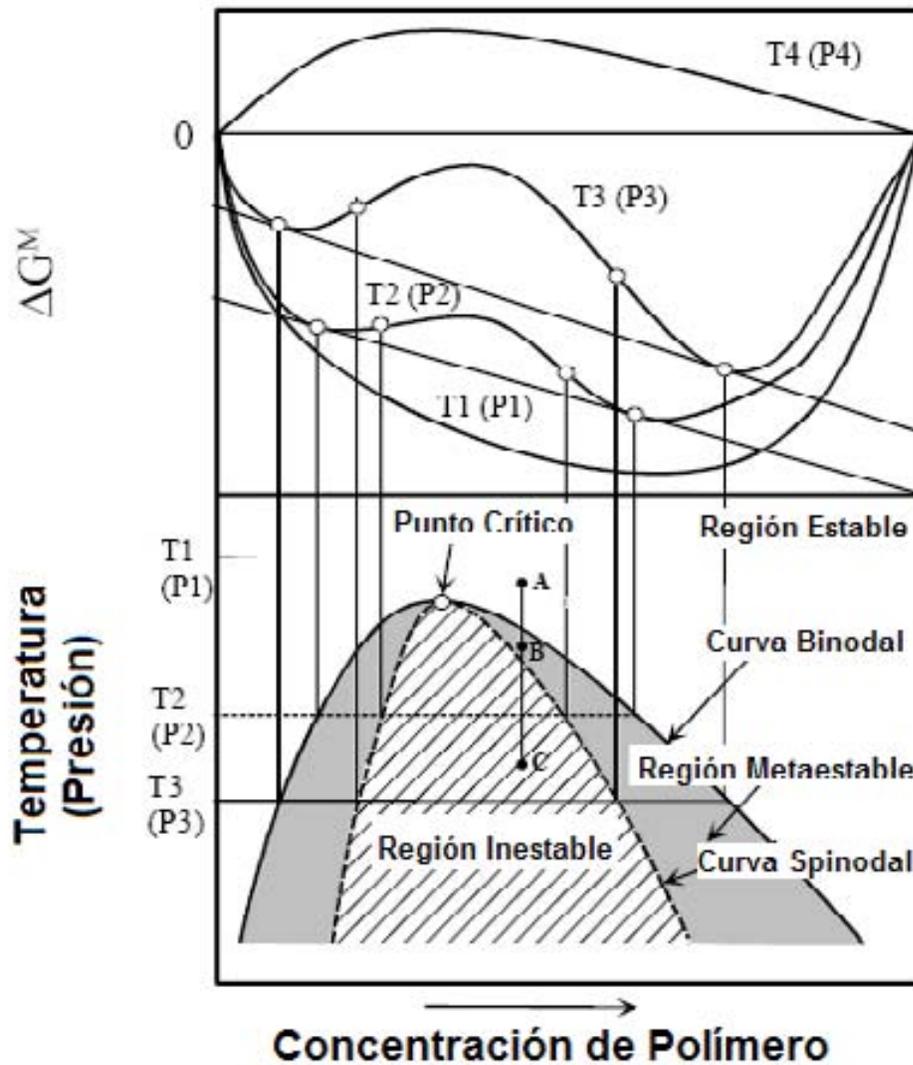
### **3.5 COMPORTAMIENTO DE FASES EN DISOLUCIONES POLIMÉRICAS**

Para formar una mezcla homogénea entre dos componentes, en este caso polímero y disolvente, específicamente scCO<sub>2</sub>, la energía libre de mezclado de Gibbs,  $\Delta G_m$ , debe ser negativa. En el Esquema 3.3 se muestra un diagrama de la  $\Delta G_m$  en función de la concentración de polímero, a diferentes temperaturas y presiones [41].

A cierta temperatura  $T_1$ , la  $\Delta G_m$  muestra un mínimo, respecto al valor de la concentración del polímero. Por lo tanto, el sistema es completamente miscible a cualquier valor de concentración de polímero, tal y como se muestra en el diagrama de fases. A una  $T_2$  y  $T_3$ , aún siendo  $\Delta G_m$  menor que cero para cualquier concentración de polímero, el sistema es parcialmente miscible. Debido a que  $\Delta G_m$  presenta dos mínimos, para calcular la energía libre del sistema en el mínimo absoluto, el sistema se separa en dos fases, con las concentraciones de las dos fases determinadas por los puntos tangenciales sobre la curva de la  $\Delta G_m$  donde:

$$\left. \frac{\partial(\Delta G^M)}{\partial x} \right|_1 = \left. \frac{\partial(\Delta G^M)}{\partial x} \right|_2$$

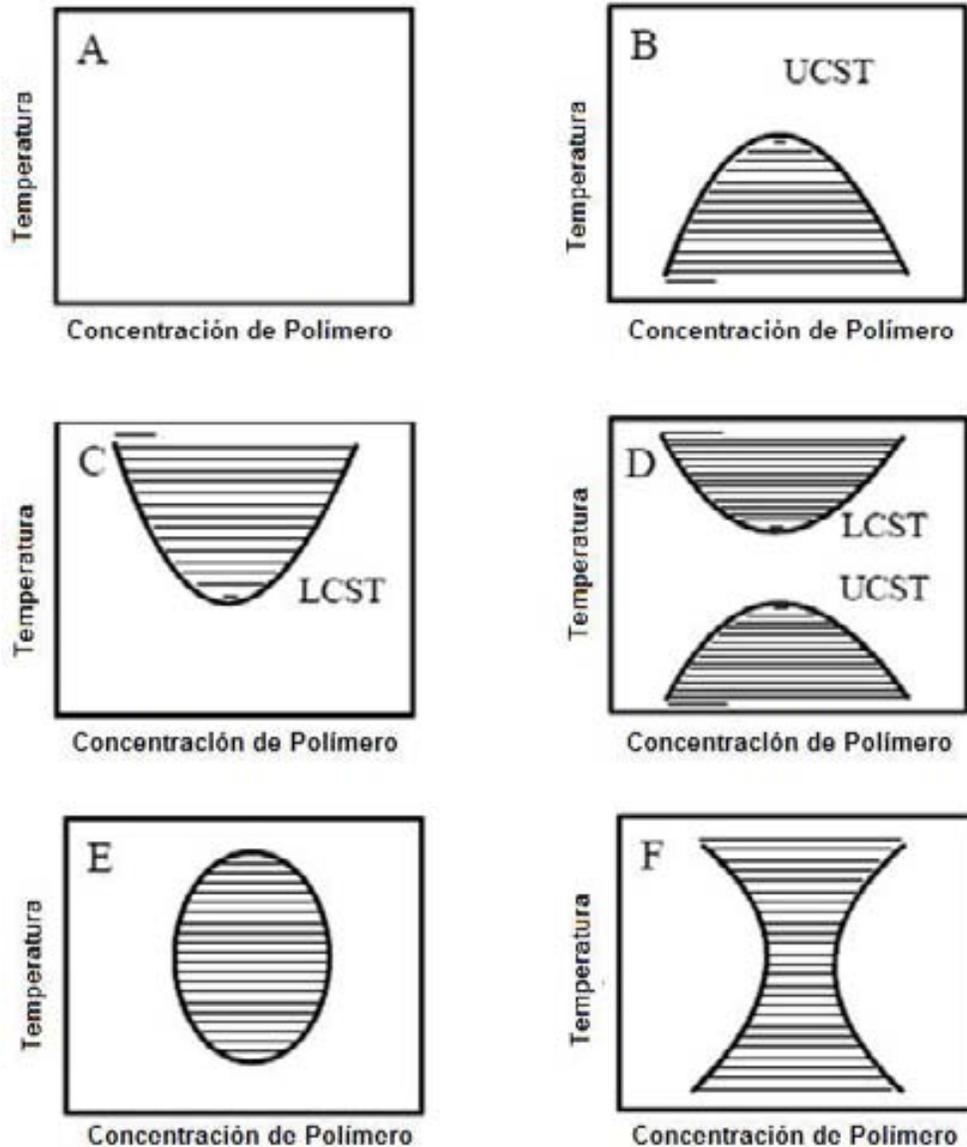
Estos dos puntos se conocen como los puntos binodales, y la curva que conecta estos puntos, a diferentes temperaturas o presiones, es conocida como la curva binodal. Los puntos de inflexión de la curva  $\Delta G_m$  vs.  $X$ , los cuales corresponden a  $\partial^2(\Delta G^M)/\partial x^2 = 0$ , son los puntos espinodales. La curva que conecta estos puntos es la curva espinodal. Las curvas espinodal y binodal convergen en el punto crítico, donde  $\partial^2(\Delta G^M)/\partial x^2 = \partial^3(\Delta G^M)/\partial x^3 = 0$ .



Esquema 3.3 Diagrama de la Energía Libre de Gibbs de una mezcla polimérica como función de la concentración del polímero [41].

En el diagrama de fases, la región sobre la curva binodal es la región estable donde se obtiene una solución homogénea. La región dentro de la curva espinodal es la región inestable correspondiente a  $\partial^2(\Delta G^M)/\partial x^2 < 0$ , donde el sistema se separa en dos fases continuas de manera espontánea. Entre las curvas, espinodal y binodal, el sistema presenta una sola fase, pero no estable; esta región, donde  $\partial^2(\Delta G^M)/\partial x^2 > 0$ , es llamada metaestable. En T<sub>4</sub>, la  $\Delta G_m$  es mayor que cero y, por lo tanto, el sistema es completamente inmisible en todo el intervalo de concentración del polímero.

El comportamiento de fases mostrado en el Esquema 3.3 es el comportamiento típico de sistemas que presentan una temperatura de disolución crítica superior (UCST, upper critical solution temperature), en la cual el sistema entra en la región de una sola fase al incrementar la temperatura, de C a A. Si al incrementar la temperatura el sistema pasa de una región miscible a una inmisible, se trata de un comportamiento de fases del que presenta una temperatura de disolución crítica inferior (LCST, lower critical solution temperature).



*Esquema 3.4 Distintos comportamientos de fases en disoluciones poliméricas. Las áreas no sombreadas representan regiones en las que está presente una sola fase.*

Las disoluciones poliméricas pueden presentar distintos comportamientos dependiendo de la temperatura. En el Esquema 3.4 se muestra un resumen de tipos de comportamiento de fase líquido-líquido binarios [42]. Respecto a los comportamientos básicos UCST (b) y LCST (c), un sistema puede presentar ambos. Un ejemplo de esto se observa en los esquemas D y E, en los cuales se muestra una región, o isla, de inmiscibilidad, rodeada por la zona miscible. Por otro lado, las UCST y LCST presentes en el diagrama D pueden unirse y presentar una forma de reloj de arena (F).

El comportamiento de fases puede ser muy complejo. Al introducir un tercer componente, este tercer componente puede incrementar o reducir la miscibilidad del sistema binario. En algunos casos, ciertos solutos aparentemente no solubles son disueltos por el par de disolventes, este efecto es llamado co-solvencia [43, 44].

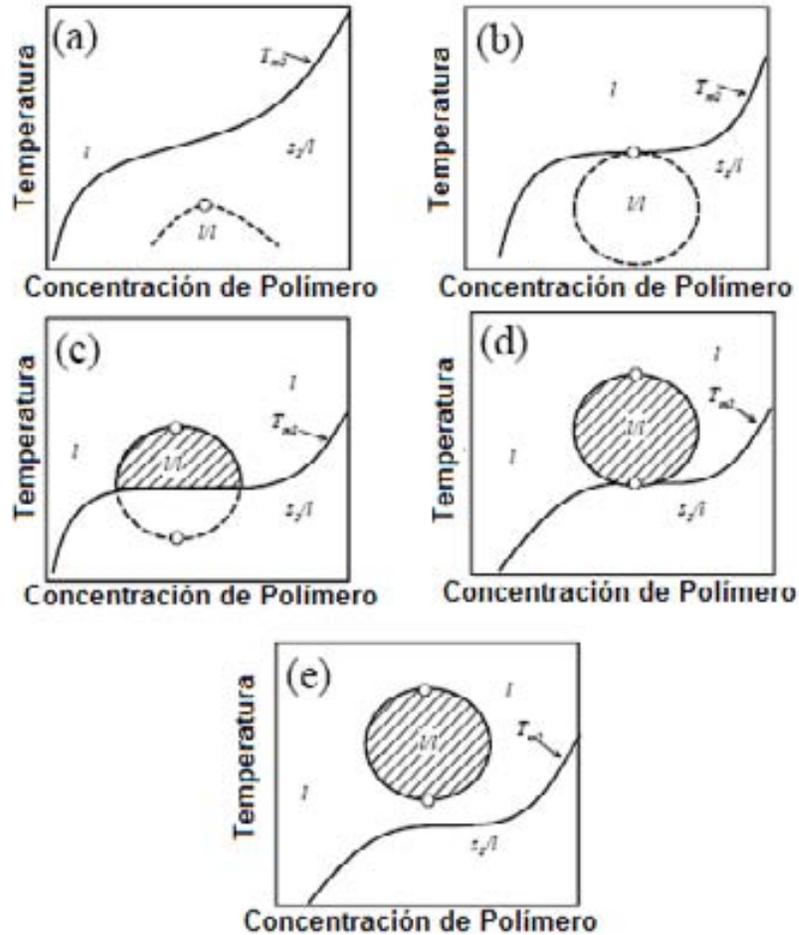
La transición entre las fases sólido-fluido es muy importante en las disoluciones poliméricas debido a que el polímero puede existir en estado cristalino si las cadenas poliméricas presentan estructura regular, como en el caso, en los polímeros lineales, tales como polietileno, polipropileno, policarbonato, nylon, etc. En una disolución, la temperatura necesaria para la cristalización o fusión puede abatirse de manera importante variando la concentración del disolvente. En una disolución de un polímero semi-cristalino, la formación de una segunda fase (sistema sólido-líquido) se presenta cuando la disolución se enfría por debajo de la temperatura de cristalización. Para un sistema binario, la temperatura de separación de fases sólido-líquido,  $T$ , puede describirse mediante la siguiente ecuación:

$$T = \frac{\Delta H_{mi}^0 / R + gT(1 - x_i)^2}{\Delta H_{mi}^0 / RT_{mi}^0 - \ln x_i}$$

En la ecuación anterior  $T_{mi}^0$  es la temperatura de fusión del componente puro,  $g$  es la función de interacción y  $x_i$  es la composición del componente  $i$ . En el Esquema 3.5 se presentan una serie de ejemplos de diagramas de fase (temperatura contra concentración de polímero) para un polímero semi-cristalino en disolución, calculado con la ecuación anterior [45].

En el Esquema 3.5 A se representa el límite de la fase líquido-líquido en el límite de la fase sólido-fluido. En el esquema B podemos apreciar como, se aproxima el punto crítico de la fase líquido-líquido al línea de fase sólido-líquido, conforme la temperatura de fusión del polímero ( $T_{m2}$ ) disminuye. Por otro lado, al disminuir el valor de la  $T_{m2}$ , el límite de la fase líquido-líquido muestra un comportamiento del tipo UCST, como en el esquema C, o bien

incluyendo ambos límites, (UCST y LCST), tal y como se muestra en los esquemas D y E. En el esquema 3.5  $T_{m2}$  es la temperatura de fusión de un polímero semi-cristalino y  $s_2$  representa la fase cristalina.



Esquema 3.5 Diagramas de fase mostrando la interacción en el equilibrio de las fases líquido-líquido y sólido-líquido [45]

Cuando una disolución polimérica pasa de la región estable a la región metaestable, el sistema puede presentar una sola fase, la cual es termodinámicamente inestable o bien presentar una separación de fases. Esto puede ocurrir a pesar de que la energía libre del sistema no presente valores del mínimo global. El cual corresponde a la línea tangente común de la curva de energía libre, pero se ubica en un mínimo local. Debido a lo anterior el sistema es estable a pesar de ligeras fluctuaciones de temperatura, presión o concentración; sin embargo, si dicha fluctuación es de cierta magnitud, el sistema se separará en dos fases coexistentes, una rica en polímero y otra rica en disolvente.

## **REFERENCIAS**

- [1] C. Cagniard de la Tour. Ann. Chim. Phys. **1822**, 21, 127-132
- [2] C. Cagniard de la Tour. Ann. Chim. Phys. **1822**, 21, 178-182
- [3] T. Andrews. Philos. Trans. R. Soc. London, **1869**, 159, 575-590
- [4] J. B. Hannay, J. Hogarth. Proc. Roy. Soc. **1879**, 29, 324-326
- [5] J. B. Hannay, J. Hogarth., Proc. Roy. Soc. **1880**,  
30, 178-188 [6] J. B. Hannay, Proc. Roy. Soc. **1880**,  
30, 484-489 [7] K. Zosel, Angewandte Chemie-International Edition in English, **1978**, 17,  
702.
- [8] G. S. You et al., Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, **2002**, 33, 233.
- [9] H. G. Daood et al., Journal of Supercritical Fluids, **2002**, 23, 143.
- [10] C. Erkey, Journal of Supercritical Fluids, **2000**, 17, 259.
- [11] D. T. Chen, C. A. Perman, M. E. Riechert, J. Hoven. Journal of Hazardous Materials. **1995**, 44, 53.
- [12] A. D. McNaught (Ed.). Compendium of Chemical Terminology. IUPAC Recommendations, Blackwell Science Ltd., Oxford (1997)
- [13] G. Brunner. Chem. Ing. Tech. 59, 12-22 (1987)
- [14] W. J. Ellison, K. Lamkaouchi, J.-M. Moreau. J. Mol. Liq. **1996**, 68, 171-279
- [15] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, E. Gomez de Azevedo, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, 2nd edition ed, Prentice-Hall Inc., Engelwood cliffs New Jersey, 1986.
- [16] F. Lavanchy, S. Fortini, T. Meyer, *Chimia*, **2002**, 56, 126.
- [17] J. R. Hyde, P. Licence, D. Carter, M. Poliakoff, *Applied Catalysis a-General*, **2001**, 222, 119.
- [18] P. E. Savage, S. Gopalan, T. I. Mizan, C. J. Martino, E. E. Brock, *AIChE Journal*, **1995**, 41, 1723.
- [19] Y.-P. Sun, *Supercritical fluid technology in materials science and engineering: syntheses, properties, and applications*, Marcel Dekker, Inc., Clemson, **2002**; p 582.
- [20] N. Ajzenberg, F. Trabelsi, F. Recasens, *Chemical Engineering & Technology*, **2000**, 23, 829.
- [21] D. Hancu, E. J. Beckman, *Green Chemistry*, **2001**, 3, 80.
- [22] J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, J. M. DeSimone, *Chemical Reviews*, **1999**, 99, 543.
- [23] C. Y. Tsang, W. B. Streett, *Chemical Engineering Science*, **1981**, 36, 993.

- [24] K. N. West *et al.*, *Journal of Physical Chemistry A*, **2001**, *105*, 3947.
- [25] W. Leitner. *Top. Curr. Chem.* **1999**, *206*, 107-132
- [26] E. J. Beckman, *Journal of Supercritical Fluids*, **2004**, *28*, 121.
- [27] J. D. Holmes, D. C. Steytler, G. D. Rees, B. H. Robinson. *Langmuir*, 1998, *14*, 6371-6376
- [28] J. D. Holmes, K. J. Ziegler, M. Audriani, C. T. J. Lee, P. A. Bhargava, D. C. Steytler, K. P. Johnston. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 5703-5711.
- [29] S. Kamat, J. Barrera, E. J. Beckman, A. J. Russell. *Biotechnol. Bioeng.* **1992**, *40*, 158-166
- [30] S. Kamat, G. Critchley, E. J. Beckman, A. J. Russell. *Biotechnol. Bioeng.* **1995**, *46*, 610-620.
- [31] G. H. Lorimer, M. R. Badger, T. J. Andrews. *Biochemistry*, **1976**, *15*, 529-536
- [32] G. H. Lorimer, H. M. Mizioroko. *Biochemistry*, **1980**, *19*, 5321-5328.
- [33] W. Leitner. *Top. Curr. Chem.* **1999**, *206*, 107-132.
- [34] W. Leitner. *Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257-284.
- [35] R. Fink, D. Hancu, R. Valentine, E. J. Beckman. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 6441-6444.
- [36] F. Rindfleisch, T. P. DiNoia, M. A. McHugh. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15581-15587
- [37] A. V. Yazdi, E. J. Beckman. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 3644-3652
- [38] D. Patterson, *Polymer Engineering and Science*, 1982, *22*, 64.
- [39] M. Kemmere. *Supercritical Carbon Dioxide for Sustainable Polymer Processes*. Kemmere, M.; Meyer, T., Editores. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [40] C. F. Kirby, M. A. McHugh, *Chemical Reviews*, **1999**, *99*, 565.
- [41] Utracki, L. A. (1994). *Thermodynamics and Kinetics of Phase Separation*. In D. Klemperer, L. H. Sperling and L. A. Utracki. (Eds.), *Interpenetrating Polymer Networks, Advances in Chemistry 239*,. (pp. 77-123). Washington DC: American Chemical Society.
- [42] Scott, R. L; Van Konynenburg, P. H. *Discussions of the Faraday Society.* **1970**, *49*, 87-97.
- [43] Scheidgen, A. L. and Schneider, G. M.. *J. Chem. Thermodynamics*, **2000**, *32*, 1183.
- [44] Gauter, K., Peters, C. J., Scheidgen, A. L. and Schneider, G. M. *Fluid Phase Equilibria*, **2000**, *171*, 127.
- [45] Koningsveld, R., Stockmayer, W. H. and Nies, E. (2001). *Polymer Phase Diagrams: A Textbook*. Oxford: Oxford University Press.

### ESTADO DEL ARTE

#### 4.1 ANTECEDENTES

Uno de los retos vigentes en CRP es poder obtener arquitecturas controladas en medios ambientalmente amigables, tales como agua o dióxido de carbono en condiciones supercríticas. La CRP se ha llevado a cabo en sistemas heterogéneos tales como suspensión, dispersión, emulsión *ab initio*, emulsión sembrada y mini emulsión, utilizando agua como fase continua, en cada caso con distintos grados de éxito. Llevar a cabo polimerizaciones CRP en medio disperso, además de las ventajas propias de CRP respecto al control de la microestructura, permite obtener materiales con morfologías novedosas, las cuales seguramente abrirán una nueva clase de materiales poliméricos para uso en la industria de recubrimientos, y como polímeros de especialidad [1].

Aunque las técnicas de CRP en masa y solución se consideran ya bien entendidas, en el caso de polimerizaciones en fase heterogénea la ya de por sí complicada cinética de polimerización se complica aún más por la partición de especies en las distintas fases. La rapidez de transporte de las especies activas y durmientes hacia el sitio de reacción, las reacciones en la fase acuosa, la selección de surfactante, el control de la distribución de tamaños de partícula (PSD) y la solubilidad así como el transporte del agente controlador, o bien de su grupo  $R^\bullet$  del mismo (caso RAFT) son aspectos adicionales que hacen más complicadas las polimerizaciones CRP en fase dispersa [2,3].

La síntesis de polímeros y copolímeros vía CRP en fase dispersa, principalmente en emulsión utilizando controladores del tipo RAFT, ha enfrentado diversos problemas que incluyen baja rapidez de polimerización, pérdida de estabilidad de la emulsión, pérdida del carácter viviente, escasa migración del controlador a la fase reactiva, o insolubilidad del mismo en alguna fase presente en el sistema [4-7].

La polimerización en mini emulsión permite un mejor control de la polimerización, comparado con la polimerización en emulsión, para la mayoría de los sistemas CRP, ya sea que se trate de aquellos con transferencia reversible o con terminación reversible. Al eliminar

(idealmente) la etapa de nucleación de partículas, se resuelven en gran medida los problemas de difusión del agente controlador hacia la fase acuosa. No obstante, prevalecen los aspectos y problemas relacionados con la entrada de radicales hacia las gotas de monómero o hacia las partículas. La partición del agente controlador entre las fases y cómo afecta éste a la rapidez de crecimiento de los oligo-radicales en la fase acuosa constituyen temas importantes de investigación. La alta concentración de oligómeros a bajas conversiones en sistemas CRP parece tener un papel importante en problemas de estabilidad coloidal, aunque esto es aún una conjetura que debe estudiarse con profundidad [8,9].

#### **4.2 CRP VÍA RAFT EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS**

Debido a todo lo anterior, es un hecho que ésta es un área que requiere de un estudio profundo y sistemático en distintas direcciones: la síntesis de controladores adecuados para los sistemas en fase dispersa, el entendimiento de estos sistemas y la conveniencia de aplicar un tipo de controlador u otro, el estudio de las condiciones óptimas de operación para cada caso y el modelamiento, todo esto con el objetivo de entender como se desarrollan los distintos mecanismos y fenómenos presentes en dichos sistemas. En la Tabla 4.1 se incluye una revisión bibliográfica sobre CRP vía RAFT en sistemas dispersos.

*Tabla 4. 1. CRP utilizando controladores RAFT en, Emulsión (E), Mini emulsión (ME) y Suspensión (S) utilizando agua como fase continua del sistema*

<b>Sistema</b>	<b>Monómero</b>	<b>Controlador</b>	<b>Comentarios</b>	<b>Ref.</b>
E	Estireno	Ditiobenzoatos	Se observan altas polidispersidades	[10]
E	Estireno	ácido S-tiobenzoilo tioglicólico	Hasta ~ 40% conv, momento en que se presentó floculación masiva	[4]
E	Estireno	Ditioacetatos	Polimerización sembrada de estireno; énfasis en transporte del agente RAFT y rapidez de polimerización	[6]
ME	Estireno y Metacrila- tos	Ditiobenzoatos	Capa rica en monómero alrededor de partículas que ocasiona alta PDI (~3-5)	[11]

<i>Sistema</i>	<i>Monómero</i>	<i>Controlador</i>	<i>Comentarios</i>	<i>Ref.</i>
ME	Metacrilato de metilo y acrilato de butilo	Diferentes agentes RAFT	Homopolimerizaciones de estireno, MMA y BA con diferentes agentes RAFT; también sintetizaron copolímeros en bloque estireno/ MMA y estireno/BA.	[12]
ME	Estireno y Metacrilato de butilo	Ditiobenzoatos	Estudio de estabilidad en ME estabilizadas iónicamente.	[13]
ME	Estireno	Ditioacetatos	KPS como iniciador. T= 75 °C. Se obtiene mayores conversiones con el agente RAFT PEPDTA, que con CDB y PEDB.	[14]
E	Ácido Acrílico y Acrilato de Butilo	Ditioacetatos	PD = 1.11, Se produce un macro agente RAFT. Reporte de peso molecular.	[15]
E	Estireno	Xantatos	Emulsión sembrada, uso de agentes con constante de transferencia baja (aprox.0.7). Estudio detallado de la entrada de radicales a la fase orgánica.	[7]
E	Metacrilato de Metilo	Suriniferter	Sistema iniciado por radiación UV en ausencia de iniciador y de surfactante. Estudio sobre conversión, peso molecular y distribución de tamaño de partícula.	[16]
ME	Ácido Acrílico, Estireno y Acrilato de Butilo	Macro Agentes	El macro agente RAFT actúa como estabilizador de la gotas. Se evita la nucleación secundaria.	[17]
E	Metacrilato de metilo, Estireno y Acrilato de Butilo	Xantatos	Sistema sembrado con PMMA. Operación semi-batch. Obtención de nanoestructuras de núcleo-coraza con MW controlado.	[18]

<i>Sistema</i>	<i>Monómero</i>	<i>Controlador</i>	<i>Comentarios</i>	<i>Ref.</i>
ME	Metacrilato de Metilo	Con grupo terminal de ácido carboxílico	T = 60, 70 y 80 °C. Estudios sobre potencial Z y conductividad del polímero.	[19]
ME	Acrilato de n-butilo	Multifuncional	Se obtienen copolímeros con multibloques. Se reporta peso molecular	[20]
ME	Estireno y Acrilato de n-butilo	Ditioacetatos	Composición de los copolímeros dependiente del flujo, temperatura, o el momento en el que se agrega el segundo monómero.	[21]
ME	Metacrilato de Metilo y Estireno	Ditioacetatos	Estudia el efecto de la concentración inicial de los monómeros en las propiedades del copolímero.	[22]
ME	Estireno	Ácidos ditiobenzóico y 1-fenil-etiléster	Se comparan dos controladores, así como un macro controlador. Se comparan resultados de ME con los obtenidos en masa, AIBN, 85°C.	[23]
S	Metacrilato de Metilo	2-cianoprop-2-il ditobenzoato	Comparación entre suspensión y masa. AIBN, estimación de $k_p$ , buen control del $M_n$	[24]
E	Estireno y Ácido acrílico	Trioésteres	Se forman a partir del controlador pequeños bloques hidrofóbico-fílico con monómero. Se forman micelas con estos bloques.	[25]
E	Estireno y Uretano	Ácido 4-((benzoditioil)metil) Benzóico	Copolímeros de PSTY-PU utilizando macromonómeros de PU.	[26]

<b>Sistema</b>	<b>Monómero</b>	<b>Controlador</b>	<b>Comentarios</b>	<b>Ref.</b>
E	Estireno	2-fenilprop-2-il fenilditioacetato	Emulsión sembrada, iniciada por rayos $\gamma$ . Modelado vía MonteCarlo	[27]
E	Estireno y Acrilato de butilo	Ácido <i>S</i> -tiobenzoil tioglicólico	Operación Batch: Vazo-68 y Rhodacal DBS. Operación Semibatch: AIBN y PDBS Simulación de composición del copolímero	[28]
ME	Acetato de Vinilo	Metil (etiloxicarbono tioil) sulfanil acetato (MESA)	Comparación de sistemas en masa y en ME, AIBN como iniciador, menor conversión en ME, variación de relación $[MESA]_0/[AIBN]_0$	[29]
ME	Meta acrilato de butilo	2-cianoprop-2-il itiobenzoate	Se utiliza la b-Ciclodextrina como estabilizador y medio de transporte del agente RAFT a las gotas de monómero, ( $1.2 < M_w/M_n < 1.3$ )	[30]
ME	Estireno	1-Feniletil fenil-ditioacetato (PEPDTA)	Alimentación continua de monómero provocando incremento del PM. Uso de AIBN, SDS y HD como iniciador, surfactante y estabilizador, respectivamente.	[31]
ME	Estireno y Metacrilato de metilo	Ácido 4-Ciano-4-(tiobenzoil) Sulfonil Pentanoico (CVADTB)	Uso de monómeros amfifílicos, catiónicos y aniónicos para estabilizar las partículas en ME. En el caso del poli(MMA) mayor tamaño de cadena que los sistemas estabilizados tradicionalmente.	[32]
E	Estireno	Ditiobenzoato de bencilo	Obtención de copolímeros. Uso del poliestireno- <i>b</i> - poli(cloruro de vinilbencil trietilamonio) para estabilizar la emulsión.	[33]

<i>Sistema</i>	<i>Monómero</i>	<i>Controlador</i>	<i>Comentarios</i>	<i>Ref.</i>
ME	Acetato de vinilo	Metil (etiloxicarbono tioil) sulfanil acetato (MESA)	PDI < 1.2 Uso de iniciador soluble en agua (VA-044). Se alcanzó 92% de conversión en 30 minutos.	[34]
ME	Estireno	Fenil 2-propil fenil ditioacetato	Síntesis de nanocápsulas con coraza de poliestireno y núcleos líquidos.	[35]
ME	Estireno	4- ácido toluen ditiobenzoato, Ditiobenzoato de bencilo (BDB)	Obtención de nanoesferas de poliestireno con grupo funcional carboxilo. La cantidad de radicales es el doble en el sistema controlado con TADB que en el sistema controlado con BDB.	[36]
ME	Estireno y Acrilato de butilo	1-feniletil Fenilditioacetato	Se utiliza un conjunto de reactores CSTR en serie, obteniendo copolímeros en bloque	[37]
ME	Acrilato de butilo	Distintos agentes RAFT multifuncional es	Los agentes multifuncionales contienen, en algunos casos, copolímeros multibloques.	[38]
ME	Estireno	1-feniletil fenilditioacetato (PEPDTA)	Se utiliza un reactor tubular. Flujo no laminar con: $Re \leq 20$ . Estudios de conversión vs tiempo de residencia.	[39]
E	Meta acrilato de butilo	2-Fenilprop-2-il fenilditioacetato (PPPDTA)	Polimerización inducida por rayos $\gamma$ . Uso de surfactantes poliméricos solubles en álcalis. Obtención de copolímeros	[40]
E	Meta acrilato de metilo	2-Cianoprop-2-il ditiobenzoato	Importancia de la estabilidad de las gotas en el control de la polimerización y la PD Modelado del intervalo I de la polimerización.	[41]

<i>Sistema</i>	<i>Monómero</i>	<i>Controlador</i>	<i>Comentarios</i>	<i>Ref.</i>
ME	Estireno	Agente RAFT Co- oligómero de estireno y ácido maléico	Estudio de la nano encapsulación de la polimerización en mini emulsión	[42]
E	Estireno	Se toman valores de Agentes RAFT de alta actividad	Modelo implementando Monte Carlo. Estudio del comportamiento del agente RAFT y el grupo R• en el sistema cero- uno.	[43]
E	Estireno	1-Feniletil fenilditio- acetato Xantato	Estudio del efecto de desgasificar el sistema para formar la emulsión de estireno en agua.	[44]
ME	Estireno	Oligómeros estirénicos de 1-Feniletilfenil ditioacetato (PS_PEPDTA) y 2-Ciano prop-2-il ditiobenzoato (PS-CPDB)	Modelado de la polimerización RAFT en ME de sistemas 1-0. Estimación de los valores de $K_{eq}$ para cada controlador. Estudio de la $[I]_0$ y $[RAFT]_0$ .	[45]
ME	Estireno	1-Feniletilfenil ditioacetato (PEPDTA) 2-Cianoprop- 2-il ditiobenzoato (CPDB)	Se estudia el mecanismo, variación de $[I]_0$ y $[RAFT]_0$ así como surfactante y estabilizador. Estudio del tamaño de partícula.	[46]

### **4.3 POLIMERIZACIÓN EN scCO<sub>2</sub>**

Los problemas de contaminación ambiental han promovido la búsqueda de disolventes que tengan bajo o nulo impacto adverso al medio ambiente. Si bien el agua fue por mucho tiempo un disolvente muy atractivo, la necesidad de invertir en procesos costosos y no siempre eficaces de tratamiento de aguas de desecho ha promovido la búsqueda de otras alternativas. El dióxido de carbono en condiciones supercríticas (scCO<sub>2</sub>) se ha convertido en una alternativa muy importante, tanto desde el punto de vista ambiental, como por las ventajas tecnológicas que ofrece. En la Tabla 4.2, se incluyen las principales Patentes registradas sobre la aplicación del scCO<sub>2</sub> como disolvente en procesos de polimerización.

*Tabla 4.2. Patentes relacionadas con Polimerización en scCO<sub>2</sub>*

<b><i>Título</i></b>	<b><i>Condiciones de reacción</i></b>	<b><i>Comentarios</i></b>	<b><i>Ref.</i></b>
Polymerization process and compositions thereof.	100 a 160 °C  69 a 414 bar	Propone proceso de polimerización radicalica viviente en scCO <sub>2</sub> y SO <sub>2</sub> , emplea nitroxidos similares al TEMPO. Según la patente el SO <sub>2</sub> acelera la velocidad de reacción.	[47]
Polimerización carbocatiónica de monómeros olefinicos en scCO <sub>2</sub> .	31 a 60°C  75 a 200 bar	Presenta proceso para polimerización carbocatiónica de monómeros olefinicos. Agrega SO <sub>2</sub> para acelerar la reacción.	[48]
Polymerization of non-fluorinated monomers in carbon dioxide.	65°C  340 bares	Propone proceso de síntesis de un polímero soluble en agua derivado de 1-vinil-2-pirrolidona usando PFOA como tensoactivo y AIBN como iniciador.	[49]
Continuous process for making polymers in carbon dioxide.	75°C  275 bares	Describe un proceso continuo para polimerizar un monómero en CO <sub>2</sub> , emplea un reactor CSTR y filtros para separar el polímero.	[50]

<i>Título</i>	<i>Condiciones de reacción</i>	<i>Comentarios</i>	<i>Ref.</i>
Methods of CO <sub>2</sub> -assisted reactive extrusion.	45 a 200°C  50 a 400 bar	Proceso de extrusión reactiva conteniendo al menos un polímero, un oligómero, iniciador y CO <sub>2</sub> .	[51]
Phosphate fluorosurfactants for use in carbon dioxide.	Dentro de la región supercrítica.	Propone la evaluación de la solubilidad de tensoactivos fluoro fosfatados y su síntesis.	[52]

Dado que el CO<sub>2</sub> es un gas ambiental, los polímeros pueden ser separados del medio de reacción por simple despresurización, obteniendo un producto seco. Con ello se evitan los costosos procesos de secado que requieren un alto consumo energético. Por otro lado, debemos tener en cuenta que el scCO<sub>2</sub> es buen disolvente para la mayoría de los compuestos no polares y algunos compuestos polares de bajo peso molecular [53], pero es un disolvente pobre para la mayoría de los polímeros de alto peso molecular. Los únicos polímeros que tienen buena solubilidad en CO<sub>2</sub> supercrítico son los fluoropolímeros amorfos y los silicones[54].

Otro aspecto que ha recibido mucha atención en la literatura es el de los tipos de reacciones de polimerización que pueden llevarse a cabo en scCO<sub>2</sub>. Se han realizado polimerizaciones en scCO<sub>2</sub> por crecimiento de cadena, incluyendo polimerizaciones por radicales libres (procesos en solución, dispersión y emulsión), catiónicas, catalizadas con metales de transición, y térmicas por ruptura de anillo. También se han llevado a cabo polimerizaciones por crecimiento en etapas, incluyendo policondesación en fase fundida, polimerizaciones sol-gel y acoplamiento oxidativo. Se han publicado artículos de revisión más recientes que ahondan en las ventajas y limitaciones de las polimerizaciones en scCO<sub>2</sub>, y en los tipos de reacciones de polimerización que se han llevado a cabo (abarcando más monómeros, copolímeros, o haciendo estudios más profundos o con diferente enfoque de los mecanismos de reacción descritos en distintos reportes [54-61].

En cuanto a la evaluación de constantes cinéticas, en este tipo de sistemas se ha aplicado la técnica de polimerización con pulsos de láser (PLP) al caso de polimerización en scCO<sub>2</sub> para evaluar las constantes cinéticas de propagación de estireno, metacrilato de metilo y acetato de

vinilo. También se ha evaluado la constante cinética de terminación,  $k_t$ , para la polimerización de estireno en  $scCO_2$  usando espectroscopía de infrarrojo (FT-IR/NIR) midiendo conversión, y de allí infiriendo  $k_t$ , usando valores a bajas conversiones [62-65]. En la Tabla 4.3 se proporciona un recuento de distintas investigaciones realizadas sobre sistemas de polimerización en  $scCO_2$ .

*Tabla 4.3. Polimerizaciones en CO2 en condiciones supercríticas en Emulsión (E), Solución (S) y Dispersión (D)*

<i>Sistema</i>	<i>Monómero</i>	<i>Condiciones de Reacción</i>	<i>Comentarios</i>	<i>Ref.</i>
S	Estireno	80°C 200 a 1500 bar	Se determina el efecto de las condiciones de operación sobre $k_p$ respecto al valor obtenido en masa, conversión de 34.4%.	[66]
S	Estireno	80°C 300 bar	Se observa el efecto de la concentración del agente RAFT en el sistema. Seguimiento de los sistemas hasta 3 horas.	[67].
S	Acrilato de Metilo	80°C 300 bar	Estudio de el efecto de la concentración del agente RAFT en el sistema. Hasta 11 horas de tiempo de polimerización.	[68].
D	Dimetil Siloxano	59.4°C 207 bar	Primera síntesis de fluoropolímeros reportada. 48 h reacción.	[69]
D	Estireno Metacrilato de Metilo	65°C 164 a 181 bar 63 a 67°C 153 a 196 bar.	Estimación de $k_p$ por PLP-SEC. Conversión = 3% en 10 min de reacción.	[70]
D	Metacrilato de Metilo Acrilato de Butilo	30°C 1000 bar	Bajas conversiones, 2.2 al 4.1%, el objetivo es determinar la $k_p$ .	[71]

<i>Sistema</i>	<i>Monómero</i>	<i>Condiciones de Reacción</i>	<i>Comentarios</i>	<i>Ref.</i>
D	Estireno	40 a 80°C, 300 a 1500 bar	Bajas conversiones, 3.5%, solo 10 min de reacción, obtención de kp por PLP-SEC.	[72]
D	Estireno	100 a 160 °C 69 a 414 bar	Proceso de CRP en sc CO <sub>2</sub> y SO <sub>2</sub> , nitróxidos similares al TEMPO.	[73]
D	Metacrilato de Metilo	65°C 204 bar	Se utiliza el poliperfluorooctil acrilato, Poly(FOA) como tensoactivo. 4 horas de polimerización.	[74]
D	Metacrilato de Metilo	65°C 145 a 331 bar	Obtención de partículas esféricas con diámetros entre 1.55 y 2.86 mm. Hasta 4 horas de reacción.	[75]
D	Metacrilato de Metilo Dimetil Siloxano	65°C 340 bar	Uso de PDMS-macro monómero como tensoactivo. Conversiones de 24 a 94% en 4 a 21 horas de reacción.	[76]
D	Estireno	65°C 204 o 345 bar	El Poly(FOA) no es buen surfactante para el caso STY.	[77]
D	Estireno	65°C 365 bar	Estudio sobre la importancia de la relación del tamaño de bloque en el estabilizador, poly(styrene-b-dimethylsiloxane)	[78]
D	Metacrilato de Metilo	65°C 207 a 276 bar	Uso de un macro monómero de siloxano, hasta 5 horas de reacción.	[79]
D	Metacrilato de Metilo	65°C 138 a 345 bar	Se determina que la nucleación es dominada por coagulación, así como regiones controladas por coagulación.	[80]
D	Metacrilato de Metilo	65°C 207 a 241 bar	Seguimiento calorimétrico de la reacción. Se obtuvieron perfiles de potencia, temperatura y presión contra tiempo.	[81]

<i>Sistema</i>	<i>Monómero</i>	<i>Condiciones de Reacción</i>	<i>Comentarios</i>	<i>Ref.</i>
D	Estireno	31 a 60°C 75 a 200 bar	Proceso para polimerización carbocatiónica de monómeros olefínicos.	[82]
D	Metacrilato de Metilo	65°C 202 bar	Emplea la ecuación de Sánchez-Lacombe para calcular las concentraciones.	[83]
D	Metacrilato de Metilo	65°C 140 bar	Comparación entre la rapidez de reacción y rapidez de difusión entre las fases.	[84]
D	Estireno Divinil benceno	65°C 140 bar	Efecto provocado por las condiciones de operación y las constantes cinéticas físicos sobre conversión, Mn, punto de gel, densidad de entrecruzamiento, fracción gel.	[85]
E	Metacrilato de Metilo	75°C 350 bar	Conversión del 45%, 4 h de reacción, obtención de látex similar al obtenido en masa.	[86]
E	Estireno	65 80°C 100 a 300 bar	Emulsión de CO <sub>2</sub> en agua, obtención de material poroso. Uso de tensoactivo fluorado.	[87]

#### **4.4 CRP EN scCO<sub>2</sub>**

Hasta este punto se han descrito en forma independiente los avances en CRP vía RAFT en sistemas heterogéneos y el progreso en el estudio de la polimerización en scCO<sub>2</sub>. Esta investigación ha sido motivada al considerar la posibilidad de producir materiales con estructura controlada vía RAFT, en procesos en fase dispersa donde la fase continua sea scCO<sub>2</sub>. Esta inquietud ha motivado a distintos grupos de investigación a enfocar esfuerzos en este tipo de sistemas. Si bien es un área aún en desarrollo la investigación realizada comienza

a plasmarse mediante distintos reportes. En la Tabla 4.4 se incluyen los estudios reportados sobre síntesis de polímeros vía CRP en scCO<sub>2</sub>.

Tabla 4.4 Polimerización Radicálica Controlada en scCO<sub>2</sub>

<b>Técnica CRP</b>	<b>Monómero</b>	<b>Condiciones de Reacción</b>	<b>Comentarios</b>	<b>Ref.</b>
NMRP	Estireno	125°C 300 bar	Conversión de 43 y 86. Se usó TEMPO como controlador.	[88]
ATRP	Metacrilatos fluorados	85°C 338 bar	Se utilizó como ligante 4,4'-di(tridecafluoro-1,1,2,2,3,3-hexahidronil)-2,2'-bipiridina	[89]
NMRP	Estireno	110°C 70 bar	Aplican el concepto <i>inistab</i> , en este caso un iniciador azo con base en PDMS así como un macroiniciador polimérico con estructura de alcoxiamina	[90]
RAFT	Estireno	80°C 300 bar	Se propone mecanismo de terminación. Mide velocidad de reacción en función de la concentración de agente RAFT, se uso CDB.	[91]
RAFT	Acrilato de Metilo	80°C 300 bar	Estudio similar al de STY, proponiendo constantes cinéticas.	[92]
RAFT	Metacrilato de Metilo	65°C 276 bar	Ditionaftilato de $\alpha$ -cianobencilo como agente RAFT, MMA y Krytox	[93]
RAFT	Metacrilato de Metilo	65°C 276 bar	Validación de controladores RAFT con MMA y Krytox como tensoactivo.	[94]
ATRP	Metacrilatos	65°C 276 bar	Obtienen copolímeros en bloque utilizando macroligantes	[95]

Dentro de la CRP en scCO<sub>2</sub> cabe mencionar que los primeros estudios fueron realizados por el grupo de investigación de Xerox, quienes reportaron la polimerización de estireno con TEMPO (NMRP)[88]. Posteriormente, Xia et al. [89], reportaron la polimerización radicálica

controlada con mecanismo ATRP llevada a cabo en  $scCO_2$ . Finalmente, los pioneros en CRP vía RAFT en  $scCO_2$  fueron los miembros del grupo de Vana y Beuermann [91-92]. Sin embargo, el grupo de Howdle ha reportado recientemente distintos estudios sobre estos sistemas [93,94].

En lo que se refiere al modelamiento matemático de procesos de polimerización en  $scCO_2$ , hay pocos estudios en la literatura. El grupo de DeSimone modeló la polimerización heterogénea del fluoruro de vinilideno (VDF) suponiendo que el proceso es homogéneo [96]. Los grupos de Kiparissides y Morbidelli modelaron la polimerización radicalica convencional en dispersión de metacrilato de metilo (MMA) en  $scCO_2$  [97, 98]. El grupo de Morbidelli también modeló la polimerización de VDF, pero considerando la naturaleza heterogénea del proceso [99]. Destacan también los trabajos del grupo del Dr. Eduardo Vivaldo-Lima, en el cual participa el suscrito. Se han modelado sistemas de copolimerización con entrecruzamiento de monómeros vinílicos/divinílicos en  $scCO_2$  [85] y homopolimerizaciones, tanto de monómeros fluorados [100] como de MMA, considerando distintos tipos de sistemas, variando el tipo de tensoactivo y planteando distintas hipótesis sobre los procesos de partición de las especies entre la fase continua y dispersa, sobre todo en las primeras etapas de la polimerización[101].

En cuanto al modelado de sistemas de polimerización vía CRP se puede comentar que ha sido un tema ampliamente estudiado por distintos grupos de investigación, sin embargo cabe destacar que en el grupo en el cual participa el suscrito se cuenta con amplia experiencia en este rubro, incluyendo sistemas controlados vía ATRP [102], NMRP [103-105], RAFT [106] e INIFERTER [107].

## **REFERENCIAS**

- [1] Matyjaszewski, K. (Editor). *Controlled/Living Radical Polymerization. Progress en ATRP, NMP and RAFT*. ACS Symposium Series. American Chemical Society, 2000.
- [2] Cunningham M. Prog. Polym. Sci., **2002**; 27, 1039-1067.
- [3] Qiu J., Charleux B. & Matyjaszewski K. Prog. Polym. Sci., **2001**; 26, 2083-2134.
- [4] Uzulina, I.; Kanagasabapathy, S.; Claverie J. Macromol. Symp. **2000**, 150, 33-38.
- [5] Monteiro, J. M; De Barbeyrac, J. Macromolecules **2001**, 34, 4416-4423
- [6] Prescott, S.W. et.al. Macromolecules **2002**, 35, 5417-5425.
- [7] Smulders, Wilfred; Gilbert, Robert G. and Monteiro, Michael J. Macromolecules **2003**, 36, 4309-4318.
- [8] Gilbert, R., *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*. Academic Press, 1995
- [9] Antonietti M. & Landfester K. Prog. Polym Sci., **2002**; 27 689-757
- [10] Monteiro, M. J ; Hodgson, M. J ; de Brouwer, H. Journal Polymer Science, Polym. Chem. **2000**, 38, 3864-3874.
- [11] De Brouwer, H; Tsavalas, J. G; Schork, F. J; Monteiro, M. J. Macromolecules **2000**, 33, 9239-9246.
- [12] Butté, A.; Storti, G.; Morbidelli, M. Macromolecules **2001**, 34, 5885-5896.
- [13] Tsavalas, J; Luo, Y; Schork, F.J; Macromolecules, **2001**, 34, 5501-5507.
- [14] Lansalot, Muriel; Davis, Thomas P. Heuts Johan P. A. Macromolecules **2002**, 35, 7582-7591.
- [15] Ferguson, Christopher J.; Hughes, Robert J.; Pham, Binh T. T.; Hawket, Brian S.; Gilbert, Robert G.; Serelis, Algirdas K. and Such, Christopher H. Macromolecules **2003**, 35, 9243-9245.
- [16] Shim, Sang Eun; Shin, Yoda; Jun, Jong Won; Lee, Kangseok; Jung, Hyejun and Choe, Soonja. Macromolecules **2003**, 36, 7994-8000.
- [17] Pham, Binh T. T; Nguyen, Duc; Ferguson, Christopher J; Hawket, Brian S.; Serelis, Algirdas K; Christopher H. Such. Macromolecules **2003**, 36, 8907-8909.
- [18] Smulders, Wilfred and Monteiro, Michael J. Macromolecules **2004**, 37, 4474-4483
- [19] Shim, Sang Eun; Lee, Huije and Choe, Soonja. Macromolecules **2004**, 37, 5565-5571
- [20] Bussels, Raf; Bergman-Göttgens, Christianne; Meuldijk, Jan; Koning, Cor. Macromolecules **2004**, 37, 9299-9301.
- [21] Smulders, Wilfred W.; Jones, Christopher W. and F. Schork, Joseph. Macromolecules **2004** 37, 9345-9354.

- [22] Luo, Y. And Liu X. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2004, 42, 6248–6258.
- [23] Uzulina, I., Gaillard, N., Guyot, A. & Claverie J. C.R. *Chimie*, **2003**, 6, 1375-1384
- [24] Biasutti, J.D., Davis, T.P., Lucien F.P. & Heuts J. J. *Of Pol. Sci. Part A: Pol Chem*. **2005** 43, 2001-2012.
- [25] Ferguson, Christopher J.; Hughes, Robert J.; Pham, Binh T. T.; Hawckett, Brian S.; Gilbert, Robert G.; Serelis, Algirdas K. and Such, Christopher H. *Macromolecules* **2005**, 38, 2191-2204.
- [26] Yu-Zi Jin, Yoon Bong Hahn, Kee Suk Nahm & Youn-Sik Lee. *Polymer*, **2005**, 46, 11294–11300.
- [27] Stuart W. Prescott, Mathew J. Ballard, Ezio Rizzardo; Robert G. Gilbert. *Macromolecules* **2005**, 38, 4901-4912
- [28] Marvin R. Rivera, Angel A. Rodríguez-Hernández, Norma Hernández, Patricia Castillo, Enrique Saldívar, and Leonardo Ríos. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 2792-2801
- [29] James P. Russum, Nicholas D. Barbre, Christopher W. Jones, F. Joseph Schork. *J. Pol. Sci. Part A Pol. Chem.* **2005**, 43, 2188–2193.
- [30] Feng Zhang, Peihong Ni, Qingfeng Xiong & Zhangqing Yu. *J. Pol. Sci. Part A Pol. Chem.* **2005**, 43, 2931–2940.
- [31] Lei Yang, Yingwu Luo & Bogeng Li. *J. Pol. Sci. Part A. Pol. Chem.* **2005**, 43, 4972–4979
- [32] H. Matahwa, J. B. McLeary, R. D. Sanderson. *J. Pol. Sci. Part A Pol. Chem.* **2006**, 44, 427–442.
- [33] Maud Save, Maggy Manguian, Christophe Chassenieux, and Bernadette Charleux *Macromolecules* **2005**, 38, 280-289.
- [34] Ryan W. Simms, Thomas P. Davis, Michael F. Cunningham. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 592–596.
- [35] André J.P. van Zyl, Rutger F.P. Bosch, James B. McLeary, Ronald D. Sanderson, Bert Klumperman. *Polymer* **2005**, 46, 3607–3615.
- [36] Huije Lee, Jung Min Lee, Sang Eun Shim, Byung Hyung Lee, Soonja Choe. *Polymer* 2005, 46, 3661–3668
- [37] Wilfred W. Smulders, Christopher W. Jones, F. Joseph Schork. *Macromolecules*, **2004**, 37, 9345–9354.
- [38] Raf Bussels, Christianne Bergman-Göttgens, Jan Meuldijk, Cor Koning. *Macromolecules*, **2004**, 37, 9299–9301.

- [39] James P. Russum, Christopher W. Jones, and F. Joseph Schork. *AIChE Journal*, **2006**, 52, No. 4
- [40] Shijie Wang, Ye Qiang, Zhicheng Zhang ., Xinbo Wang. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*(2006) (Article in press)
- [41] Yingwu Luo & Xiufeng Cui.. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 44, 2837–2847 (2006)
- [42] Yingwu Luo & Hongyan Gu. *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 21–25
- [43] Stuart W. Prescott, Mathew J. Ballard, Ezio Rizzardo & Robert G. Gilbert. *Macromol. Theory Simul.* 2006, 15, 70–86
- [44] Julia Hartmann, Carl Urbani, Michael R. Whittaker & Michael J. Monteiro *Macromolecules* 2006, 39, 904-907
- [45] Yingwu Luo, Rui Wang, Lei Yang, Bo Yu, Bogeng Li & Shiping Zhu. *Macromolecules* 2006, 39, 1328-1337.
- [46] Lei Yang, Yingwu Luo & Bogeng Li *Polymer* 47 (2006) 751–762
- [47] Odell P.G.; Hamer, G.K. , US Patent 5,552,502, September 1996b.
- [48] Kennedy et al.. United States Patent 5,376,744. Diciembre 27, 1994.
- [49] DeSimone et al. United States Patent 6512062. Enero 28, 2003.
- [50] Charpentier et al. United States Patent 6914105. Julio 5, 2005.
- [51] Royer et al. United States Patent 6900267. Mayo, 31, 2005.
- [52] DeSimone J. et al. Patente 6684525B2. Febrero 3, 2004.
- [53] Hyatt J.A. *J. Org. Chem.*, 49, 5097-5101, **1984**.
- [54] Kendall J.L.; Canelas, D.A.; Young, J.L.; DeSimone, J.M. *Chem. Rev.*, 99, 543-563, **1999**.
- [55] Howdle S. *Green Chem.*, 4(3), G29-G31, **2002**.
- [56] Behles J. A.; DeSimone, J. M. *Pure Appl. Chem.*, 73(8), 1281-1285, **2001**.
- [57] Wells S.L.; DeSimone, J. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 40(3), 519-527, **2001**.
- [58] Taylor D.K.; Carbonell, R.; DeSimone, J.M.. *Annu. Rev. Energ. Environ.*, 25, 115-146, **2000**.
- [59] Young J.L.; DeSimone, J.M. *Pure Appl. Chem.*, 72(7), 1357-1363, **2000**.
- [60] Ajzenberg N.; Trabelsi, F.; Recasens, F. *Chem. Eng. Technol.*, 23(10), 829-839, **2000**.
- [61] Cooper A.I. *J. Mater. Chem.*, 10(2), 207-234, **2000**.
- [62] Beurmann S.; Buback, M. *Prog. Polym. Sci.*, 27(2), 191-254, **2002**
- [63] Beurmann S.; Buback, M.; Isemer, C.; Lacik, I.; Wahl, A. *Macromolecules*, 35(10), 3866-3869, **2002**.

- [64] Beurmann S.; Buback, M.; Isemer, C.; Wahl, A. *Macromol. Rapid. Commun.*, 20(1), 26-32, **1999**.
- [65] Beurmann S.; Buback, M.; Nelke, D. *Macromolecules*, 34(19), 6637-6640, **2001**.
- [66] . Beurmann, S; Buback, M; Isemer, C; Wahl, A. *Macromol. Rapid Commun.* 20, 26–32 (1999)
- [67] Arita, T; Beurmann, S., Buback, M; Vana e-Polymer 2004, no. 003. 1-13.
- [68] Arita, T. Beurmann, S. Buback, M. Vana, P. *Macromol. Mater. Eng.* 2005, 290, 283-293.
- [69] DeSimone, J. M. Guan, Z. Elsbernd, C. S. *Science*. 1992, 257, 945-947.
- [70] Van Herk, A. M; Manders, B. G; Canelas, D. A; Quadir, M. A; DesSimone, J. M. *Macromolecules* **1997**, 30, 4780-4782.
- [71] Beurmann, S; Buback, M; Schmaltz, C; Kuchta, F. D. *Macromolecular Chemistry and Physical*. **199**, 1209-1216, (1998).
- [72] Beurmann, et al. *Macromolecules* **2002**, 35, 3866-3869.
- [73] Odell et al. United State Patent, Patente N° 5552502, sep. 3 de 1996.
- [74] DeSimone, J. M, et al. *Science* **1994**, 265, 356-359.
- [75] Hsiao, Y. L. et al *Macromolecules*, **1995**, 28, 8159-8166.
- [76] Shaffer K. A; et al. *Macromolecules* **1996**, 29 2704-2706.
- [77] Canelas, D. A; Betts, D. E; DeSimone, J. M. *Macromolecules* **1996**, 29 2704-2706.
- [78] Canelas, D. A; DeSimone, J. M. *Macromolecules* **1997**, 30, 5673-5682.
- [79] O'Neill, M. L; Yates, M. Z; Johnston, K. P; Smith, C. D; Wilkinson, S. P. *Macromolecules* **1998**, 31, 2838-2847.
- [80] O'Neill, M. L; Yates, M. Z; Johnston, K. P; Smith, C. D; Wilkinson, *Macromolecules* **1998**, 31, 2848-2856.
- [81] Wang, W; Griffiths, M. T; Giles, M. R; Williams, P; Howdle, S *European Polymer Journal* 39 (2003) 423-428.
- [82] Kennedy, et al. United States Patent 5,376,744. Diciembre 27, 1994
- [83] Chatzidoukas, C.; Pladis, P.; Kiparissides *Ind. Eng. Chem. Res*; **2003** 42, 743-751.
- [84] Mueller, P. A.; Storti, G. ; Mordbidelli, M. *Ch. Eng. Sc*; 60 (**2005**) 377-397.
- [85] Quintero, O. I. A; et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 2823-2844.
- [86] Quadir, M. A; Snook, R; Gilbert, R. G; DeSimone J. M. *Macromolecules* **1997**, 30, 6015-6023.
- [87] Butler, R; Davies, C. M; Hopkinson, I; Cooper, A. I. *Polymers Preprints*, **2002**, 43(1), 744 – 745.

- [88] Odell P. G.; Hamer, G. K. Mater. Sci. Eng., 74, 404-405, **1996**
- [89] Xia J.H.; Jhonson, T.; Gaynor, S.G.; Matyjaszewski, K.; DeSimone, J Macromolecules, 32(15), 4802-4805, **1999**.
- [90] Ryan J.; Aldabbag F.; Zetterlund, P. B.; Okubo, M. Polymer, 46, 9796-9777, **2005**.
- [91] Arita T, Beuermann, S., Buback, M; Vana.,. e-Polymer **2004**, no. 003. 1-13.
- [92] Arita T., Beuermann, S., Vana, P, e-Polymers **2004**, no. 003. <http://www.e-polymers.org>
- [93] Kristofer J. Thurecht, Andrew M. Gregory, Wenxin Wang, and Steven M. Howdle Macromolecules, 40, 9 May 1, **2007**
- [94] Andrew M. Gregory, Kristofer J. Thurecht,\* and Steven M. Howdle Macromolecules **2008**, 41, 1215-1222
- [95] Bruno Grignard, Christine Jérôme, Cédric Calberg, Robert Jérôme, Wenxin Wang, Steven M. Howdle, and Christophe Detrembleur, Macromolecules **2008**, 41, 8575-8583
- [96] Charpentier P. A., Kennedy, K. A., DeSimone, J. M., and Roberts, G. W. **1999** Macromolecules, 32: 5973-5975.
- [97] Chatzidoukas C.; Pladis, P.; Kiparissides, C. Ind. Eng. Chem. Res; **2003** 42, 743-751.
- [98] Mueller P. A.; Storti, G. ; Morbidelli, M. Ch. Eng. Sc; 60 (**2005**) 377-397.
- [99] Mueller P. A., Storti, G., Morbidelli, M., Apostolo, M., and Martin, R. (**2005**) Macromolecules, 38: 7150-7163.
- [100] Quintero-Ortega et al. J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem. 2007, 44, 205.
- [101] Iraís A. Quintero-Ortega, Gabriel Jaramillo-Soto, Pedro R. García-Morán, M. Luz astellanos-Cárdenas, Gabriel Luna-Bárceñas, Eduardo Vivaldo-Lima Macromol. React. Eng. 2008, 2, 304–320
- [102] Delgadillo-Velázquez O., Vivaldo-Lima, E., Quintero-Ortega, I.A., Zhu, S., AIChE J., 48(11), 2597-2608, **2002**.
- [103] Bonilla J., Saldívar, E., Flores-Tlacuahuac, A., Vivaldo-Lima, E., Pfaendner, R., Tiscareño-Lechuga, F. Polym. React. Eng., 10(4), 227-263, **2002**.
- [104] Díaz-Camacho F.; López-Morales, S.; Vivaldo-Lima, E.; Saldívar-Guerra, E.; Vera-Graziano, R.; Alexandrova, L. Polym. Bull., 52, 339-347, **2004**.
- [105] Tuinman E., McManus, N. T., Roa-Luna, M., Vivaldo-Lima, E., Lona, L. M. F., Penlidis, A. J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem., 43(7), 995-1011, **2006**.
- [106] Pallares J., Jaramillo-Soto, G., Flores-Cataño, C., Vivaldo-Lima, E., Lona, L. M. F., Penlidis, A. J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem., 43(9), 1293-1322, **2006**.
- [107] Vivaldo-Lima E., Mendoza-Fuentes, A. J. Polym. React. Eng., 10(4), 193-226, **2002**.

**SIMULACIÓN DE POLIMERIZACIÓN EN  
DISPERSIÓN POR TRANSFERENCIA DE ADICIÓN-  
FRAGMENTACIÓN REVERSIBLE (RAFT) EN  
DIÓXIDO DE CARBONO EN CONDICIONES  
SUPERCRÍTICAS**

**Resumen**

Utilizando el paquete de simulación Predici<sup>®</sup>, se ha desarrollado un modelo cinético que describe una polimerización radicalica controlada por transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT por sus siglas en inglés) de monómeros vinílicos, llevada a cabo en dispersión, en dióxido de carbono en condiciones supercríticas (scCO<sub>2</sub>). Se reportan estudios de análisis de sensibilidad paramétrica de los efectos de la variación en las concentraciones iniciales de los reactivos, afectando la relación inicial de concentraciones del controlador RAFT/iniciador, así como de las condiciones de operación del sistema, temperatura y presión y el efecto del coeficiente de transferencia de masa de los radicales poliméricos de la fase continua a la fase dispersa, sobre rapidez de polimerización y evolución de pesos moleculares. Las simulaciones se llevaron a cabo utilizando parámetros cinéticos y físicos correspondientes a la polimerización de metacrilato de metilo (MMA) en scCO<sub>2</sub>, utilizando azo-bis-iso-butironitrilo (AIBN) como iniciador. Las condiciones iniciales de operación del sistema fueron 65 °C y 200 bar. Para las constantes cinéticas de adición-fragmentación se utilizaron valores “típicos” de agentes RAFT correspondientes a sistemas a baja presión. Este estudio constituye el primer reporte sobre simulación de sistemas de polimerización RAFT en scCO<sub>2</sub>.

\*Este Capítulo está basado en el artículo “*Simulation of Reversible Addition-Fragmentation Transfer (RAFT) Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide*”, Gabriel Jaramillo-Soto, M. Luz Castellanos-Cárdenas, Pedro R. García-Morán, Eduardo Vivaldo-Lima, Gabriel Luna-Bárceñas, and Alexander Penlidis *Macromol. Theory Simul.* 2008, 17, 280–289

## **5.1 INTRODUCCIÓN**

La polimerización radicalica controlada, también llamada “viviente”, (CRP por sus siglas en inglés) se ha convertido en un área importante en la ciencia e ingeniería de polímeros debido a que mediante esta técnica es posible sintetizar materiales con estructuras controladas. Las aplicaciones potenciales de los materiales sintetizados vía CRLP incluyen las industrias de adhesivos, recubrimientos, electrónica, nanotecnología y de biomateriales [1]. Algunas de las ventajas de la polimerización vía RAFT sobre otras técnicas de CLRP, tales como ATRP (atom transfer radical polymerization) y NMRP (nitroxide-mediated radical polymerization) incluyen versatilidad de monómeros que pueden polimerizar y que las polimerizaciones pueden llevarse a cabo en un amplio intervalo de condiciones de operación, así como en distintos tipos de proceso (emulsión, mini emulsión, dispersión). Todo esto es posible una vez que el controlador RAFT con la estructura adecuada para cada sistema ha sido elegido o sintetizado [2,3].

El dióxido de carbono en condiciones supercríticas se ha convertido en un medio muy atractivo para los procesos de polimerización debido a su baja toxicidad, bajo costo, punto crítico fácilmente alcanzable ( $T_c = 31.1\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_c = 73.8\text{ bar}$ ) y su carácter amigable con el ambiente [5,6]. Otra ventaja es que el polímero sintetizado puede ser obtenido libre de disolvente[7]. Se han sintetizado, alcanzando altos valores de conversión de monómero, muchos polímeros en  $sc\text{CO}_2$ , incluyendo fluoropolímeros, polisiloxanos, poli(metacrilato de metilo) poliéster y policarbonatos [8-11].

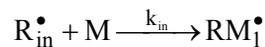
La síntesis de polímeros vía técnicas de CLRP en  $sc\text{CO}_2$  ya ha empezado a aparecer en la literatura [12-17]. La posibilidad de producir materiales poliméricos con estructuras controladas utilizando tecnologías “verdes” (polimerización en  $sc\text{CO}_2$ ) es la motivación que impulsa estas investigaciones. Los materiales poliméricos (principalmente poliácridatos y poliestireno) han sido sintetizados mediante las técnicas de CLRP ya comentadas, ATRP, NMRP y RAFT, utilizando  $sc\text{CO}_2$  como fase continua del sistema de polimerización. Sin embargo, a pesar de que el modelado de los sistemas controlados vía RAFT en sistemas en masa, o bien , dispersos en agua ya ha sido reportado en distintas publicaciones [18-33], y que el modelado de polimerización convencional por radicales libres de fluoruro de vinileno (VDF)[31,31], MMA [33,34], fluoromonómeros [35] y estireno/divinibenceno [36] en  $sc\text{CO}_2$  ha sido reportado por distintos grupos de investigación, hasta donde sabemos de la revisión

bibliográfica exhaustiva realizada en este trabajo, no existen reportes en la literatura sobre modelado de procesos CRP llevados a cabo en scCO<sub>2</sub>.

## **5.2 MODELADO**

### **5.2.1 CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN**

El mecanismo de reacción, correspondiente al proceso RAFT, considerado en este estudio incluye: iniciación térmica, propagación de monómero, transferencia de cadena al monómero, adición-fragmentación con el agente RAFT, adición- fragmentación con el polímero durmiente, terminación bimolecular (por combinación y desproporción) y la terminación intermedia entre radicales. Estas reacciones se muestran en las ecuaciones (5.1) a (5.8), en el mismo orden en el cual fueron mencionadas. Todas las reacciones tienen lugar tanto en la fase dispersa como en la fase continua del sistema.



El modelo matemático detallado de los sistemas controlados vía RAFT utilizando el paquete comercial de simulación Predici ha sido explicado por Wulkow et al. [25] para el caso de sistemas en una sola fase. En trabajos desarrollados dentro del grupo de investigación del Dr. Eduardo Vivaldo Lima, en los cuales el suscrito ha participado de manera importante, se ha

propuesto un modelo cinético detallado para el caso de polimerización controlada vía RAFT, incluidas las reacciones presentadas en las ecuaciones (5.1) a (5.8). Además, se ha demostrado que el modelo desarrollado en Predici genera exactamente los mismos resultados.

Las reacciones en las cuales se ven involucradas las moléculas poliméricas en la fase dispersa (terminación bimolecular, propagación de monómero, adición al agente RAFT o especie polimérica durmiente, y la fragmentación de los aductos de uno o dos brazos) pueden ser controladas por efectos difusionales (DC). Dentro del modelo se incluye, como alternativa, el control de las reacciones vía efectos difusionales utilizando la teoría de volumen libre, tal como se muestra en la ecuación (5.9). La fracción de volumen libre se define en la ecuación (5.10). El subíndice “rxi” en  $k_{rxi}$  o “i” en  $\beta_i$ , pueden tomar valores t, p, a, o b, para terminación, propagación, adición o fragmentación, respectivamente.

$$k_{rxi} = k_{rxi}^0 \exp\left(-\frac{\beta_i}{v_f}\right) \quad (5.9)$$

$$v_f = \sum_{i=1}^N [0.025 + \alpha_i(T - T_{g_i})] \frac{V_i}{V_t} \quad (5.10)$$

## 5.2.2 PARTICIÓN DE LOS COMPONENTES ENTRE LAS DOS FASES

A pesar de que el proceso de polimerización en dispersión consiste al inicio en una solución homogénea de monómero, iniciador, disolvente (scCO<sub>2</sub>) y demás sustancias incluidas en el sistema de reacción (como el agente RAFT en este caso). En el presente estudio se supuso que hay dos fases desde el inicio de la polimerización. Esta suposición es razonable en los sistemas de polimerización por radicales libres dado que la producción de macromoléculas de gran tamaño es muy rápida particularmente dentro del intervalo de temperatura en el cual se lleva a cabo el presente estudio (menor a 80 °C), de tal modo que el tamaño crítico de cadena para iniciar la etapa de obtención de la segunda fase, la fase dispersa, puede presentarse a bajas conversiones.

La transferencia de masa del monómero entre las fases continua y dispersa puede representarse por medio de la ecuación (5.11). En condiciones de equilibrio, la rapidez de transferencia de masa del monómero desde la fase continua hacia la fase dispersa,  $r_{Mc}$ , será

igual a la rapidez de transferencia de masa de monómero desde la fase dispersa hacia la fase continua,  $r_{M_d}$ , dando origen a las ecuaciones (5.12) y (5.13). El factor del volumen que aparece en la ecuación (5.13) permite expresar la nueva concentración de monómero en la fase continua,  $M_c$ , en términos del volumen correspondiente [37].

$$M_c \longleftrightarrow M_d \quad (5.11)$$

$$r_{M_c} = -k_{pe}([M]_c - [M]_d) \quad (5.12)$$

$$r_{M_d} = k_{pe}([M]_c - [M]_d) \frac{V_c}{V_d} \quad (5.13)$$

Las ecuaciones (5.11) a (5.13) corresponden al caso del monómero. Las ecuaciones correspondientes para el disolvente ( $scCO_2$ ), el iniciador, y el agente RAFT tienen la misma forma. Las concentraciones iniciales de los componentes que aparecen en las ecuaciones (11) a (13) y las correspondientes (no incluidas) para el disolvente, el iniciador y el agente RAFT, fueron calculadas utilizando coeficientes de partición de las especies entre las fases. Los coeficientes de partición para el monómero, el disolvente ( $scCO_2$ ), el iniciador y el agente RAFT se definen en las ecuaciones (5.14) a (5.17), respectivamente. Cuando el valor del coeficiente de partición es  $> 1$  la concentración de la especie en cuestión es mayor en la fase continua que en la dispersa, tal y como ocurre en el caso del disolvente. Para el monómero, iniciador y controlador el coeficiente de partición será  $< 1$  ya que dichas especies se encuentran en mayor concentración en la fase dispersa.

$$\zeta_M = \frac{[M]_c}{[M]_d} \quad (5.14)$$

$$\zeta_{CO_2} = \frac{[CO_2]_c}{[CO_2]_d} \quad (5.15)$$

$$\zeta_I = \frac{[I]_c}{[I]_d} \quad (5.16)$$

$$\zeta_{AB} = \frac{[AB]_c}{[AB]_d} \quad (5.17)$$

Se supuso que la reacción de terminación bimolecular ocurre únicamente en la fase dispersa, ya que el polímero muerto permanece en dicha fase. También se supuso que los radicales poliméricos producidos en la fase continua migran hacia la fase dispersa una vez que alcanzan

el tamaño crítico de cadena; sin embargo, tanto los radicales formados en la fase dispersa como aquellos que migraron desde la fase continua permanecen en la fase dispersa (no hay transferencia de moléculas poliméricas desde la fase dispersa hacia la continua). Se consideró que la transferencia entre fases de estos radicales poliméricos procede como lo expresa el paso de reacción llamado “k(s)-dependent termination” del paquete Predici<sup>®</sup>. Dicho paso se representa en las ecuaciones (5.18) a (5.20) [37].



$$\left[\left(\text{RM}_r^\bullet\right)_c\right]' = -k_{\text{transfer}}(r) \left[\text{RM}_r^\bullet\right]_c \quad (5.19)$$

$$\left[\left(\text{RM}_r^\bullet\right)_d\right]' = k_{\text{transfer}}(r) \left[\text{RM}_r^\bullet\right]_c \quad (5.20)$$

### 5.2.3 IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO EN PREDICI<sup>®</sup>

Las reacciones (1) a (8) para el sistema de homopolimerización controlada vía RAFT fueron incluidas en un modelo implementado en el paquete Predici<sup>®</sup>, tal y como se muestra en la Tabla 1. En dicha tabla las variables sin subíndice se refieren a la fase dispersa. El subíndice (o terminación) “c” indica que la especie se encuentra en la fase continua.

Tabla 5.1. Mecanismo de Reacción implementado en Predici<sup>®</sup>

<i>Reacción</i>	<i>Fase</i>	<i>Paso en Predici</i>	<i>Nombre del Paso</i>	<i>Constante</i>
Disociación del Iniciador	Continua	$I_c \rightarrow 2I_c^\bullet$	Elemental Reaction	$k_{dc}$
Disociación del Iniciador	Dispersa	$I \rightarrow 2I^\bullet$	Initiation (rad)	$k_d$
Iniciación	Continua	$I_c^\bullet + M_c \rightarrow R_{c(1)}^\bullet$	Initiation (anion)	$k_{ic}$
Iniciación	Dispersa	$I^\bullet + M \rightarrow R_{(1)}^\bullet$	Initiation (rad)	$k_i$
Propagación	Continua	$R_{c(s)}^\bullet + M_c \rightarrow R_{c(s+1)}^\bullet$	Propagation	$k_{pc}$
Propagación	Dispersa	$R_{(s)}^\bullet + M \rightarrow R_{(s+1)}^\bullet$	Propagation	$k_p$
Transferencia de Cadena	Dispersa	$R_{(s)}^\bullet + M \rightarrow P + R_{(1)}^\bullet$	Transfer	$k_{fm}$
Primera Adición	Dispersa	$R_{(s)}^\bullet + AB \rightarrow R^\bullet AB_{(s)}$	Change	$k_a$
Primera Fragmentación	Dispersa	$R^\bullet AB_{(s)} \rightarrow RA_{(s)} + I^\bullet$	Change	$k_b$

<i>Reacción</i>	<i>Fase</i>	<i>Paso en Predici</i>	<i>Nombre del Paso</i>	<i>Constante</i>
Adición	Dispersa	$RA_{(s)} + R_{(s)}^{\bullet}$ $\rightarrow Q_{(s)} + S_{(s)}$	d-Termination	$k_a$
Fragmentación	Dispersa	$Q_{(s)} \rightarrow R_{(s)}^{\bullet}$	Change	$k_b$
Fragmentación	Dispersa	$Q_{(s)} \rightarrow RA_{(s)}$	Change	$k_b$
Fragmentación	Dispersa	$S_{(s)} \rightarrow R_{(s)}^{\bullet}$	Change	$k_b$
Fragmentación	Dispersa	$S_{(s)} \rightarrow RA_{(s)}$	Change	$k_b$
Terminación por Combinación	Dispersa	$R_{(s)}^{\bullet} + R_{(r)}^{\bullet} \rightarrow P_{(s)} +$ $P_{(r)}$	Combination	$k_{tc}$
Terminación por Desproporción	Dispersa	$R_{(s)}^{\bullet} + R_{(r)}^{\bullet} \rightarrow P_{(s+r)}$	Disproportion	$k_{td}$
Terminación del Aducto	Dispersa	$Q_{(s)} + R_{(r)}^{\bullet} \rightarrow T_{(s+r)}$	Condensation	$k_{tt}$
Terminación del Aducto	Dispersa	$S_{(s)} + R_{(r)}^{\bullet} \rightarrow T_{(s+r)}$	Condensation	$k_{tt}$
Terminación del Aducto	Dispersa	$S_{(s)} + Q_{(r)} \rightarrow TT_{(s+r)}$	Condensation	$k_{tt}$

Tal y como se mencionó anteriormente, las ecuaciones matemáticas detrás de la implementación del mecanismo de polimerización controlada vía RAFT, representado por las ecuaciones (5.1) a (5.8) han sido explicadas con detalle por Wulkow et al.[25]. Los “pasos de reacción” del paquete Predici<sup>®</sup> que representan el problema del equilibrio de fases, expresado por las ecuaciones (5.11) a (5.20), se muestran en la Tabla 2. El paso de reacción “Phase Exchange” de Predici<sup>®</sup> representa a las ecuaciones (5.11) a (5.20), las cuales permiten calcular la partición entre las fases de las moléculas de bajo pesos moleculares. La transferencia de radicales poliméricos de tamaño de cadena inferior al tamaño crítico se describe por medio de las ecuaciones (5.18) a (5.20). En el paquete de simulación Predici esta transferencia se describe por medio del paso de reacción “k(s)-Termination”.

**Tabla 5.2. Implementación en Predici del modelo de partición de componentes.**

<i>Reacción</i>	<i>Fase</i>	<i>Paso en Predici</i>	<i>Nombre del Paso</i>	<i>Constante</i>
Transferencia de Fase de las Especies de bajo Peso Molecular	Continua, Dispersa	$I_c \leftrightarrow I$	Phase Exchange	$k_{pe}$
	Continua, Dispersa	$CO_{2c} \leftrightarrow CO_2$	Phase Exchange	$k_{pe}$
	Continua, Dispersa	$M_c \leftrightarrow M$	Phase Exchange	$k_{pe}$
Formación de la Fase Dispersa	Continua, Dispersa	$R_c \cdot (s) \rightarrow R \cdot (s)$	k(s)-Termination	$k_{transfer}$

Las constantes cinéticas incluidas en la Tabla 1 pueden expresarse en función de la temperatura mediante las ecuaciones correspondientes siguiendo el modelo de Arrhenius. La dependencia con la presión está dada por la ecuación (21)[38], en la cual  $\Delta V^\ddagger$  es el volumen de activación. La presión de referencia,  $P_0$  en la ecuación (21), es 1 bar, y  $k_{x0}$  es la constante cinética a la temperatura T y presión,  $P=1$  bar, con  $x=p$  para la constante cinética de propagación, y  $x=t$  para la de terminación.

$$\ln k_x = \ln k_{x0} + \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} (P - P_0), \quad x = p, t \quad (21)$$

Además de corregir las ecuaciones cinéticas por efectos de presión y temperatura, en los valores de las constantes cinéticas de propagación y terminación, también se consideró el efecto en estas variables al cálculo de densidad del  $CO_2$  usando la ecuación de Wagner [39], usando el programa  $CO_2PAC$ .

### **5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Como se mencionó anteriormente, en el presente estudio se ha utilizado como referencia un sistema de polimerización de metacrilato de metilo (MMA) en  $scCO_2$ , utilizando N,N-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN) como iniciador y un agente RAFT con constantes cinéticas a baja presión reportadas por Wang y Zhu [19], las condiciones de operación así como las especies presentes en el sistema, y su concentración se reportan en la Tabla 5.3.

**Tabla 5.3** Concentraciones Iniciales y Condiciones de Operación de el Sistema de Referencia para la Polimerización de MMA scCO<sub>2</sub>

<b>Substancia o Variable de Operación</b>	<b>Valor o Concentración</b>
MMA, mol L <sup>-1</sup>	1.9629
CO <sub>2</sub> , mol L <sup>-1</sup>	15.027
AIBN, mol L <sup>-1</sup>	1.1969x10 <sup>-2</sup>
Agente RAFT, mol L <sup>-1</sup>	1.1969x10 <sup>-2</sup>
Presión, bar	200
Temperatura, °C	65
Volumen del Reactor, L	0.55

Implementando las concentraciones y condiciones de operación incluidas en la Tabla 5.3, los coeficientes cinéticos y parámetros listados en la Tabla 5.4, y la relación controlador/iniciador ([RAFT]<sub>0</sub>/[AIBN]<sub>0</sub>=1) se obtiene la línea sólida delgada que se aprecia en la Figura 5.1.

Al generar estos resultados se supuso que el agente RAFT tiene el mismo comportamiento de partición entre las fases que el monómero (Tabla 5.4). Los coeficientes de partición utilizados para el monómero, el disolvente y el iniciador fueron tomados de estudios preliminares desarrollados, dentro del grupo de investigación del Dr. Eduardo Vivaldo Lima (Castellanos-Cárdenas[42]) para el caso de polimerización convencional de MMA en scCO<sub>2</sub>. El cálculo de dichos coeficientes de partición se llevó a cabo utilizando datos experimentales[34,46] disponibles en la literatura.

**Tabla 5.4** Valores de las Constantes Cinéticas y Otros Parámetros incluidos en el Modelo.

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Comentarios</b>	<b>Referencia</b>
f <sub>c</sub>	0.8	Eficiencia del Iniciador	[40]
f	0.5	Eficiencia del Iniciador	[41]
k <sub>dc</sub>	6.8x10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup>	Disociación del Iniciador	[40]
k <sub>d</sub>	8.6x10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup>	Disociación del Iniciador	[42]

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>	<i>Comentarios</i>	<i>Referencia</i>
$k_{pc}$	$6.8 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Propagación	[44]
$k_p$	$8.3 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Propagación	[38]
$k_a$	$1.0 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Adición	[19]
$k_b$	$1.0 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	Fragmentación	[19]
$k_{tc}$	$6.0 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Terminación por Combinación	[45]
$k_{td}$	$2.5 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Terminación por Desproporción	[45]
$k_{tt}$	$1.7 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Terminación del Aducto	Estimado
$k_{pe}$	$1.7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	Transferencia de Fase de las Especies de Bajo Peso Molecular	Estimado
$k_{transfer}$	$1 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Transferencia de Fase de los Oligorradicales	Estimado
$\zeta_M$	2.5	Coefficiente de Partición del Monómero	[42]
$\zeta_I$	2	Coefficiente de Partición del Iniciador	[42]
$\zeta_{CO_2}$	4	Coefficiente de Partición del disolvente	[42]

Se supuso que la propagación del monómero ocurre en la fase continua hasta que la cadena alcanza un tamaño crítico. En este punto las cadenas migran hacia la fase dispersa, debido a su insolubilidad en la fase continua. Esto se presenta según queda establecido en las ecuaciones de transferencia de masa (18)-(20). En la literatura existen reportes sobre la solubilidad del PMMA; se menciona que dicho polímero con un peso molecular aproximado de  $93,000 \text{ g mol}^{-1}$  es totalmente insoluble en  $scCO_2$  a  $225 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $2550 \text{ bar}$ [47].

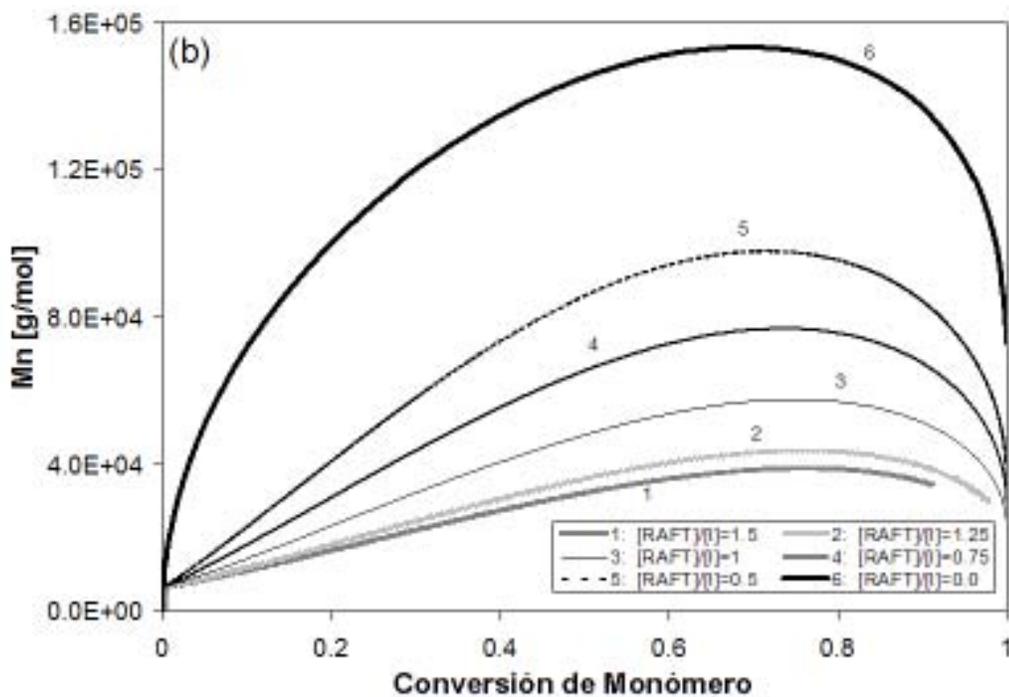
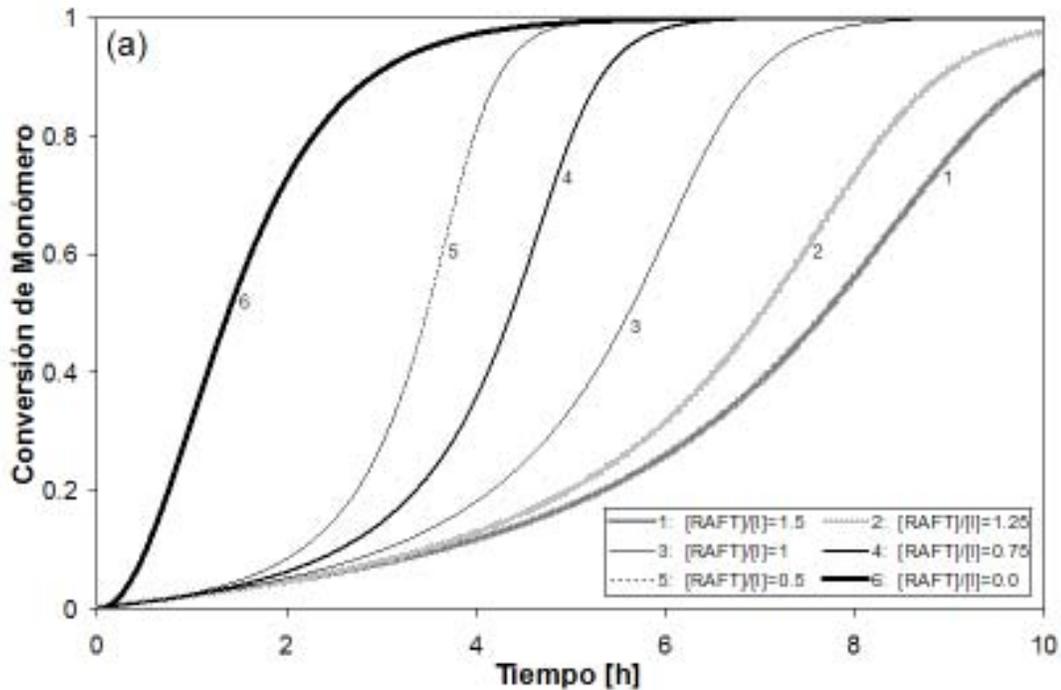
En sistemas ternarios, PMMA- $scCO_2$ -MMA, el monómero, que actúa como co-disolvente, añadido al  $scCO_2$  disminuye la presión necesaria para disolver a el PMMA. Por ejemplo, a  $80^\circ\text{C}$  y alrededor de  $1000 \text{ bar}$ , aproximadamente el 30 % de MMA, respecto al peso del polímero, es suficiente para obtener una fase homogénea[48]. La solubilidad de oligómeros, de 30 unidades, a  $200 \text{ bar}$  y  $35^\circ\text{C}$  ha sido reportada en la literatura[7]. Kumar et al.[43] estudiaron la solubilidad de oligómeros de poliestireno a  $250 \text{ bar}$  y  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , encontrando que los

radicales poliméricos de hasta 10 unidades de longitud de cadena son significativamente solubles.

Basados en estos estudios, se supuso que el tamaño crítico de cadena de los radicales de PMMA se encuentra alrededor de 30 unidades. Con el objetivo de poder apreciar cómo depende la transferencia de masa de los radicales poliméricos entre las fases, del tamaño de cadena de los mismos, las simulaciones se llevaron a cabo en el “modo de distribución del paquete de simulación Predici<sup>®</sup>. Al variar el valor del tamaño crítico de cadena de 10 a 100 no se apreciaron variaciones importantes en los valores de grado de polimerización y peso molecular calculados mediante la implementación del modelo.

Una vez que se establecieron las concentraciones iniciales de las sustancias presentes en el sistema, los parámetros de referencia así como las condiciones de operación, se llevó a cabo un análisis de sensibilidad paramétrica. En la Figura 5.1(a) se puede apreciar el efecto de la variación de la relación molar del controlador entre el iniciador sobre la rapidez de polimerización expresada como conversión contra tiempo. Podemos observar que al aumentar la concentración inicial del controlador RAFT, sin variar la concentración inicial del iniciador, la rapidez de polimerización disminuye (Figura 5.1(a)), el peso molecular promedio en número,  $M_n$ , disminuye (Figura 5.1(b)) y el índice de polidispersidad (PDI) también disminuye (Figure 5.1(c)).

Este comportamiento del tipo “efecto de retardo” se presenta típicamente en los sistemas de polimerización controlados vía RAFT y ha sido descrito y explicado en la literatura (para un estudio a fondo de este comportamiento ver, Pallares et al.<sup>[26]</sup> y las referencias incluidas en dicho trabajo).



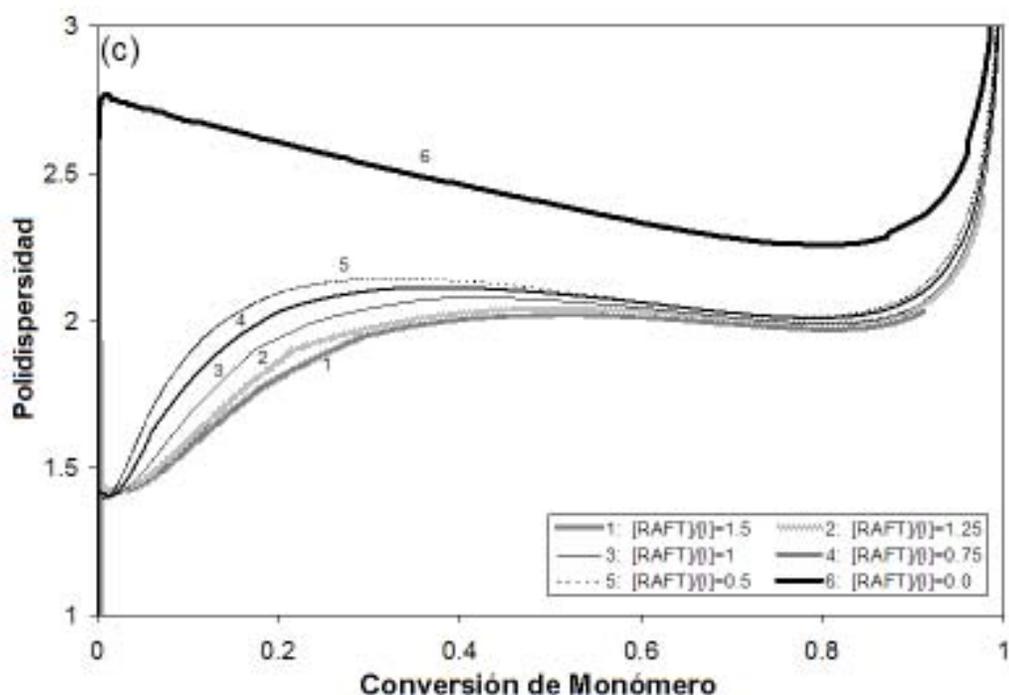


Figura 5.1(c) Efecto de la variación de la relación molar agente RAFT a iniciador, en la polimerización vía RAFT de MMA en  $scCO_2$ , sobre la Polidispersidad en función de la conversión de monómero. Las condiciones de polimerización y los parámetros cinéticos utilizados para la obtención de las Figuras 5.1 se reportan en las Tablas 5.3 y 5.4.

Podemos observar que a las condiciones tomadas en cuenta como referencia para la simulación del proceso (Tablas 5.3 y 5.4), la polidispersidad nunca alcanza valores inferiores a 1.4. Por otro lado, a altas conversiones de monómero el valor de la polidispersidad se incrementa repentinamente hasta valores cercanos a 3 o incluso superiores tras alcanzarse valores de conversión de monómero mayores al 90%. Lo anterior se debe a posibles imprecisiones en la estimación del reparto de las especies en ambas fases.

Debido a que en el presente estudio se utilizaron valores reportados anteriormente para los parámetros correspondientes a las reacciones de adición y fragmentación [19,20], el resultado obtenido sugiere que los agentes RAFT reportados en la literatura no presentarían un desempeño muy eficiente en  $scCO_2$ , a las condiciones descritas en la Tabla 5.3. Los resultados de altos valores de polidispersidad para sistemas que utilizan estos valores para las constantes de adición y fragmentación son consistentes con aquellos obtenidos por otros grupos de investigación [21,23].

En la Figura 5.2 se muestra el efecto de la presión (P) sobre la rapidez de polimerización y la evolución de pesos moleculares. Como se esperaba [35,36], al aumentar la presión, la rapidez de polimerización,  $M_n$ , y la polidispersidad aumentan pero las variaciones significativas se presentan en valores de presión cercanos al punto crítico del dióxido de carbono.

Las diferencias en magnitud de la rapidez de polimerización,  $M_n$  y la polidispersidad, dependiendo del valor de la presión y qué tan alejado está el valor de la presión del valor del punto crítico del disolvente, se deben al efecto de la presión sobre la densidad del dióxido de carbono (la cual determina de manera importante la solubilidad del monómero, el iniciador y el agente RAFT en el disolvente). A presiones cercanas al punto crítico del dióxido de carbono, pequeños cambios en el valor de la presión provocan grandes variaciones en el valor de la densidad y, por lo tanto, grandes variaciones tanto en la rapidez de polimerización, como en la evolución de pesos moleculares.

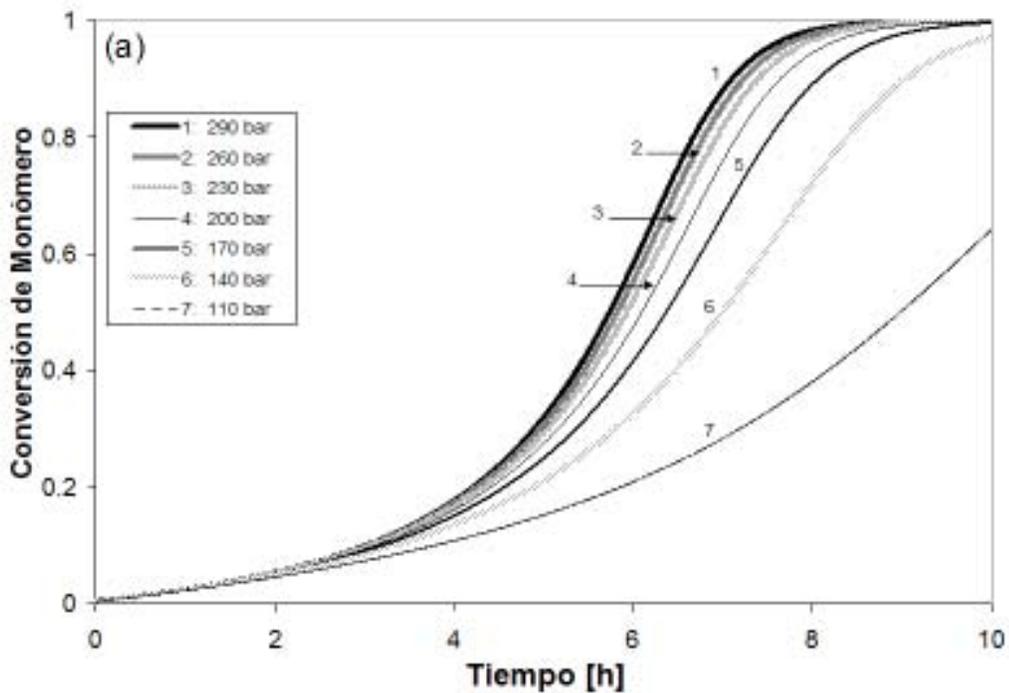


Figura 5.2(a) Efecto de la presión sobre la conversión del monómero en función del tiempo.

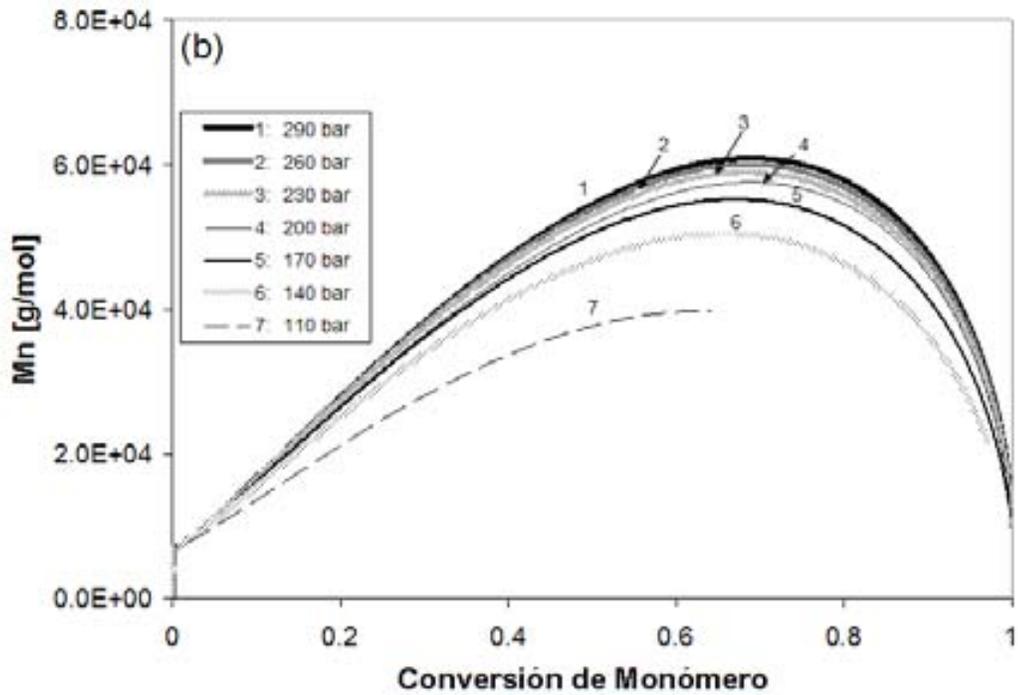


Figura 5.2(b) Efecto de la presión sobre el Peso molecular promedio en número, en función de la conversión.

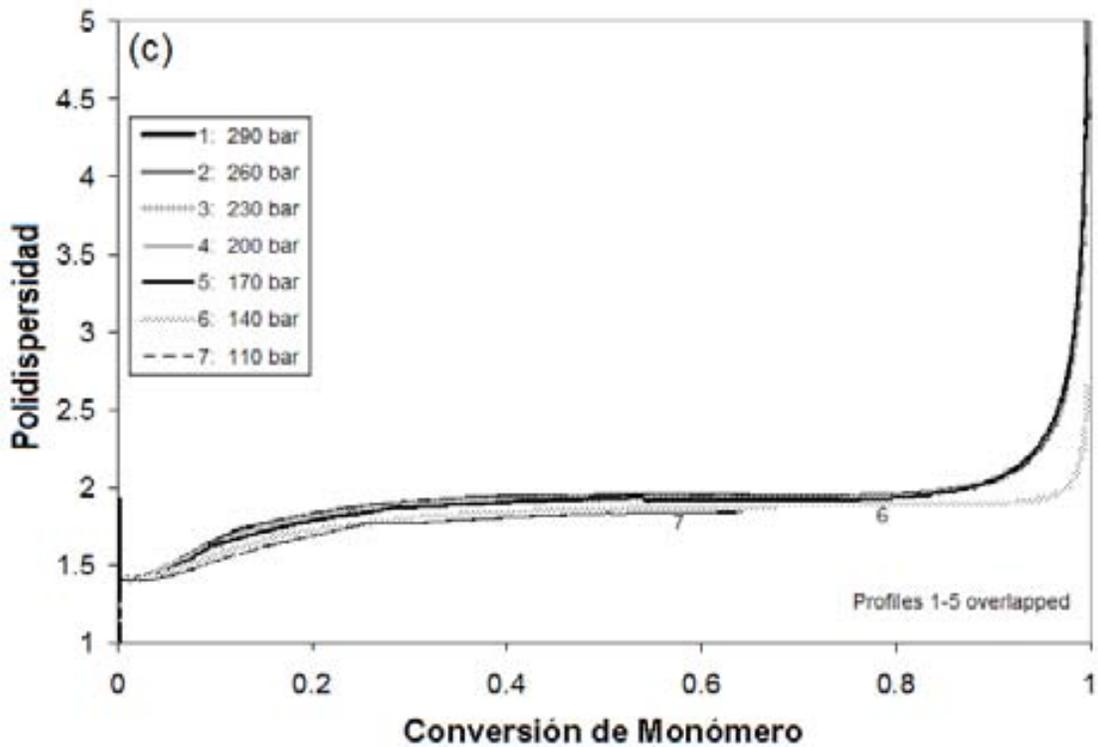


Figura 5.2(c) Efecto de la presión sobre la Polidispersidad en función de la conversión. Las condiciones de polimerización y los parámetros cinéticos utilizados en las Figuras 5.2 se reportan en las Tablas 5.3 y 5.4.

En la Figura 5.3 podemos observar que la temperatura tiene un efecto importante sobre la rapidez de polimerización y  $M_n$ , pero su efecto es casi imperceptible sobre la polidispersidad. Este comportamiento es también consistente con lo observado en polimerizaciones en masa controladas vía RAFT, en sistemas operando a bajas presiones[26]. El efecto de la temperatura en el sistema se deriva de la dependencia del tipo Arrhenius que presentan las constantes cinéticas con la temperatura, así como de la dependencia de la densidad de los componentes del sistema de reacción respecto a la temperatura, en particular del disolvente, en este caso el  $\text{CO}_2$ .

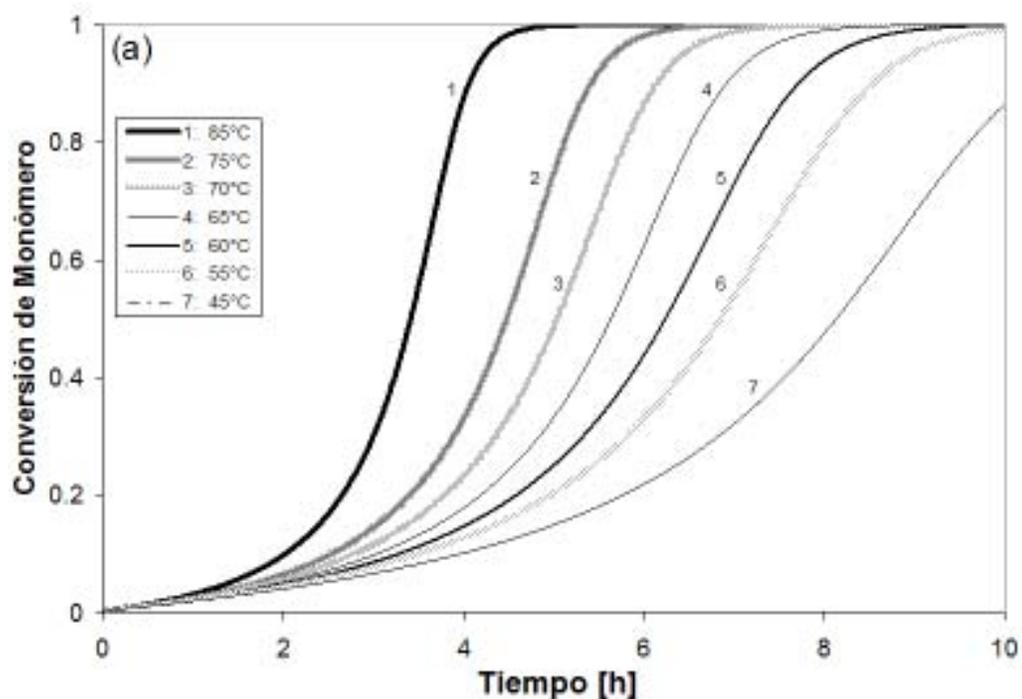


Figura 5.3(a) Efecto de la temperatura sobre la Conversión de Monómero en función del tiempo.

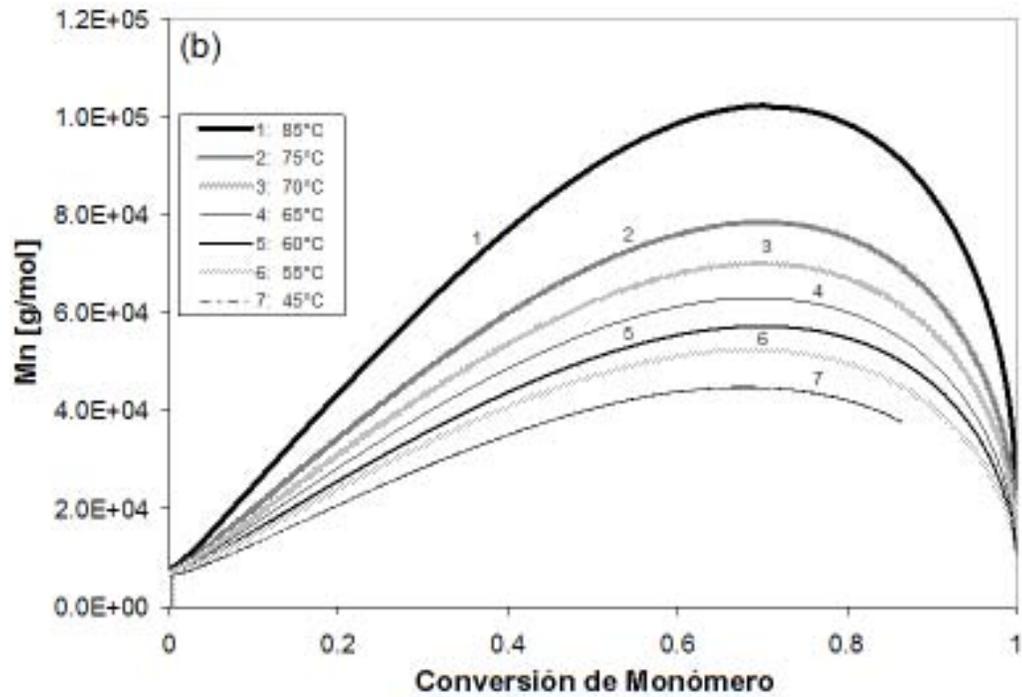


Figura 5.3(b) Efecto de la temperatura sobre el Peso molecular promedio en número en función de la conversión del monómero.

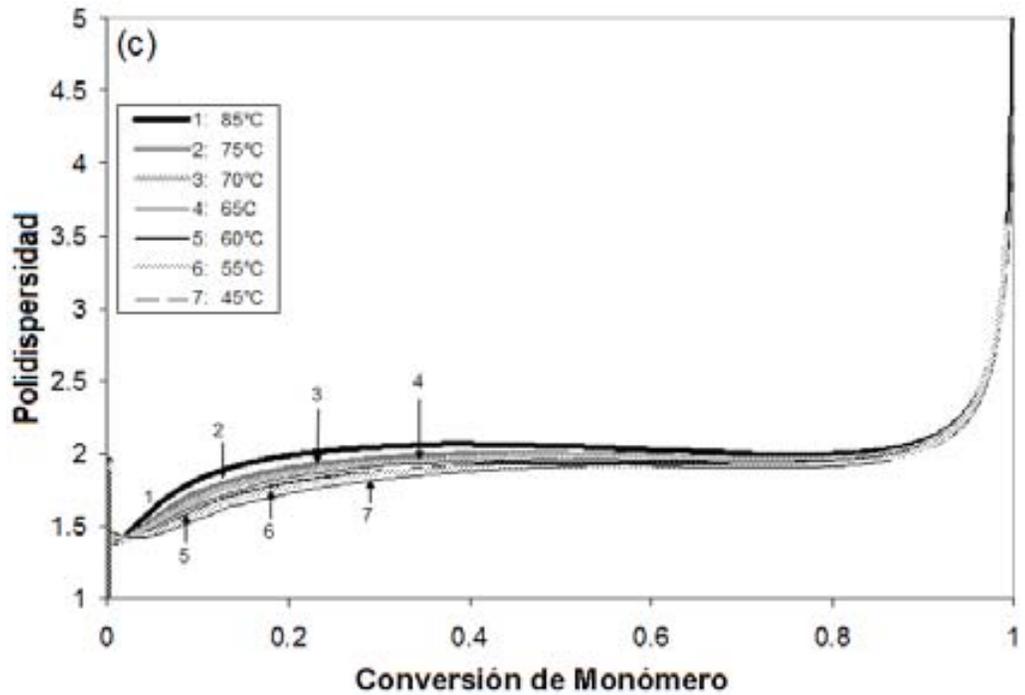


Figura 5.3(c) Efecto de la temperatura sobre Polidispersidad en función de la conversión del monómero. Las condiciones de polimerización y los parámetros cinéticos utilizados se reportan en las Tablas 5.3 y 5.4.

En la Figura 5.4 se muestra el efecto de la transferencia de radicales poliméricos de la fase continua a la fase dispersa sobre la rapidez de polimerización y la evolución de pesos moleculares. La cantidad de radicales poliméricos que migran de la fase continua a la fase dispersa está determinada por la constante de transferencia de masa,  $k_{transfer}$  (nombrada “transfer” en la Figure 5.4).

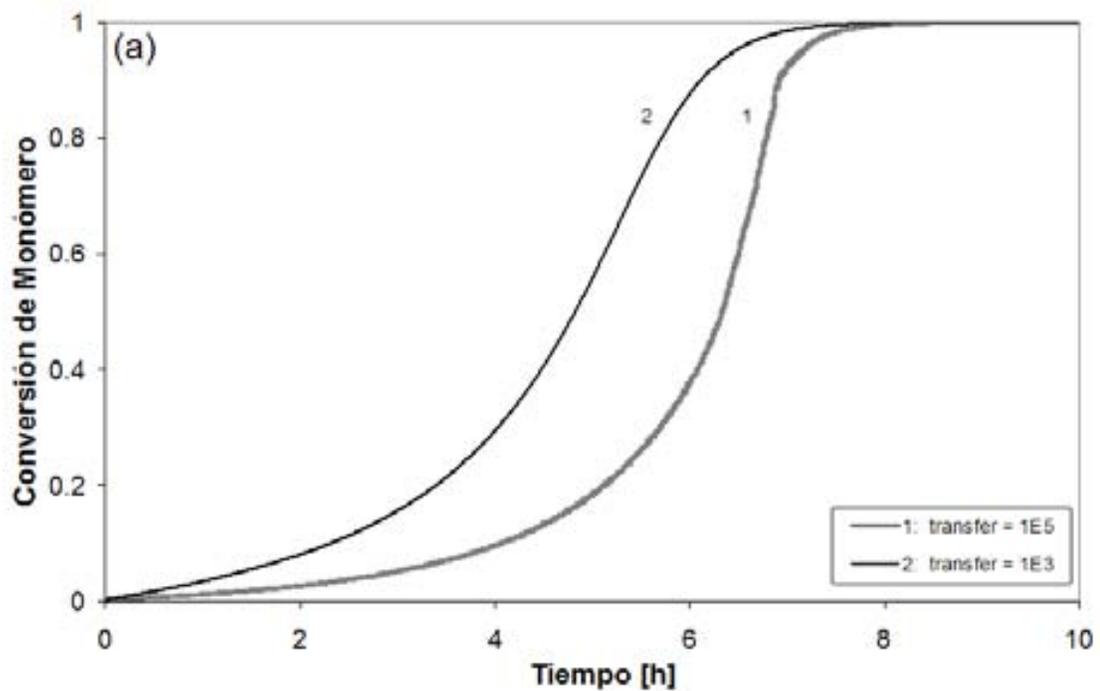


Figura 5.4(a) Efecto de la constante de transferencia de masa,  $k_{transfer}$  sobre la Conversión de Monómero en función del tiempo.

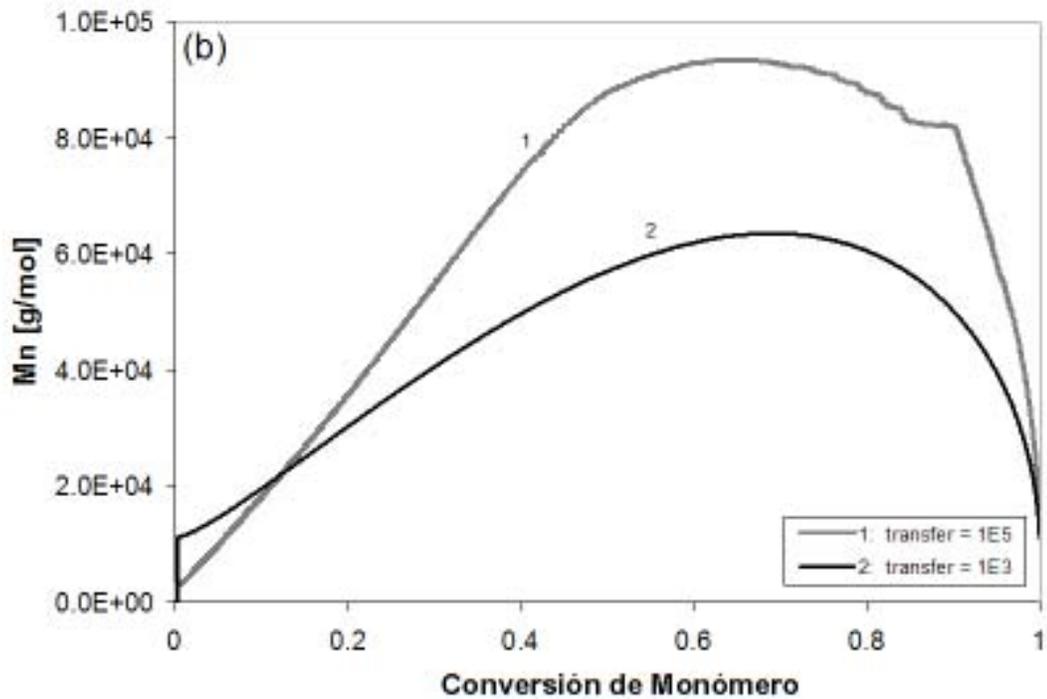


Figura 5.4(b) Efecto de la constante de transferencia de masa,  $k_{transfer}$  sobre el peso molecular promedio en número en función de la conversión del monómero.

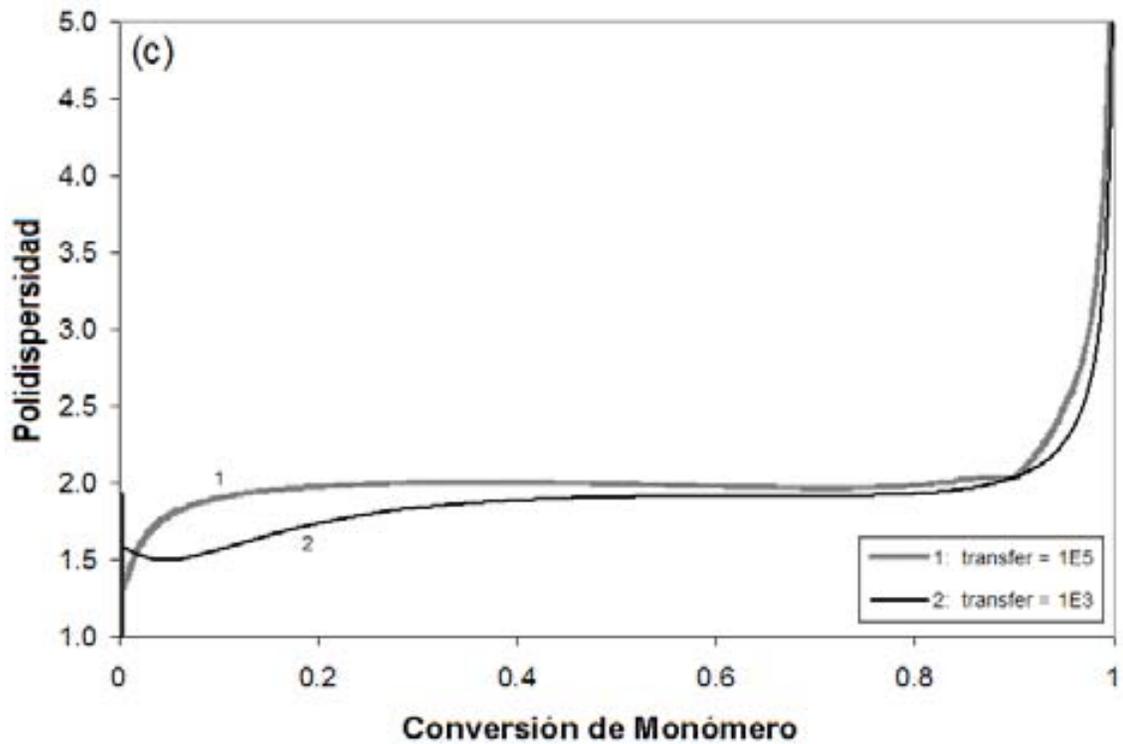


Figura 5.4(c) Efecto de la constante de transferencia de masa,  $k_{transfer}$  sobre la polidispersidad en función de la conversión del monómero. Las condiciones de polimerización y los parámetros cinéticos utilizados se reportan en las Tablas 5.3 y 5.4.

Si la rapidez de transferencia de radicales poliméricos de la fase continua a la fase dispersa aumenta, se espera que la rapidez total de polimerización,  $R_p$ , (determinado principalmente por  $R_p$  de la fase dispersa) también se incremente, que  $M_n$  también aumente, y que el valor de la polidispersidad permanezca sin variación. Sorpresivamente, los resultados presentados en la Figura 5.4 muestran resultados opuestos a los esperados para  $R_p$  y  $M_n$  (a bajas conversiones de monómero), con  $R_p$  más lento (Figura 5.4(a)) y  $M_n$  menor en el intervalo de bajas conversiones (Figura 5.4(b)) cuando el valor de  $k_{transfer}$  aumenta. La polidispersidad permanece casi constante ante la variación del valor de  $k_{transfer}$  (Figura 4c). Este resultado aparentemente “inesperado” sobre  $R_p$  y  $M_n$  (a bajas conversiones) puede explicarse debido a la naturaleza reversible de las reacciones de adición y fragmentación y la presencia de la reacción de terminación del aducto.

A pesar de que una mayor cantidad de radicales poliméricos migran desde la fase continua hacia la fase dispersa cuando el valor de  $k_{transfer}$  aumenta, estos radicales adicionales pueden provocar la producción de una mayor cantidad de aductos poliméricos o macroradicales poliRAFT, tal y como se aprecia en la ecuación (5).

La pérdida de estos radicales adicionales por la producción de macroradicales poliRAFT, los cuales pueden ser consumidos por terminación intermedia (reacción promovida si la concentración de radicales poliméricos se incrementa) puede explicar el resultado aparentemente inesperado mostrado en la Figura 5.4. Dado que el polímero durmiente contribuye en forma importante al peso molecular global, el perfil de  $M_n$  en función de la conversión de monómero muestra el comportamiento esperado a valores de conversión intermedia y alta (ver Figura 4b después de aproximadamente el 10% de conversión del monómero).

#### **5.4. CONCLUSIONES**

Los efectos de la relación de concentraciones iniciales entre el controlador y el iniciador, la variación de la presión y temperatura de operación, la rapidez de transferencia de radicales

poliméricos de la fase continua a la dispersa, sobre la rapidez de polimerización y el peso molecular, fueron descritos adecuadamente por el modelo desarrollado.

Si bien existen en la literatura algunos datos experimentales de rapidez de polimerización y evolución de pesos moleculares para la polimerización de algunos monómeros vinílicos en  $scCO_2$  en presencia de controladores del tipo RAFT[16,17], dichos datos tienen carácter de estudio preliminar, enfocados a demostrar la factibilidad de este tipo de polimerizaciones bajo esas condiciones de reacción, pero no se tienen los datos suficientes para propósitos de validación del modelo aquí expuesto. Es evidente la necesidad de estudios experimentales más detallados y bien diseñados, para este tipo de sistemas.

## **REFERENCIAS**

- [1] K. Matyjaszewski, *American Chemical Society: Washington D.C., ACS Symposium Series*, 854, 2-9, **2003**.
- [2] G. Moad, Mayadunne, R. T. A., E. Rizzardo, M. Skidmore, S. H. Thang, *American Chemical Society: Washington D.C., ACS Symposium Series*, 854, 520-535, **2003**.
- [3] G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Australian J. Chem.* **2005**, 58, 379.
- [4] M. Cunningham, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 1039.
- [5] C. A. Eckert, B. L. Knutson, P. G. Debenedetti, *Nature (London)* **1996**, 373, 313.
- [6] W. Leitner, *Nature (London)* **2000**, 405, 129.
- [7] U. Michel, P. Resnick, B. Kipp, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **2003**, 36, 7107.
- [8] D. A. Canelas, J. M. DeSimone, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, 133, 103.
- [9] J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, J. M. DeSimone, *Chem. Revs.* **1999**, 99, 543.
- [10] A. I. Cooper, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 207.
- [11] T. Sarbu, T. Styranec, E. J. Beckman, *Nature (London)* **2000**, 405, 165.
- [12] J. Xia, T. Johnson, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski, J. M. DeSimone, *Macromolecules* **1999**, 32, 4802.
- [13] P. G. Odell, G.K. Hamer, *US Patent 5552502*, September **1996**.
- [14] P. G. Odell, G. K.Hamer, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1996**, 74, 404.
- [15] J. Ryan, F. Aldabbag, P. B. Zetterlund, M. Okubo, *Polymer* **2005**, 46, 9796.
- [16] T. Arita, S. Beuermann, M. Buback, P. Vana, *e-Polymers* **2004**, no. 003.
- [17] T. Arita, S. Beuermann, M. Buback, P. Vana, *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, 290, 283.
- [18] M. Zhang, W. H. Ray, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 4336.
- [19] A. R. Wang, S. Zhu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2003**, 41, 1553.
- [20] A. R. Wang, S. Zhu, *Macromol. Theory Simul.* **2003** 12, 196.
- [21] M. Drache, G. Schmidt-Naake, M. Buback, P. Vana, *Polymer* **2005**, 46, 8483.
- [22] A. Theis, A.Feldermann, N.Charton, T. P.Davis, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Polymer* **2005**, 46, 6797.
- [23] M. J. Monteiro *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2005**, 43, 5643.
- [24] Peklak, A. D., Butté, A., Storti, G., and Morbidelli, M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2006**, 44, 1071.

- [25] M. Wulkow, M. Busch, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1441.
- [26] J. Pallares, G. Jaramillo-Soto, C. Flores-Cataño, E. Vivaldo-Lima, L. M. F. Lona, A. Penlidis, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2006**, *43(9)*, 1293.
- [27] A.D. Pecklak, A. Butte, *Macromol. Theory Simul.* **2006**, *15*, 546.
- [28] R. Wang, Y. Luo, B. Li, X. Sun, S. Zhu, *Macromol. Theory Simul.* **2006**, *15*, 356.
- [29] Y. Luo, R. Wang, L. Yang, B. Yu, B. Li, S. Zhu, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1328.
- [30] L. Yang, Y. Luo, B. Li, *Polymer* **2006**, *47*, 751.
- [31] P. A. Charpentier, K. A. Kennedy, J. M. DeSimone, G. W. Roberts, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5973.
- [32] P. A. Mueller, G. Storti, M. Morbidelli, M. Apostolo, R. Martin, *Macromolecules* **2005** *38*, 7150.
- [33] C. Chatzidoukas, P. Pladis, C. Kiparissides, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 743.
- [34] P. A. Mueller, G. Storti, M. Morbidelli, *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 377.
- [35] I.A. Quintero-Ortega, E. Vivaldo-Lima, R.B. Gupta, G. Luna-Barcenas, A. Penlidis, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2007**, *44*, 205.
- [36] I. A. Quintero-Ortega, E. Vivaldo-Lima, G. Luna-Bárceñas, J. F. J. Alvarado, J. F. Louvier-Hernández, I. C. Sanchez, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 2823.
- [37] M. Wulkow, *Predici simulation package for polyreactions (User's manual)* **2003** Computing in Technology GmbH: Rastede, Germany, 17-99 – 17-101.
- [38] S. Beuermann, M. Buback, G. T. Russell, *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15(4)*, 351.
- [39] J. F. Ely, *CO2PAC: A Computer Program to Calculate Physical Properties of Pure CO<sub>2</sub>* **1986** National Bureau of Standards: Boulder, CO.
- [40] Z.B. Guan, J.B. Combes, Y.Z. Menciloglu, J.M. Desimone, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2663.
- [41] J. Shen, Y. Tian, G. Wang, M. Yang, *Macromol. Chem.* **1991**, *192*, 2669.
- [42] M. L. Castellanos-Cárdenas, *Tesis de Maestría* 2006, *Simulación de la polimerización en dispersión de Metacrilato de Metilo (MMA) en Dióxido de Carbono en condiciones supercríticas, usando PREDICI*, Department of Chemical Engineering, FQ-UNAM, Mexico.
- [43] S.K. Kumar, S.P. Chhabria, R.C. Reid, U.W. Suter, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2550.
- [44] M. A. Quadir, J. M. DeSimone, A. M. van Herk, A. L. German, *Macromolecules* **1998**,

- 31(19), 6481.
- [45] M. D. Zammit, T. P. Davis, D. M. Haddleton, K. G. Suddaby, *Macromolecules* **1997**, 30 (7),1915.
- [46] M.L. O'Neill, M.Z. Yates, K.P. Johnston, C.D. Smith, S.P. Wilkinson, *Macromolecules* **1998**, 31, 2838-2847.
- [47] F. Rindfleisch, T.P. DiNoia, M.A. McHugh, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 15581-15587.
- [48] M. Lora, M. McHugh, *Fluid Phase Equilibria* **1999**, 157, 285-297.

# TÉCNICA EXPERIMENTAL

## 6.1 DESCRIPCIÓN

El sistema experimental usado en la realización de este trabajo fue montado y validado en el laboratorio 324 del edificio D de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. Como lo indican los objetivos del presente proyecto se trabajó experimentalmente con dióxido de carbono en condiciones supercríticas ( $scCO_2$ ) como fase continua para la polimerización radicalica controlada por transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT) en dispersión. El carácter supercrítico del disolvente determinó las condiciones mínimas requeridas de operación del sistema, en este caso por arriba del punto crítico del dióxido de carbono, 73.8 bares y 31.1°C. Se diseñó el sistema experimental para trabajar a 1000 bar de presión y como temperatura máxima de operación 85°C.

## 6.2 EQUIPO EXPERIMENTAL

Para alcanzar altas presiones, en este caso mayores a la necesaria para que el dióxido de carbono presente comportamiento supercrítico, es necesaria una bomba de compresión. En el laboratorio fue instalada una bomba dual Teledyne<sup>®</sup> ISCO 260D, la cual puede comprimir el dióxido de carbono a una presión máxima de 517 bar.

Para alcanzar la temperatura de operación, en este caso, la mínima requerida es la temperatura crítica del  $CO_2$ , se diseñó un baño de calentamiento a temperatura constante con agua como medio de calentamiento por conducción. El recipiente contenedor es de acero inoxidable y cuenta con una tapa del mismo material. Para calentar el agua se utilizó un recirculador de calentamiento con control de temperatura marca Polyscience, al cual se conectó un serpentín de tubo de cobre. Se sumergió el serpentín dentro del baño, lo cual permitió elevar la temperatura del agua en la cual se encontraba sumergida la celda de reacción. El baño fue aislado con papel aluminio y placas de poliestireno de una pulgada de espesor. Esto último resultó ser muy efectivo ya que respecto a la temperatura del recirculador con control de

temperatura, la celda de reacción presentó una temperatura constante con una variación máxima de un grado centígrado.

Las reacciones fueron realizadas utilizando una celda de reacción hecha en acero inoxidable 316, con una capacidad de 0.038 L, diseñada para operar a altas presiones. La celda contaba con dos ventanas laterales y dos frontales, en cada una de las cuales se adaptó un cristal de Zafiro para observar hacia el interior de la celda. La alimentación se realizó utilizando conexiones de tubo de 1/16 de pulgada de diámetro y válvulas para alta presión marca High Pressure<sup>®</sup>. La agitación dentro de la celda se llevó a cabo gracias a un agitador magnético y un plato de agitación debajo del contenedor de acero inoxidable en el que se encontraba sumergida la celda.

Cabe mencionar algunas cualidades de los vidrios de Zafiro utilizados; son transparentes desde el ultravioleta (142nm), a través del espectro visible y el infrarrojo cercano (6.5 micrones) y desde 50 micrones hasta el espectro de las microondas. Son resistentes al ataque químico por ambientes ácidos, estables por debajo de su temperatura de fusión (punto de fusión 2040°C), presentan alta resistencia mecánica a cargas por choque y alta presión.

### **6.3 SISTEMA REACTIVO**

Como iniciador se utilizó N,N-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN, Akzo Novel Chemicals) el cual fue purificado tres veces vía recristalización en metanol.

El estireno (Sigma Aldrich 99% SA972-4L), fue lavado con una solución de NaOH al 5% en peso. Posteriormente se dejó secando toda la noche con sulfato de magnesio. Al día siguiente fue filtrado y destilado al vacío a una temperatura de 22°C. Por su parte, el metacrilato de metilo (Sigma Aldrich 99% -2L) fue utilizado tal y como se recibió.

El tensoactivo usado durante la primera etapa experimental del proyecto fue poli(estireno-b-dimetilsiloxano), fue sintetizado por otro miembro del grupo de investigación del Dr. Eduardo Vivaldo Lima como parte de su proyecto para la obtención del grado de Doctor en Ingeniería. Por otro lado, el otro tensoactivo utilizado, el Krytox 257FSL, fue adquirido directamente con el fabricante, DuPont, y se usó como se recibió. El CO<sub>2</sub> al 99.99% de pureza (Praxair), se usó sin tratamiento alguno previo.

En cuanto a los controladores RAFT, cabe mencionar que un par de los utilizados en el presente estudio se encuentran disponibles a nivel comercial en el catálogo de Sigma-Aldrich, el Ácido S-(Tiobenzoil)tioglicólico y el N,N-Dimetil ditiocarbamato de bencilo. Los otros dos controladores RAFT utilizados, el Ditiobenzoato de metilnaftaleno y el 4-Metil-ditiobenzoato de alilo, nos fueron obsequiados por otro grupo de investigación (Dr. Ramiro Guerrero-Santos CIQA). Todos los controladores fueron utilizados tal y como llegaron a nuestro laboratorio; no se purificó ninguno de ellos.

#### **6.4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Cabe mencionar que dadas las características del sistema no es posible tomar muestras durante una corrida experimental. Esto implica que para cada punto experimental obtenido fue necesario llevar a cabo los siguientes pasos:

- Revisar cada una de las conexiones presentes en el sistema en busca de fugas o piezas dañadas.
- Calentar el baño a la temperatura de reacción.
- Comprimir el volumen necesario de CO<sub>2</sub> a la presión de reacción en la bomba de compresión.
- Revisar que los instrumentos de medición de temperatura y presión trabajen adecuadamente.
- Cargar en la celda la cantidad requerida de sustancias químicas, en este caso monómero, tensoactivo, iniciador y controlador, además de la barra magnética de agitación.
- La mezcla reactiva se agita mediante la barra magnética hasta que el resto de las especies se han disuelto en el monómero.
- Cerrar la celda y ponerla en un plato de agitación para homogenizar la mezcla de reacción.
- Conectar la celda al sistema de alimentación de CO<sub>2</sub>, la bomba de compresión, y presurizar la celda a alrededor de 40 bar y revisar que no haya fugas.
- Poner la celda dentro del baño de calentamiento. Debe evitarse dañar las conexiones con movimientos bruscos y doblar los tubos de alimentación.

- Iniciar la agitación magnética y esperar a que se alcance la temperatura de reacción dentro de la celda.
- Una vez alcanzada la temperatura de reacción se alimenta más CO<sub>2</sub> hasta una presión menor a la presión de reacción y se espera a que el sistema alcance el equilibrio.
- Cuando la temperatura y presión dentro de la celda se estabilizan se ajusta la presión al valor deseado alimentando más CO<sub>2</sub>.

Una vez transcurrido el tiempo establecido de reacción es necesario seguir los siguientes pasos para detener la reacción y recuperar el polímero obtenido:

- Preparar un baño de agua y hielo con temperatura aproximada de 4°C.
- Cerrar las válvulas de alimentación de la celda.
- Sacar la celda del baño de calentamiento y sumergirla en el baño de enfriamiento para detener la reacción al disminuir drásticamente la temperatura en el interior de la celda.
- Esperar a que tanto la presión como la temperatura de la celda disminuyan. Se ha observado que los valores mínimos tras seguir los pasos anteriores son 35 bar y 4°C.
- Colocar un filtro en la línea de venteo de la celda y abrir la válvula para liberar el CO<sub>2</sub> lentamente.
- Una vez liberada la presión se abre la celda con cuidado, ya que en ocasiones queda CO<sub>2</sub> atrapado en el polímero. Se recupera el producto, se lava con metanol, se agrega hidroquinona en el metanol de lavado para detener la reacción.
- La celda de reacción es lavada con algún disolvente orgánico, dicho disolvente se recupera en un vaso de precipitado, ya que contiene polímero.
- Una vez recuperado el producto se deja secar dentro de una estufa de vacío, a una temperatura de 45 °C.
- Los vasos que contienen el polímero se pesan todos los días hasta observar un valor constante en el peso.

### **6.5 CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO**

La caracterización de los polímeros se llevó a cabo en un sistema de cromatografía de exclusión de tamaños o de permeación en gel (SEC o GPC), modelo Alliance 2695 de Waters, acoplado con un banco cuatro de columnas y tres detectores. Uno de los detectores es un arreglo de fotodiodos para el intervalo del espectro UV-VIS, modelo PDA 2996, marca Waters, un detector de índice de refracción, modelo RI-2414 de Waters y un detector Viscotek

260D complementan el equipo. Los resultados fueron procesados con los paquetes de software Empower y OmniSEC.

En el equipo de cromatografía por exclusión de tamaños o de permeación en gel se utilizaron columnas marcha Shodex (Tabla 6.1) y estándares de poliestireno para realizar la curva de calibración (Tabla 6.2).

Tabla 6.1. Columnas usadas en la caracterización del polímero mediante la técnica de cromatografía por exclusión de tamaños.

Modelo de Columna	Límite de exclusión
KF-801	$1.5 \times 10^3$
KF-802	$5 \times 10^3$
KF-803	$7 \times 10^4$
KF-804	$4 \times 10^5$
KF-806	$2 \times 10^7$

Tabla 6.2. Peso molecular promedio en número de los estándares de poliestireno usados para construir la curva de calibración.

Número de Estándar	Peso molecular, $M_n$ [Daltons].
1	392
2	498
3	852
4	2620
5	6240
6	17,000
7	42,000
8	182,000
9	420,000
10	738,000
11	1,210,000
12	2,040,000
13	3,151,000

**EFFECTO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN DEL SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN CONTROLADA POR TRANSFERENCIA DE ADICIÓN-FRAGMENTACIÓN REVERSIBLE (RAFT) DE METACRILATO DE METILO (MMA) EN scCO<sub>2</sub>**

**7.1 INTRODUCCIÓN**

Tras analizar los resultados obtenidos con el modelo de simulación generado en la primera etapa del presente trabajo de investigación, presentados en el Capítulo 5, sobre el sistema de polimerización radical controlada (CRP) por transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT) en dispersión de metacrilato de metilo (MMA) en dióxido de carbono en condiciones supercríticas (scCO<sub>2</sub>), se planteó como parte del estudio experimental del presente proyecto llevar a cabo los experimentos necesarios para la validación del modelo descrito por nuestro grupo de investigación para este tipo de sistemas [1].

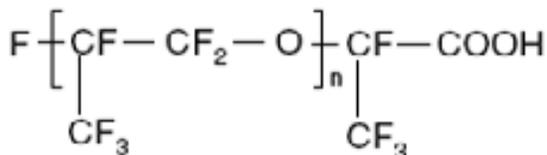
En particular el sistema de polimerización en dispersión de MMA en scCO<sub>2</sub> ha sido investigado a detalle por distintos grupos. Destaca el primer reporte de polimerización de un monómero lipofílico en dispersión en un disolvente en estado supercrítico[2]. A partir de dicho reporte se han desarrollado distintos estudios en este tipo de sistemas, muchos enfocados a las condiciones de reacción y la estructura de los tensoactivos usados [3-6] hasta los más recientes en los que se incluye la presencia de controladores RAFT en el sistema [7,8]. Dentro de este último rubro se incluyen los resultados obtenidos en esta etapa de la investigación realizada por el suscrito.

**7.2 CONCENTRACIÓN DEL TENSOACTIVO**

La importancia del tensoactivo utilizado en este tipo de sistemas radica en la estructura del mismo, debido a que el disolvente utilizado en el sistema heterogéneo es el scCO<sub>2</sub>, es imperante que el tensoactivo cuente con una región soluble en el disolvente, llamada CO<sub>2</sub>-fílica, y otra región soluble en el monómero, llamada CO<sub>2</sub>-fóbica, de este modo el tensoactivo

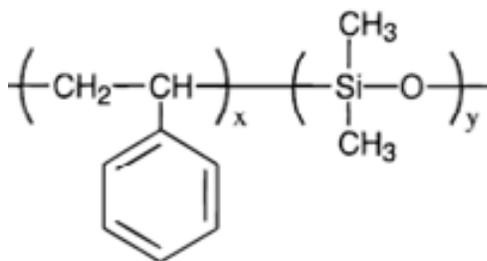
podrá estar presente en la interfase monómero-disolvente y dar estabilidad a las partículas, evitando la coagulación de las mismas.

Para el caso específico de la polimerización de MMA en dispersión en  $\text{scCO}_2$  se ha reportado en la literatura el uso del lubricante industrial Krytox® 257 FSL (DuPont), Esquemas 7.1, como tensoactivo con el cual se pueden obtener altos valores de conversión de monómero [9].



*Esquema 7.1 Estructura del Krytox® 257 FSL.*

Debido a que dentro del grupo de investigación del Dr. Eduardo Vivaldo Lima se sintetizó un copolímero, poli(estireno-b-dimetilsiloxano) (P(S-b-DMS)), Esquema 7.2, con el objetivo de ser utilizado como tensoactivo en sistemas de polimerización en dispersión en  $\text{scCO}_2$ , se procedió a comparar experimentalmente el comportamiento del sistema ante la presencia tanto del Krytox® 257 FSL como del copolímero.



*Esquema 7.2 Estructura del poli(estireno-b-dimetilsiloxano) (P(S-b-DMS))*

Para llevar a cabo esta comparación se consideraron las condiciones de reacción descritas en la literatura para el uso de Krytox® 257 FSL como tensoactivo [9]. En la Figura 7.1 se pueden apreciar los resultados obtenidos. La rapidez de polimerización, expresada como conversión de monómero, es mucho mayor cuando se usa el tensoactivo fluorado, comparado con el siliconado, esto ha sido reportado en la literatura [2]. En este caso en particular el copolímero sintetizado tiene como objetivo principal ser utilizado en la CRP por RAFT de estireno y no con MMA, sin embargo, esta etapa experimental ha servido para adquirir conocimiento de campo en la operación del sistema experimental.

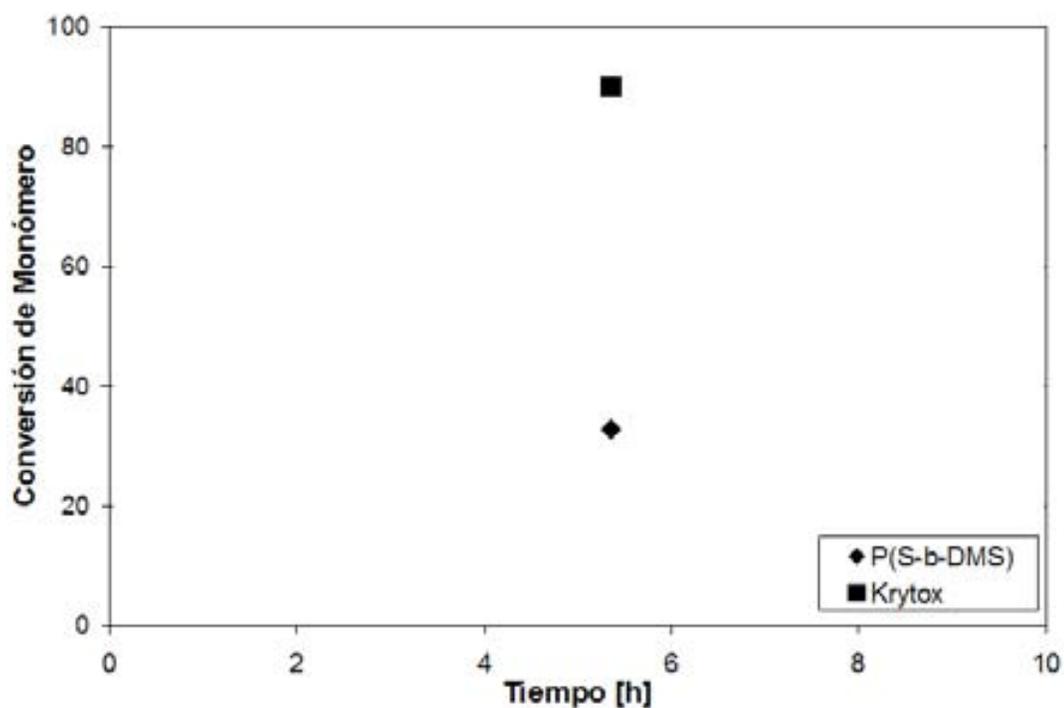


Figura 7.1 Comparación entre dos tensoactivos sobre la conversión de MMA

Debido a los resultados obtenidos en la comparación del tipo de tensoactivo se decidió trabajar con el Krytox® 257 FSL en las siguientes etapas del estudio. El siguiente objetivo fue determinar la concentración inicial del tensoactivo dentro del sistema. Se llevaron a cabo experimentos (16 horas de duración, 75°C de temperatura y 300 bar de presión) variando la concentración inicial de tensoactivo en el sistema. El controlador utilizado fue el Ácido S-(Tiobenzoil)tioglicólico (RAFT 1), disponible a nivel comercial. La concentración inicial de los reactivos se reporta en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1 Concentración de los reactivos usados en el estudio de concentración inicial del tensoactivo

<b>Reactivo ó Substancia</b>	<b>Concentración ó Cantidad</b>
Disolvente (scCO <sub>2</sub> )	20 mL
Monómero (MMA)	8.0 g
Iniciador (AIBN)	0.0128 M
Controlador (RAFT A)	0.0128M
Tensoactivo (Krytox® 257 FSL)	0.5 a 7 % en peso

En la Figura 7.2 se observa un aumento en la conversión de monómero a medida que se aumenta la concentración inicial del Krytox en el sistema, de 0.5 a 1%, respecto al peso del monómero. A partir de este punto, al aumentar la concentración de Krytox a 3 y 5% no se observa una variación importante en la conversión de monómero. Esto indica que en este intervalo, de 1 a 5% en peso de tensoactivo, se encuentra el valor adecuado de la concentración de tensoactivo ya que al aumentar dicha concentración al 7% se observa una caída en la conversión de monómero. Esto se debe probablemente a que la presencia excesiva de tensoactivo en el sistema con lo cual, además de estabilizar las partículas de polímero formadas, crea un mayor número de micelas de monómero dentro de las cuales no se lleva a cabo la polimerización. Conocer la concentración en la cual se obtiene la mayor conversión de monómero es muy importante ya que permite un mejor rendimiento de la reacción, ahorro de energía y evita el desperdicio de reactivos y tensoactivo. Con base en los resultados obtenidos se decidió establecer como concentración inicial del tensoactivo 3% en peso respecto al monómero para continuar con los estudios de variación de presión y temperatura de operación.

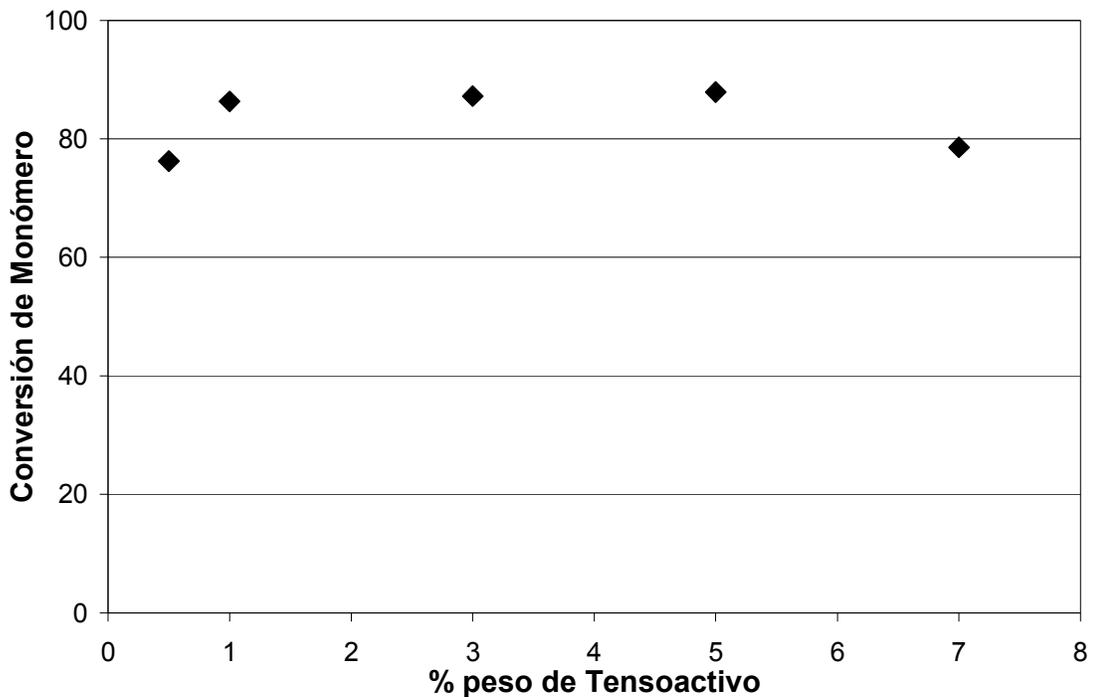


Figura 7.2 Efecto de la concentración inicial del Krytox® 257 FSL sobre la conversión de MMA. Condiciones de operación,  $T = 75^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 300 \text{ bar}$

Tabla 7.2. Conversión, Peso Molecular y polidispersidad obtenida en cada experimento dentro del estudio de la concentración inicial del tensoactivo.

<b>% Krytox</b>	<b>%X MMA</b>	<b>Mn [g/mol]</b>	<b>PDI</b>
0.5	76.25	11551	1.36654835
1	86.29	11713	1.39537266
5	87.91	11613	1.33686386
7	78.57	12752	1.57285132

Los pesos moleculares y los valores de la polidispersidad obtenidos se reportan en la Tabla 7.2. Podemos observar que los valores de  $M_n$  son similares en todos los casos excepto al agregar 7% en peso de tensoactivo donde a pesar de obtener el menor valor de conversión de monómero dentro del estudio realizado, se observa un valor mayor de  $M_n$ . La polidispersidad obtenida fue menor de 1.4 para los experimentos excepto, una vez más, para el caso de 7% de Krytox, sin embargo el valor obtenido de  $M_n$  es muy similar al resto. Si bien los valores de la polidispersidad no son muy buenos, ya que en los sistemas en los que se presenta un buen control sobre la polimerización la polidispersidad presenta valores menores de 1.2, debido al carácter de los estudios presentados en este capítulo no se realizó estudio alguno sobre el efecto de la estructura del controlador RAFT sobre el sistema. Dicho estudio se presenta en el capítulo siguiente, por lo tanto se seguirá utilizando como controlador el Ácido S-(Tiobenzoil)tioglicólico.

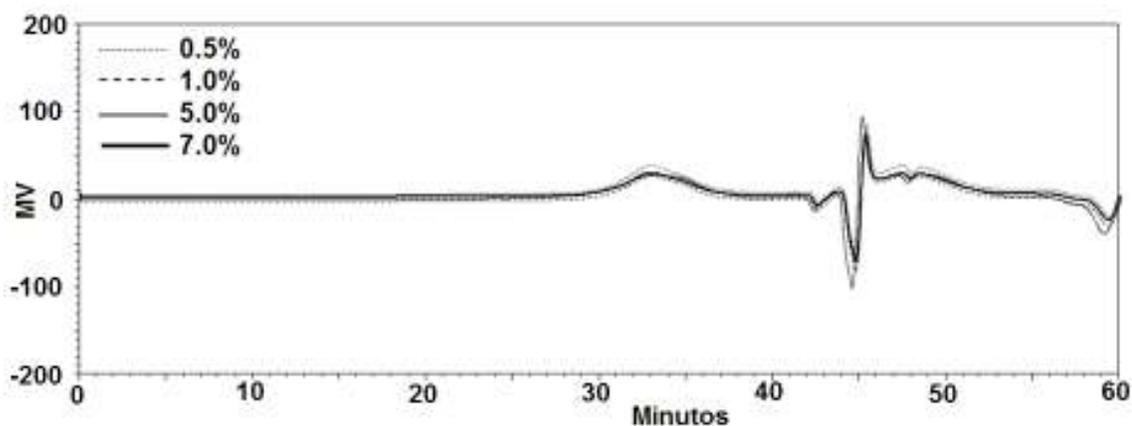
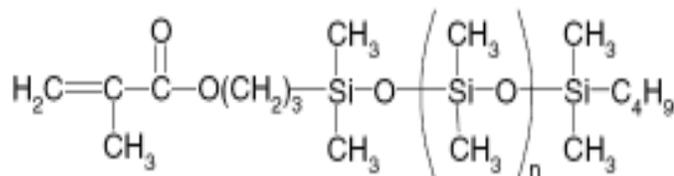


Figura 7.3 Cromatogramas correspondientes al estudio de concentración inicial del tensoactivo

En la Figura 7.3 se muestran como ejemplo los cromatogramas obtenidos con el detector RI-2414 marca Waters. No se aprecia una variación importante en los tiempos de retención de la muestra, los resultados obtenidos mediante la caracterización del polímero se reportan en la Tabla 7.2.

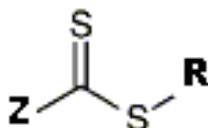
### 7.3 ESTUDIO CINÉTICO

Antes de llevar a cabo el estudio de las variables de operación, temperatura y presión sobre el desempeño de la polimerización, se decidió realizar un estudio cinético debido a los valores de polidispersidad obtenidos en el estudio reportado en la sección 7.1, ya que el control en el sistema no parece ser óptimo. Mediante el seguimiento de la cinética de una reacción sería posible determinar si el carácter controlado de la polimerización se presentaba a distintos tiempos de reacción. Para el estudio se decidió tomar como referencia los resultados obtenidos por el grupo de Howdle[7], a pesar de las diferencias en cuanto a volumen del sistema experimental y el tensoactivo utilizado. En su caso utilizaron polidimetilsiloxano funcionalizado con acrilato de metilo (PDMS-MA), ver Esquema 7.3, sin embargo, tanto la relación molar [RAFT]:[Iniciador], 1:1, como la concentración inicial del tensoactivo 5% en peso respecto al monómero se respetaron en el desarrollo del presente estudio.



*Esquema 7.3 Estructura del polidimetilsiloxano funcionalizado con acrilato de metilo (PDMS-MA)*

Mediante el presente estudio cinético, tomando como referencia datos publicados en la literatura se buscó validar el sistema experimental así como la formulación planteada en estudios posteriores. Es importante comentar que los controladores utilizados también difieren en cuanto a la estructura, con lo cual el comportamiento debe ser distinto, principalmente en cuanto a la solubilidad del grupo Z del controlador ya que es el que rige la solubilidad del agente RAFT, recordemos que el grupo R es liberado del mismo mediante el mecanismo de adición-fragmentación primaria de cadena.

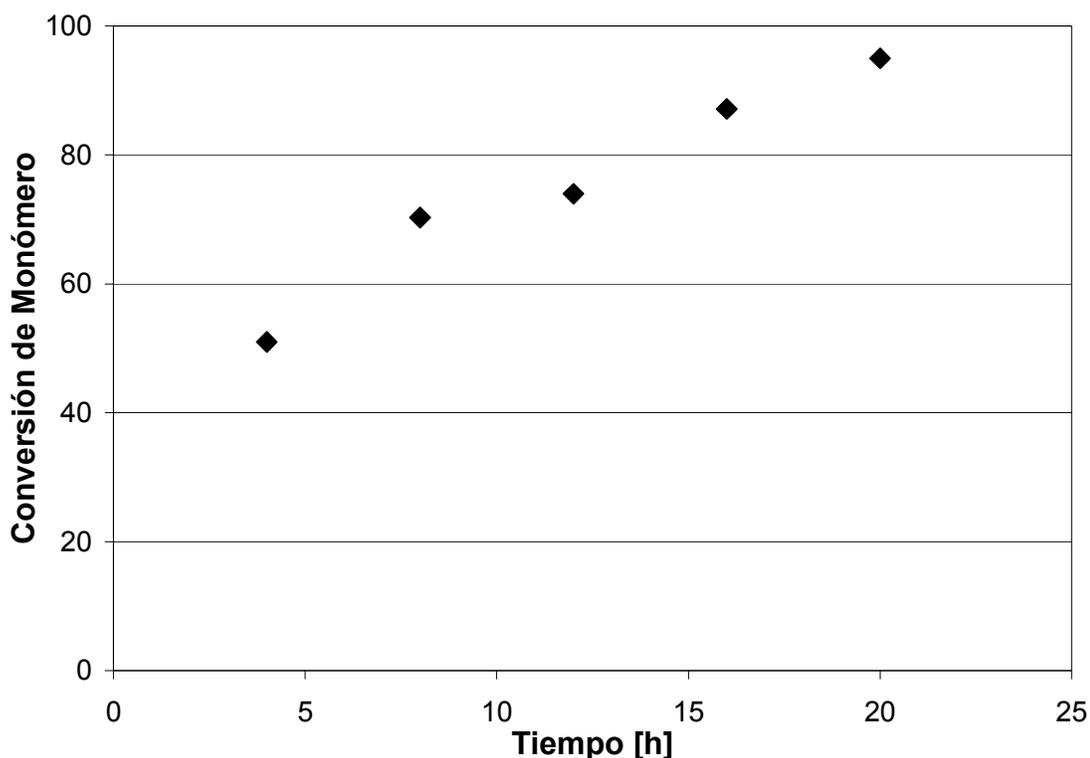


*Esquema 7.4 Estructura general de los agentes RAFT*

Las condiciones de reacción usadas fueron: 20% en volumen de monómero respecto al volumen del reactor, 80°C de temperatura y 310 bar de presión. La concentración inicial de las sustancias químicas es la reportada en la Tabla 7.1 con la diferencia de que la concentración inicial del tensoactivo se mantiene constante, en 5% en peso. Los resultados obtenidos para conversión de monómero, pesos moleculares y valores de polidispersidad se reportan en la Tabla 7.3.

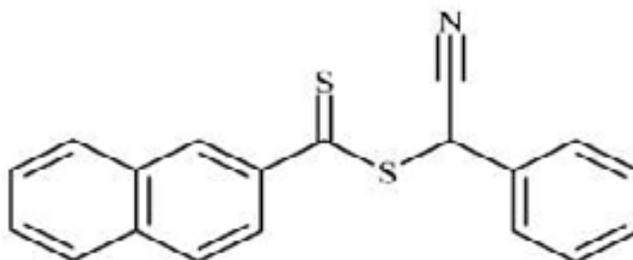
*Tabla 7.3. Valores de conversión de monómero, Peso Molecular y polidispersidad obtenidos en cada experimento dentro del estudio cinético realizado para polimerización de MMA usando RAFT A como controlador y Krytox como tensoactivo.*

<i>Tiempo [h]</i>	<i>%X MMA</i>	<i>Mn [g/mol]</i>	<i>PDI</i>
4	50.99	9030	1.85415282
8	70.31	10756	1.83200074
12	73.96	11639	1.79345305
16	87.13	14544	1.41515402
20	95.02	15166	1.57457471

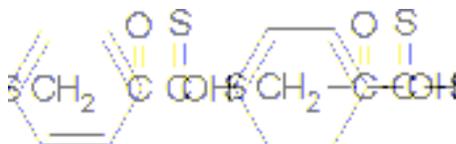


*Figura 7.4 Cinética de polimerización controlada por RAFT de MMA usando RAFT A como controlador y Krytox como tensoactivo.*

En cuanto a la conversión de monómero, Figura 7.4, podemos comentar que, respecto a lo reportado en la literatura para sistemas semejantes, los valores obtenidos son congruentes en cuanto al tiempo de reacción requerido para alcanzar conversiones superiores al 95%. En nuestro estudio dicho valor se alcanza tras 20 horas de reacción mientras que en el reporte del grupo de Howdle [7] dicho valor se alcanza en aproximadamente 18 horas, teniendo en cuenta que el controlador utilizado en dicho estudio, (ditionaftilato de  $\alpha$ -cianobencilo), fue sintetizado específicamente para este tipo de sistemas en los cuales se utiliza el  $\text{scCO}_2$  como disolvente, ver Esquema 7.4, además de utilizar como tensoactivo el PDMS-MA tal y como se mencionó en la sección 7.1. En nuestro sistema experimental utilizamos el RAFT A como controlador y Krytox como tensoactivo. La idea fue encontrar un conjunto de compuestos comerciales que no requirieran ser sintetizados en nuestro laboratorio (debido al tiempo, esfuerzo y recursos que eso implica) que nos permitiera realizar los estudios necesarios para la validación de los resultados obtenidos mediante el modelo desarrollado para polimerización vía RAFT en dispersión en  $\text{scCO}_2$  reportado en el capítulo 4 del presente trabajo. Dicha etapa de validación del modelo se encuentra en desarrollo, los resultados serán reportados a la brevedad en la literatura científica abierta, como producto independiente de esta tesis.



Esquema 7.5. Estructura del ditionaftilato de  $\alpha$ -cianobencilo



Esquema 7.6. Estructura del Ácido S-(Tiobenzoil)tioglicólico (RAFT A)

Los resultados obtenidos dieron certeza a los esfuerzos experimentales, ya que, usando una formulación basada en un tensoactivo y un controlador disponibles a nivel comercial habíamos logrado obtener valores equiparables con los reportados por un grupo de investigación con vasta experiencia en el uso del  $\text{scCO}_2$  como disolvente en sistemas de

polimerización mientras que esta es la primera experiencia del grupo de investigación del Dr. Eduardo Vivaldo Lima, en el cual participa el suscrito, en este tipo de sistemas.

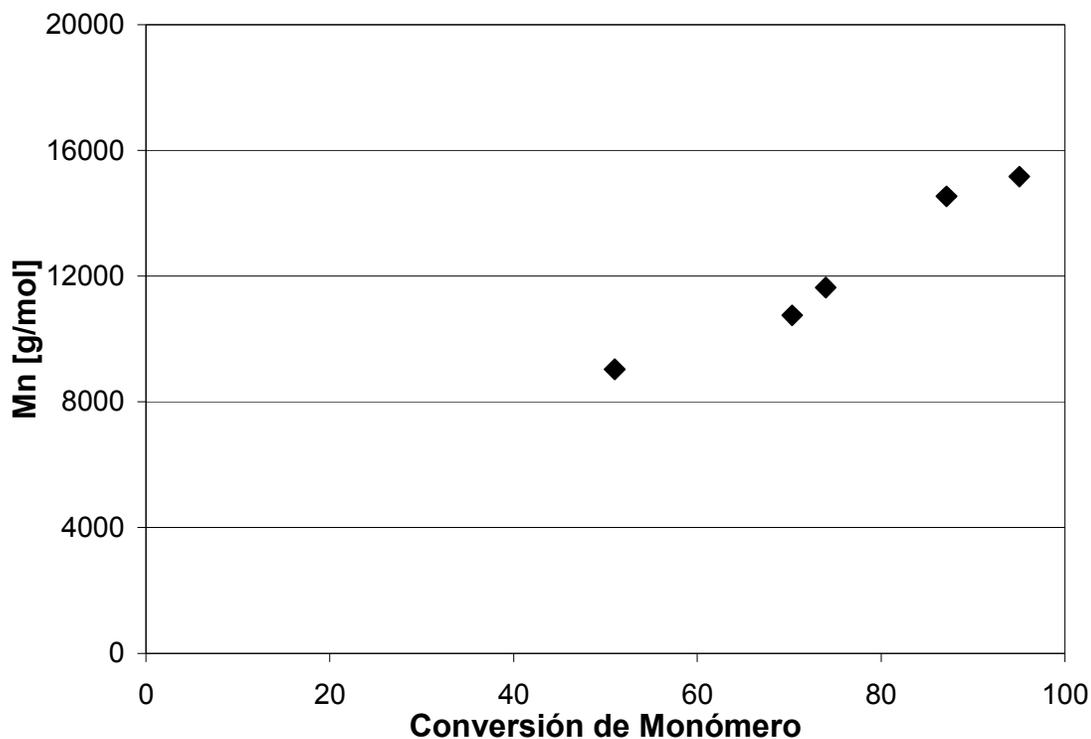


Figura 7.5 Evolución de  $M_n$  contra conversión en polimerización RAFT de MMA usando RAFT A como controlador y Krytox como tensoactivo.

En la Figura 7.5 podemos observar un incremento en los valores de peso molecular promedio en número,  $M_n$ , cercano a la linealidad para el estudio cinético realizado. Con esto se establece que el sistema está controlado debido a la presencia del controlador RAFT A; sin embargo, en la Tabla 7.2 observamos que los valores de polidispersidad son muy altos, sobre todo a bajas conversiones, lo cual puede deberse a la insolubilidad del grupo Z del controlador en el monómero, con lo cual el proceso de adición-fragmentación de cadena se presentaría en la fase continua del sistema hasta que las cadenas alcanzan el tamaño crítico de cadena, por lo que habría una alta concentración de oligómeros a bajas conversiones de monómero. Otro punto importante a considerar es el problema en la agitación dentro del sistema ya que se ha observado que al final de la reacción, en el momento de abrir el reactor, la barra de agitación magnética se encuentra en muchas ocasiones inmersa en el polímero.

## **7.4 EFECTO DE LA PRESIÓN DE OPERACIÓN**

El siguiente estudio realizado fue el correspondiente al efecto de la presión de operación del sistema experimental. El intervalo de presión analizado fue de 100 a 500 bar. Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 7.5. Recordemos que la presión crítica del CO<sub>2</sub> es 73.1 bar y propiedades importantes como densidad y viscosidad del disolvente varían drásticamente en la vecindad del punto crítico. Por lo tanto, en los experimentos realizados a 100 y 150 bar se espera apreciar una mayor influencia de la presión sobre la conversión de monómero y la evolución de pesos moleculares. Los experimentos se llevaron a cabo a 75°C variando la presión de operación. La concentración de los reactivos se reporta en la tabla 7.4.

*Tabla 7.4 Concentración de los reactivos usados en el estudio de variación de la presión de operación, T=75°C*

<b><i>Reactivo ó Substancia</i></b>	<b><i>Concentración ó Cantidad</i></b>
Disolvente (scCO <sub>2</sub> )	20 mL
Monómero (MMA)	8.0 g
Iniciador (AIBN)	0.0128 M
Controlador (RAFT A)	0.0128M
Tensoactivo (Krytox® 257 FSL)	3% en peso

En la Figura 7.6 se muestra el efecto de la presión sobre la rapidez de polimerización del MMA. Es claro que el valor de la presión incide sobre la rapidez de polimerización, esto se debe al efecto de la presión sobre la densidad del disolvente, la cual determina en gran medida el poder disolvente del scCO<sub>2</sub> sobre las distintas especies presentes en el sistema. En este caso no es tan evidente lo observado en distintos reportes [11,12]. A presiones cercanas al punto crítico del dióxido de carbono, pequeños cambios en el valor de la presión provocan grandes variaciones en el valor de la densidad y, por lo tanto, grandes variaciones tanto en la rapidez de polimerización, como en la evolución de pesos moleculares, ver Figura 7.7. La diferencia de nuestro sistema respecto a los estudiados anteriormente utilizando scCO<sub>2</sub> como disolvente es el carácter controlado del sistema. Por otro lado, en los reportes sobre polimerización RAFT en scCO<sub>2</sub> [7,8] se realizaron estudios sobre concentración de especies o reactivos presentes en el sistema, sin embargo, no se llevó a cabo estudio alguno sobre las condiciones de operación del sistema.

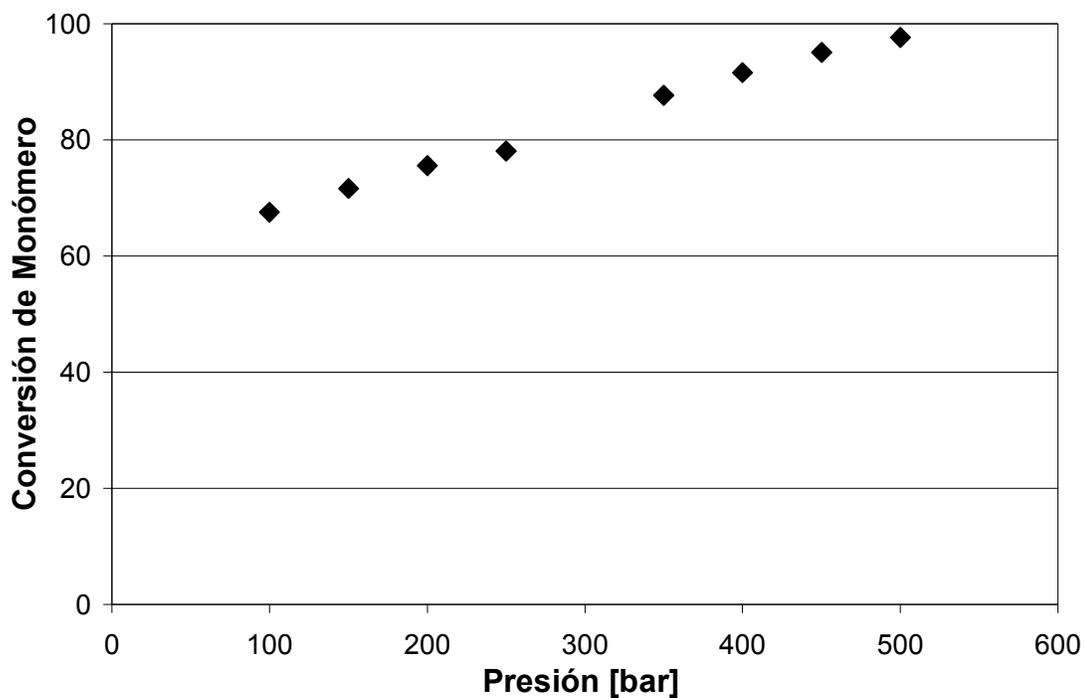


Figura 7.6. Efecto de la presión de operación del sistema sobre la conversión de MMA a 75°C y 16 h de reacción.

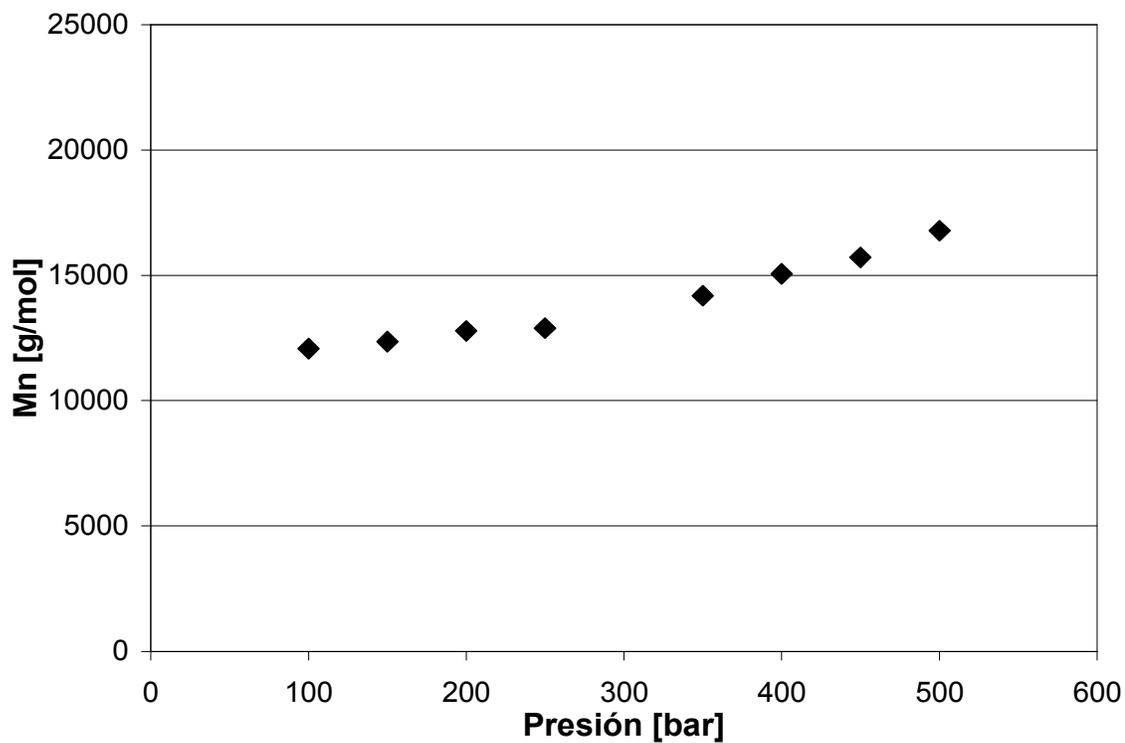


Figura 7.7. Efecto de la presión de operación del sistema sobre la evolución de pesos moleculares del polímero obtenido a a 75°C y 16 h de reacción.

Los valores obtenidos de conversión de monómero y Mn presentan un incremento constante y proporcional a cada uno de los incrementos de la presión de operación del sistema. En cuanto a los valores de polidispersidad obtenidos, ver Tabla 7.5, podemos mencionar que una vez mas los valores mínimos, que implican un mejor control del sistema, se obtuvieron a altos valores de conversión de monómero lo cual se obtuvo al operar el sistema a mayores valores de presión con lo cual se incrementa el poder disolvente del scCO<sub>2</sub>. Mediante los distintos estudios realizados en este capítulo es claro que el RAFT A no es la mejor opción como controlador para la polimerización de MMA en las condiciones de operación planteadas.

*Tabla 7.5 Valores de conversión de monómero, Peso Molecular y polidispersidad obtenidos en cada experimento dentro del estudio de variación de la presión de operación, la temperatura de operación fue 75°C.*

<i><b>P [bar]</b></i>	<i><b>%X MMA</b></i>	<i><b>Mn [g/mol]</b></i>	<i><b>PDI</b></i>
100	67.56	12079	1.40144052
150	71.65	12362	1.68120045
200	75.57	12782	1.65044594
250	78.08	12900	1.86596899
350	87.65	14188	1.42275162
400	91.57	15060	1.36666667
450	95.08	15711	1.35847495
500	97.62	16783	1.29094917

## **7.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE OPERACIÓN**

La temperatura de operación de un sistema de polimerización es un aspecto muy importante debido a que implica, al igual que la presión de operación, distintos costos de operación debido al consumo de energía. Es muy importante, por lo tanto, estudiar el intervalo de temperatura en el cual un proceso puede realizarse, tanto por los costos de operación como por el efecto que tienen la temperatura sobre el rendimiento de la reacción y las propiedades del polímero obtenido.

En la Tabla 7.6 se reportan los resultados obtenidos al variar la temperatura de operación del sistema. La concentración inicial de los reactivos fue la misma que en el estudio de variación de la presión de operación, ver Tabla 7.3. La presión de operación fue 300 bar y el tiempo de reacción 16 horas.

En la Tabla 7.6 y la Figura 7.8 podemos observar que la temperatura tiene un efecto importante sobre la rapidez de polimerización, sobre todo al modificar el valor de dicha variable de 65 a 70 °C ya que se presenta una diferencia de más de 15% de conversión de monómero entre un punto y el otro. En el caso del  $M_n$  es clara la influencia de la temperatura sobre el peso molecular. El efecto de la temperatura en el sistema se deriva de la dependencia del tipo Arrhenius que presentan las constantes cinéticas con la temperatura. Un punto muy importante es la dependencia de la densidad de los componentes del sistema de reacción respecto a la temperatura, en particular del disolvente, en este caso el  $\text{CO}_2$ . Ya que el poder disolvente del  $\text{scCO}_2$  depende en gran medida de la densidad de mismo. Como se comentó en el capítulo 3, las propiedades de este disolvente varían drásticamente en la vecindad del punto crítico.

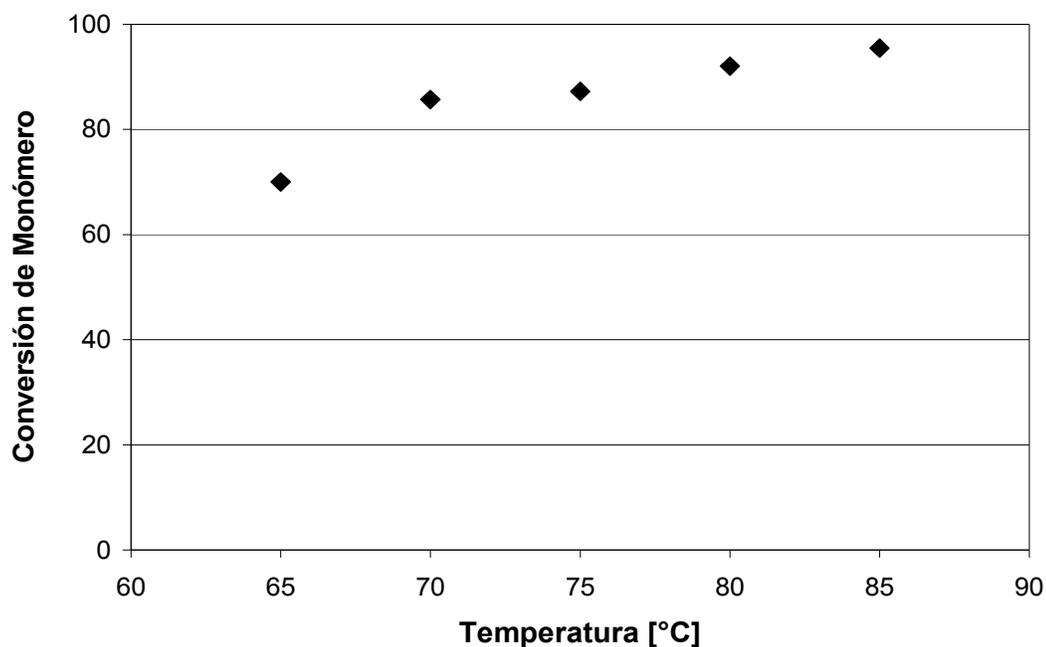


Figura 7.8. Efecto de la temperatura de operación del sistema sobre la conversión de MMA. Presión de operación 300 bar, 16 horas de reacción.

Tabla 7.6 Valores de conversión de monómero, Peso Molecular y polidispersidad obtenidos en cada experimento dentro del estudio de variación de la temperatura de operación, la presión de operación fue 300 bar.

<i>T</i> [°C]	%X MMA	<i>Mn</i> [g/mol]	<i>PDI</i>
65	70	15575	1.21219904
70	85.69	16108	1.45319096
80	92.05	18192	1.30859719
85	95.5	19564	1.23901043

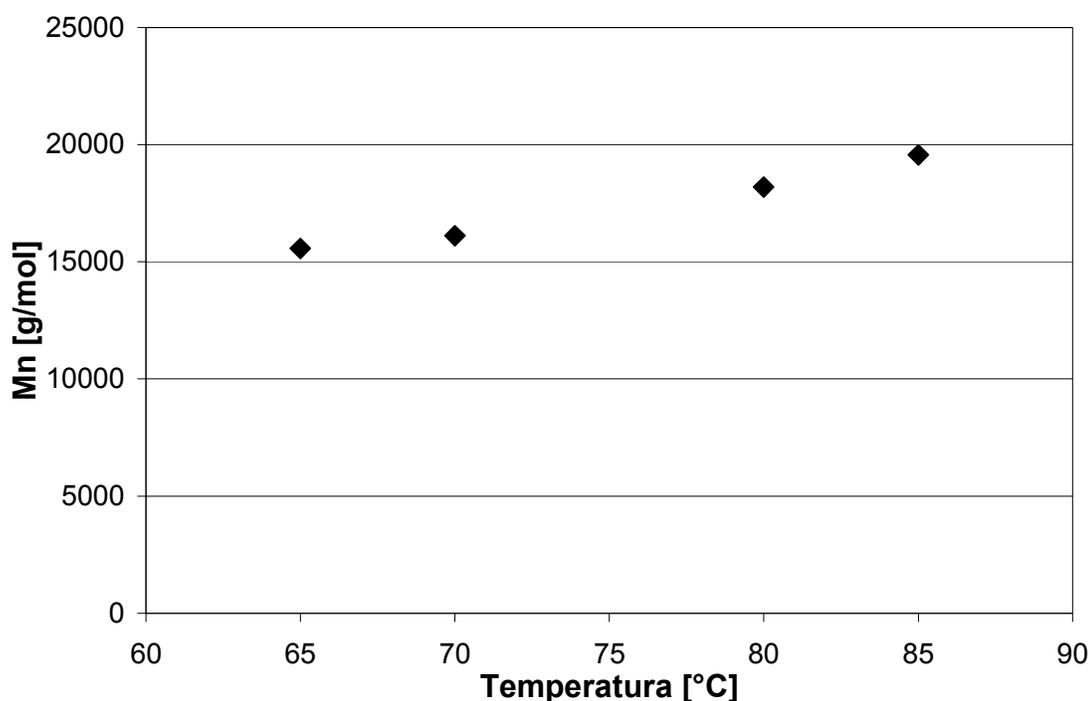


Figura 7.9. Efecto de la temperatura de operación del sistema sobre la evolución de pesos moleculares del polímero obtenido. Presión de operación 300 bar, 16 horas de reacción.

Los valores de polidispersidad obtenidos fueron menores a 1.5 en todos los casos. Destaca que a 65 y 85°C se obtuviera un valor menor a 1.3. En general, el efecto de la temperatura es menor sobre la polidispersidad. Este comportamiento es consistente con lo observado en polimerizaciones en masa controladas vía RAFT, en sistemas operando a bajas presiones [13]. Es importante comentar que en el presente estudio se incluye un intervalo no muy amplio de temperaturas, de 65 a 85°C. Esto se debe a distintos factores. El valor mínimo fue elegido para asegurarse que el iniciador, AIBN, se disociara por completo en el sistema. Por otro lado,

según lo reportado en el capítulo 6, la celda de reacción se encuentra sumergida en agua la cual es calentada mediante un tubo de cobre que proviene de un baño de calentamiento a temperatura constante. En la práctica experimental 85°C fue la temperatura máxima de operación del sistema experimental sin tener que realizar modificación alguna.

## **7.6 CONCLUSIONES**

En la primera etapa del estudio reportado en el presente capítulo se estableció, gracias a los resultados obtenidos, que el Krytox debía ser utilizado como tensoactivo del sistema de polimerización RAFT de MMA. Se validó el sistema experimental al obtener valores similares a aquellos reportados en literatura para este tipo de sistemas en condiciones muy parecidas de operación. Debido a que no era un objetivo del presente estudio proponer un controlador RAFT se utilizó el Ácido S-(Tiobenzoi)tioglicólico (RAFT A), disponible a nivel comercial.

El efecto de la temperatura y presión de operación sobre el sistema resultó ser el esperado: a mayor temperatura, mayores conversión de monómero y  $M_n$ . La misma dependencia fue observada respecto a la presión. Como se mencionó al inicio del capítulo se buscaba validar el modelo, de simulación propuesto por nuestro grupo de investigación para este tipo de sistemas, para lograr esto es necesario contar con un mayor número de datos experimentales a distintas condiciones de operación y concentración de reactivos. Esa etapa está en marcha, sin embargo, en el presente documento se reportan los resultados experimentales obtenidos hasta el momento, los cuales son de gran valía dado su carácter inédito dentro de la literatura.

## **REFERENCIAS**

- [1] Gabriel Jaramillo-Soto, M. Luz Castellanos-Cárdenas, Pedro R. García-Morán, Eduardo Vivaldo-Lima, Gabriel Luna-Bárceñas, and Alexander Penlidis *Macromol. Theory Simul.* **2008**, 17, 280–289
- [2] Yu-Ling Hsiao; Maury E. E; DeSimone J. M; Mawson S.; Jhonston K. P.; *Macromolecules* **1995**, 28, 8159-8166.
- [3] Hsiao, Y.; DeSimone, J. M. *Polym. prep.* **1995**, 36, 190-191.
- [4] Hsiao, Y.; DeSimone, J. M. *Polym. prep.* **1996**, 74, 260.
- [5] Harrison, K.L.; da Rocha, S.R.P.; Yates, M.Z.; Johnston, K.P.; Canelas, D.A.; DeSimone, J.M. *Langmuir* **1998**, 14, 6855-6863.
- [6] Canelas, D.A.; Betts, D.E.; DeSimone, J.M.; Yates, M.Z. *Macromolecules* **1998**, 31, 6794-6805.
- [7] Kristofer J. Thurecht, Andrew M. Gregory, Wenxin Wang, and Steven M. Howdle *Macromolecules*, 40, **2007**, 1,
- [8] Andrew M. Gregory, Kristofer J. Thurecht,\* and Steven M. Howdle *Macromolecules* **2008**, 41, 1215-1222
- [9] P.A. Mueller, G. Storti, M. Morbidelli *Chemical Engineering Science* 60 **2005** 377 – 397
- [10] J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, J. M. DeSimone. *Chemical Reviews.* 1999, 99, 543-563.
- [11] I.A. Quintero-Ortega, E. Vivaldo-Lima, R.B. Gupta, G. Luna-Barceñas, A. Penlidis, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2007**, 44, 205.
- [12] I. A. Quintero-Ortega, E. Vivaldo-Lima, G. Luna-Bárceñas, J. F. J. Alvarado, J. F. Louvier-Hernández, I. C. Sanchez, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 2823.
- [13] J. Pallares, G. Jaramillo-Soto, C. Flores-Cataño, E. Vivaldo-Lima, L. M. F. Lona, A. Penlidis, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2006**, 43(9), 1293.

# POLIMERIZACIÓN EN DISPERSIÓN POR TRANSFERENCIA DE ADICIÓN-FRAGMENTACIÓN REVERSIBLE (RAFT) DE ESTIRENO EN (scCO<sub>2</sub>)

## 8.1 INTRODUCCIÓN

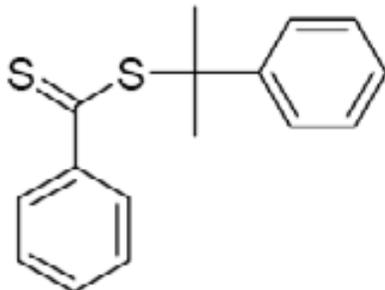
Como se ha mencionado en los capítulos previos, la gran mayoría de los polímeros son insolubles en scCO<sub>2</sub> lo cual incide directamente en la dificultad para obtener altas conversiones, altos pesos moleculares y bajas polidispersidades cuando la polimerización se lleva a cabo en este medio [1,2]. En scCO<sub>2</sub> se han desarrollado principalmente las técnicas de polimerización en precipitación, emulsión y dispersión siendo este último el caso que se presenta en este estudio. De las técnicas de polimerización en fase dispersa se han reportado las de polimerización en precipitación, emulsión y dispersión.

Durante la polimerización en dispersión las cadenas poliméricas crecen en la fase continua hasta alcanzar un tamaño crítico, en el cual precipitan de la disolución. Es en este momento cuando se hace indispensable la presencia de un tensoactivo que impida que dichas cadenas floculen o coagulen. En los sistemas en scCO<sub>2</sub> los tensoactivos más utilizados son aquellos cuya región CO<sub>2</sub>fílica contiene compuestos fluorados o siliconados ya que este tipo de compuestos presentan una alta solubilidad en el scCO<sub>2</sub> [1-4].

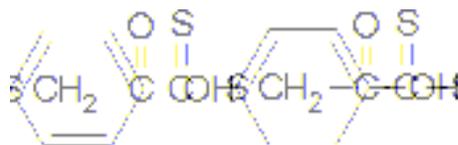
## 8.2 VALIDACIÓN DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

Como se mencionó anteriormente, son escasas las publicaciones sobre sistemas RAFT en scCO<sub>2</sub>. En un par de ellas [5,6] se utiliza el ditiobenzoato de cumilo (CDB) como controlador (ver Esquema 8.1). Debido a la escasez de datos experimentales con otros controladores se procedió a comparar los resultados reportados en la literatura, con los resultados obtenidos en nuestro laboratorio utilizando un par de controladores disponibles comercialmente, el Ácido S-(Tiobenzoil)tioglicólico, Esquema 8.2, y el N,N-Dimetil ditiocarbamato de bencilo, Esquema 8.3, El primero es un ditiobenzoato y el segundo un ditiocarbamato, dos tipos distintos de controladores RAFT que se estudian por separado, debido a las diferencias en la

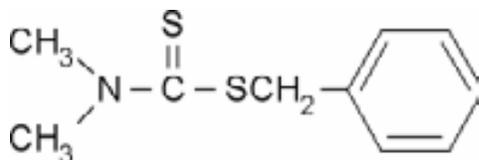
estructura en el grupo Z del controlador que a la postre generan resultados a veces muy diferentes entre ellos, sobre todo en los valores de polidispersidad. Cabe mencionar que no existe reportado en la literatura el uso de algún controlador RAFT del tipo ditiocarbamato en  $scCO_2$ .



Esquema 8.1 Estructura del Ditiobenzoato de Cumilo



Esquema 8.2 Estructura del Ácido S-(Tiobenzoil)tioglicólico (RAFT A)



Esquema 8.3 Estructura del N,N-Dimetil ditiocarbamato de bencilo (RAFT D)

El uso del controlador ditiocarbamato (N,N-Dimetil ditiocarbamato de bencilo), llamado RAFT D en este estudio, brinda una leve mejoría en la rapidez de polimerización, respecto a la reportada en el artículo utilizando el CDB [5]. Sin embargo, cabe apuntar que en la corrida sin el uso de agente controlador también se obtiene mayor rapidez de copolimerización que el caso de referencia reportado para comparar con los resultados obtenidos mediante el uso del CDB como controlador [5]. Como referencia se incluyen en la Figura 8.1 tanto el resultado reportado utilizando como controlador el CDB [5] para el sistema en ausencia de controlador, en ese caso CDB, tanto el punto REF 0, como el punto EXP 0 que representa, este último, el resultado obtenido por el suscrito al aplicar el sistema experimental con tan solo la presencia de STY y AIBN. Las condiciones de reacción son las reportadas en los artículos de Arita et al.

[3,4]. Es muy importante destacar que tan solo un 20% en volumen del reactor contenía  $scCO_2$  y que no se utilizó tensoactivo alguno.

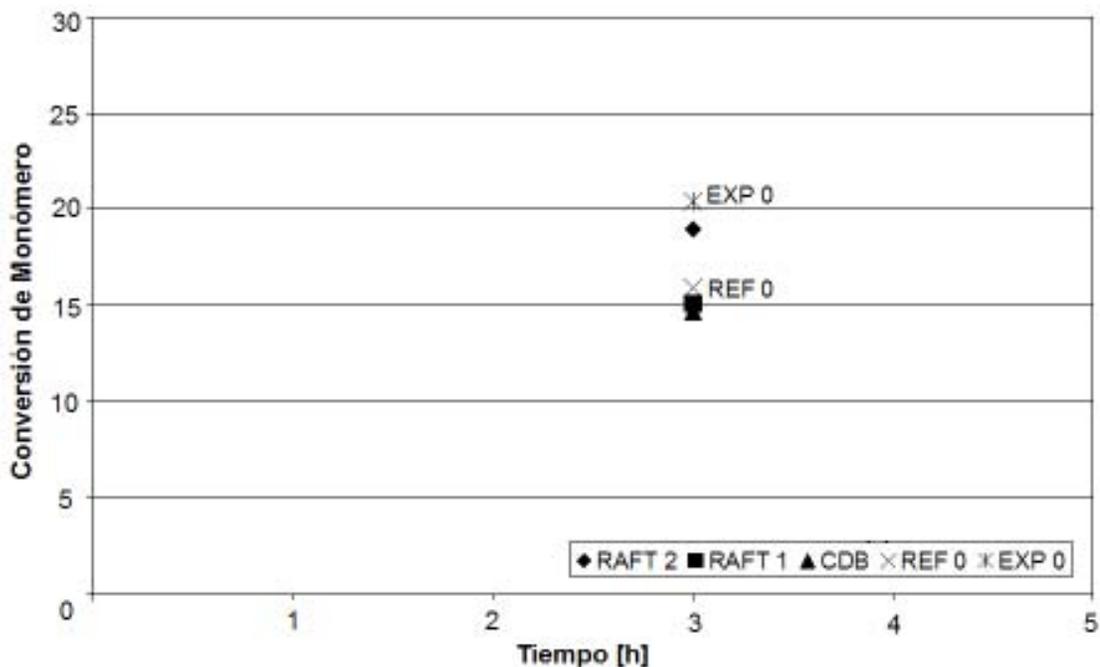


Figura 8.1. Comparación entre la conversión de monómero obtenida en sistemas de polimerización de estireno controlados con CDB, RAFT A y RAFT D

Según lo observado en los perfiles obtenidos de conversión contra tiempo, polidispersidad contra conversión y en los cromatogramas de GPC, se corroboró lo planteado en la literatura. El N,N-Dimetil ditiocarbamato de bencilo, llamado RAFT D en este estudio, presenta un control pobre sobre los radicales poliméricos. La constante de adición es mucho menor que la de fragmentación, lo cual implica que las cadenas no están unidas al controlador. Esto se debe a su estructura, ya que los ditiocarbamatos que presentan un comportamiento de controlador RAFT presentan en la estructura del grupo Z un átomo de nitrógeno que forma parte de un anillo aromático, por lo que el par de electrones libres del N están involucrados en el sistema aromático, y es menos factible su conjugación con el grupo tiocarbonilo. Lo anterior provocaría la formación del doble enlace  $C=S$ , con lo cual el equilibrio se desplazaría hacia la fragmentación de cadena, y la cadena durmiente sería liberada. Si bien los resultados obtenidos al utilizar el controlador RAFT D fueron los esperados, cabe comentar que dicho controlador fue adquirido debido a su bajo costo para llevar a cabo la etapa inicial de validación del sistema experimental.

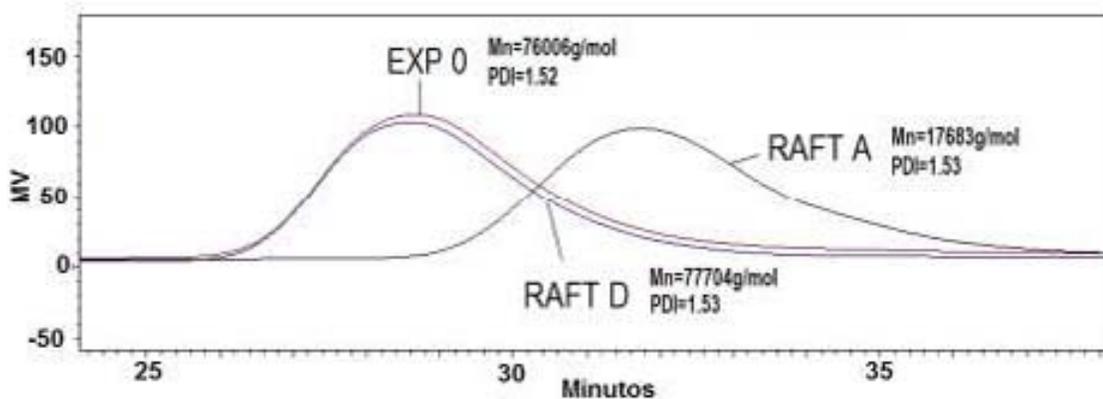


Figura 8.2 Comparación entre los valores de Peso Molecular y Polidispersidad obtenidos en sistemas de polimerización de Estireno controlados con CDB, RAFT A y RAFT D

Como se puede observar en la Figura 8.2, el controlador RAFT A ofrece mejor control del peso molecular respecto al obtenido con el controlador RAFT D, ya que en el segundo caso el valor obtenido es muy similar a aquel obtenido en ausencia de controlador. Por otro lado, los valores de polidispersidad obtenidos para los sistemas controlados son muy altos. Parte de esto es atribuible a problemas de agitación dentro del reactor, ya que el contenido en volumen de monómero es muy alto (80%). En reportes de sistemas de polimerización no controlados en  $\text{scCO}_2$  el contenido de monómero dentro del sistema es del orden de 20%. Basado en estos reportes se propuso una formulación distinta a la reportada por Arita et al.[5] para continuar el estudio de este tipo de sistemas.

### **8.3 CONCENTRACIÓN DEL TENSOACTIVO**

La concentración inicial del tensoactivo, en este caso poli(estireno-b-dimetilsiloxano) (P(S-b-DMS)), influye de manera importante la rapidez de polimerización. Para determinar la cantidad inicial de tensoactivo más adecuada para obtener altas conversiones de monómero, es necesario desarrollar una curva experimental a determinado tiempo de reacción. Según lo reportado por distintos autores, existe una concentración de tensoactivo en la cual se alcanza el máximo de conversión de monómero. A concentraciones mayores no se aprecia efecto alguno. La importancia de conocer esta concentración estriba en evitar desperdiciar tensoactivo, y evitar que un exceso del mismo provoque otros efectos no deseados, por ejemplo reducción en el tamaño de partícula del polímero obtenido o, dependiendo de la estructura del tensoactivo, efectos estéricos que dificulten el transporte de masa entre las fases. La formulación para este conjunto de experimentos se detalla en la Tabla 6.1. Las condiciones de reacción fueron de 80 °C y 300 bar.

Tabla 6.1 Concentración de los reactivos

Reactivo	Concentración
Estireno	8.0 g
Iniciador (AIBN)	0.0064 M
Controlador (RAFT A)	0.0128M
Tensoactivo	variable

En la Figura 8.3 podemos apreciar una dependencia lineal de la conversión de monómero respecto a la concentración inicial de surfactante hasta llegar al 5% en peso, respecto al peso del monómero. A partir de dicho punto la conversión del monómero se mantiene casi constante. De este modo se determina la concentración inicial del tensoactivo.

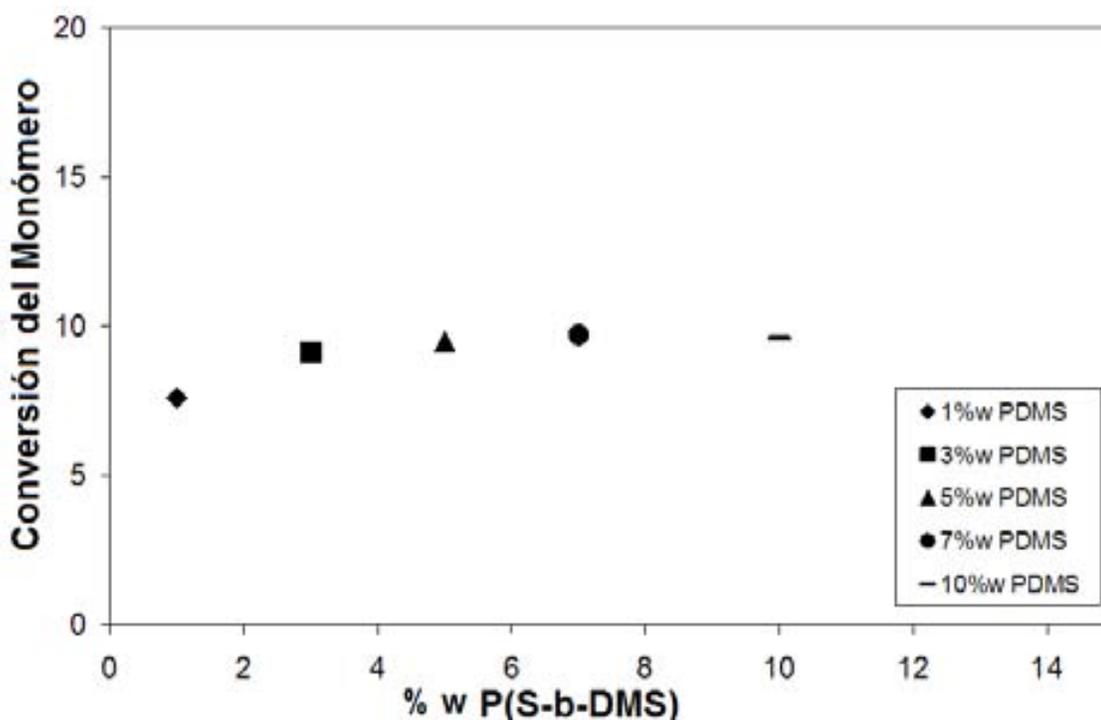


Figura 8.3 Efecto de la concentración inicial del P(S-b-DMS) sobre la conversión de estireno.

Los pesos moleculares y los valores de la polidispersidad obtenidos se reportan en la Tabla 8.2. Podemos observar que los valores de  $M_n$  son similares en todos los casos, mientras que la polidispersidad obtenida fue menor a 1.2 para todos los casos. Basado en estos resultados se

puede afirmar que la concentración inicial ideal del tensoactivo para este sistema debe ser entre 3 y 5 % en peso respecto al peso del monómero presente en la reacción. Por otro lado, se ha comprobado que el controlador RAFT A brinda buen control en este tipo de sistemas debido a los valores de polidispersidad obtenidos.

*Tabla 8.2. Conversión, Peso Molecular y polidispersidad obtenida en cada experimento dentro del estudio de la concentración inicial del tensoactivo.*

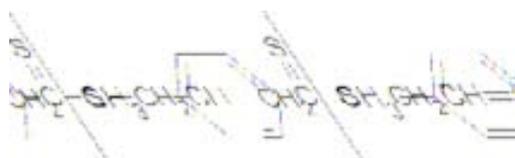
% P(S-b-DMS)	% X STY	Mn [g/mol]	PDI
1	7.6	2949.818	1.1538617
3	9.12	2648.47174	1.18325503
5	9.5	2792.20303	1.14240202
7	9.71	2443.9857	1.16566288
10	9.61	2873.0074	1.12847138

#### **8.4 COMPARACIÓN ENTRE DISTINTOS AGENTES RAFT**

En el siguiente estudio se comparó el comportamiento del sistema experimental ante la presencia de distintos controladores RAFT. En este caso se continúa el trabajo con el controlador adquirido comercialmente, el RAFT A, Ácido S-(Tiobenzoi)tioglicólico, y se prueban un par de controladores que difieren entre sí tanto en el grupo Z como en el grupo R, el Ditiobenzoato de metilnaftaleno (RAFT B), Esquema 8.4, y el 4-Metil-ditiobenzoato de alilo (RAFT C), Esquema 8.5. Con este estudio se busca establecer la estructura del controlador RAFT mas adecuada para el sistema de polimerización en dispersión de estireno en scCO<sub>2</sub>.



*Esquema 8.4. Estructura del Ditiobenzoato de metilnaftaleno (RAFT B)*



*Esquema 8.5. Estructura del 4-Metil-ditiobenzoato de alilo (RAFT C)*

Observando la estructura correspondiente a los tres controladores incluidos en este estudio podemos apreciar las diferencias estructurales entre los tres compuestos del tipo ditioéster. Por ejemplo, el RAFT A y el RAFT B difieren entre sí en la estructura del grupo R• del controlador, ya que el grupo Z en ambos casos es idéntico. Al diferir ambos controladores tan solo en el grupo R• se puede analizar el efecto de éste directamente en el sistema en cuestión. Cabe recordar que dicho grupo será liberado del controlador RAFT al formarse el doble enlace C=S entre el C del grupo tiocarbonilo y el S al cual se encuentra unido, tras lo cual iniciará una nueva cadena. A partir de ese momento toma gran importancia la solubilidad del grupo R•, ya sea en la fase continua del scCO<sub>2</sub> o bien el monómero, en este caso estireno, ya que en esa fase crecerá dicha cadena hasta que, al llegar a la longitud crítica la cadena sea insoluble en la fase continua y sea estabilizada por la acción del tensoactivo o bien continúe creciendo en la fase dispersa.

Tomando en cuenta lo anterior puede suponerse que el grupo R• del RAFT B será soluble en el monómero, estireno, y la cadena crecerá con mayor rapidez, debido a que estará hinchada o saturada de monómero mientras que, por otro lado, en los primeros pasos de crecimiento de cadena, aquellas iniciadas por el R• del RAFT A serán solubles en la fase continua, con lo cual la rapidez de crecimiento de cadena será menor. Cabe mencionar que en este aspecto es mayor la influencia de la solubilidad del grupo Z que la del grupo R•. En estos casos, debido a la estructura de los grupos Z es de esperar que, en todos los casos, Z sea soluble en la fase dispersa.

En la Tabla 8.3 se muestran los resultados para un sistema de homopolimerización de estireno con una relación [RAFT]<sub>0</sub>/[AIBN]<sub>0</sub> = 2, 80% vol scCO<sub>2</sub> operado a 80°C, 300 bar y 8 horas de reacción. Las condiciones de P y T son las planteadas por Arita y su grupo en las dos primeras publicaciones de polimerización vía RAFT en scCO<sub>2</sub> y el % vol del scCO<sub>2</sub> se eligió tomando en cuenta que existen varios reportes en los cuales se utiliza esa relación de volumen entre el monómero y el disolvente.

Tabla 8.3 Resultados obtenidos a ocho horas de reacción para distintos sistemas, no controlado y en presencia controladores RAFT B y RAFT C a 8 h de reacción.

RAFT	Conversión de STY [%]	Mn	PDI
A	9.12	2648.47174	1.18325503
B	17	2537.46188	1.29819137
C	20.02	5996.47995	1.42246977
0	37.15	22858.7439	3.77428203

Se puede concluir, a partir de estos resultados, que el controlador RAFT C favorece la rapidez de polimerización. Sin embargo, brinda menos control al sistema, ya que el valor de polidispersidad obtenido es muy alto. Bajo este criterio, el mejor control se presenta al operar el sistema en presencia del controlador RAFT A. Respecto al sistema no controlado es clara la acción de los distintos controladores: esto se aprecia tanto en los valores de polidispersidad como en el peso molecular obtenido en cada caso. Basados en estos experimentos se siguió la cinética de polimerización para estos sistemas, polimerización en dispersión de estireno en scCO<sub>2</sub> en presencia de distintos controladores RAFT.

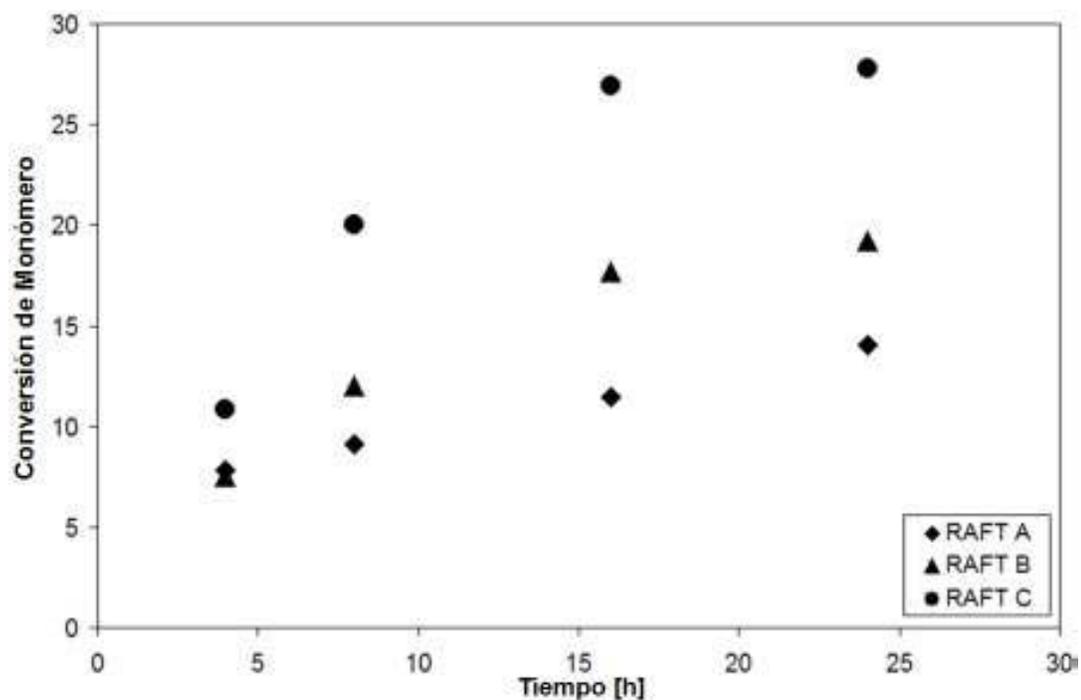


Figura 8.4 Cinética de polimerización para sistemas controlados con distintos controladores RAFT

Se llevaron a cabo experimentos a 4, 16 y 24 h para complementar las respectivas cinéticas de polimerización a partir de los valores obtenidos a 8 horas y reportados en la Tabla 8.3. Podemos apreciar que en todos los tiempos de reacción se alcanza una mayor conversión de monómero en presencia del controlador RAFT C. Se aprecia un comportamiento distinto de la curva cinética para el controlador RAFT A. En el primer caso se muestran un comportamiento asintótico hacia el 30% de conversión. En el caso del controlador RAFT A el comportamiento es lineal. Dicho efecto no podría ser atribuible al controlador ya que un efecto de retardo tan significativo sería apreciable desde las primeras etapas de polimerización. En este punto es importante comentar que la agitación dentro del sistema no es la adecuada ya que se utiliza una barra de agitación magnética. Con dicho sistema de agitación no era posible proporcionar una intensidad de mezclado homogénea en todo el volumen de reacción. Por otro lado, es posible que la estructura del tensoactivo también influya en la aglomeración de partículas.

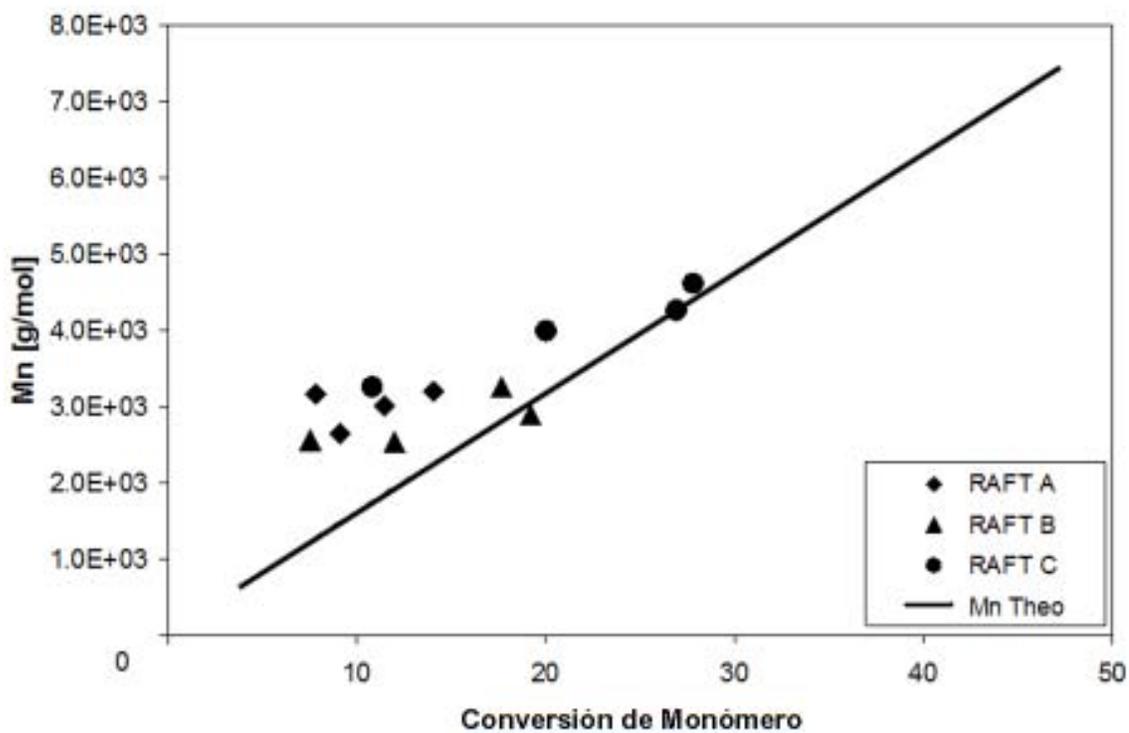


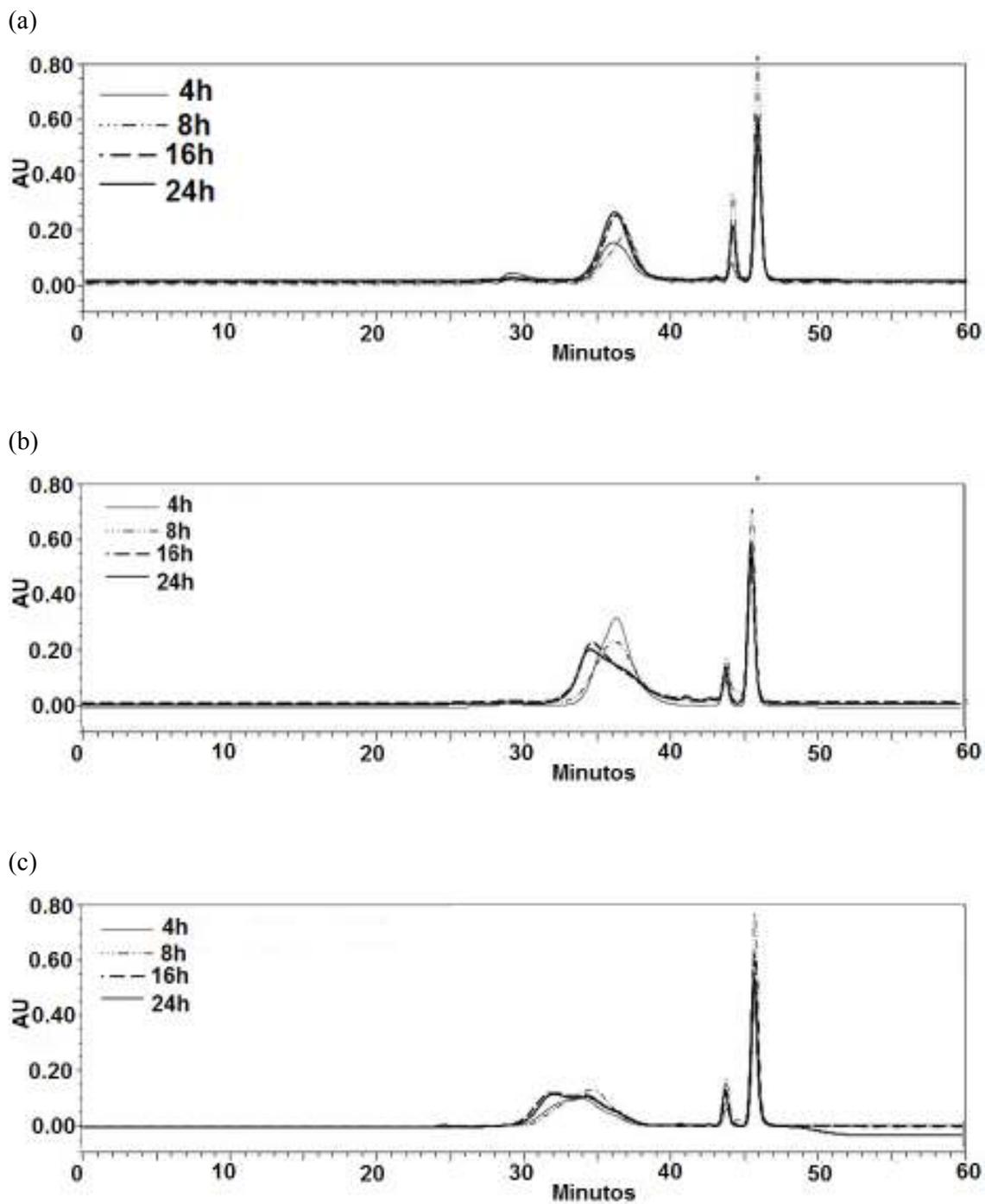
Figura 8.5 Evolución de  $M_n$  contra conversión en sistemas controlados por diferentes controladores RAFT.

En la Figura 8.5 se observa un incremento en los valores de peso molecular promedio en número,  $M_n$ , cercano a la linealidad para las cinéticas realizadas en presencia de cada uno de los controladores. Los valores obtenidos son cercanos a los predichos por la ecuación teórica (8.1). Con esto se establece que el sistema está controlado, debido a la presencia de los distintos agentes RAFT.

$$M_{nth} \approx \frac{[M]_0 - [M]_t}{[RAFT]_0} m_M \quad (8.1)$$

En la Ecuación (8.1)  $[M]_0$  es la concentración inicial de monómero,  $[M]_t$  es la concentración de monómero al tiempo  $t$  y  $[RAFT]_0$  es la concentración inicial del controlador RAFT. Esta ecuación se utiliza frecuentemente cuando la concentración del iniciador es muy baja. Por lo tanto el peso molecular puede predecirse tomando en cuenta únicamente la concentración del agente RAFT.

Para detalles sobre las técnicas de caracterización del polímero obtenido. En la Figura 8.6 se muestran como ejemplo los cromatogramas obtenidos con el detector PDA 2996. Cabe mencionar que además de la señal emitida por el disolvente, en este caso THF, y la correspondiente al polímero en estudio, se aprecia una tercera, la cual corresponde al tensoactivo. En el caso del RAFT C los resultados sugieren la presencia de un par de poblaciones cuyos tiempos de retención son muy próximos. En todos los casos se observan ciertas inconsistencias en cuanto al tiempo de retención esperado para los polímeros obtenidos a distintos tiempos de reacción. Cabe recordar que a pesar de que dichos tiempos de reacción no son cortos, la conversión de monómero obtenida es baja. Si bien se debieron realizar más experimentos, a mayores tiempos de reacción, los controladores RAFT B y C nos fueron proporcionados por otro grupo de investigación, ya que dentro de los objetivos del presente trabajo no se encontraba llevar a cabo la síntesis de los controladores, en cantidades muy pequeñas.



*Figura 8.6 Cromatogramas correspondientes a la polimerización controlada con el distintos agentes RAFT, a distintos tiempos de reacción:*

*(a) RAFT A, (b) RAFT B y (c) RAFT C*

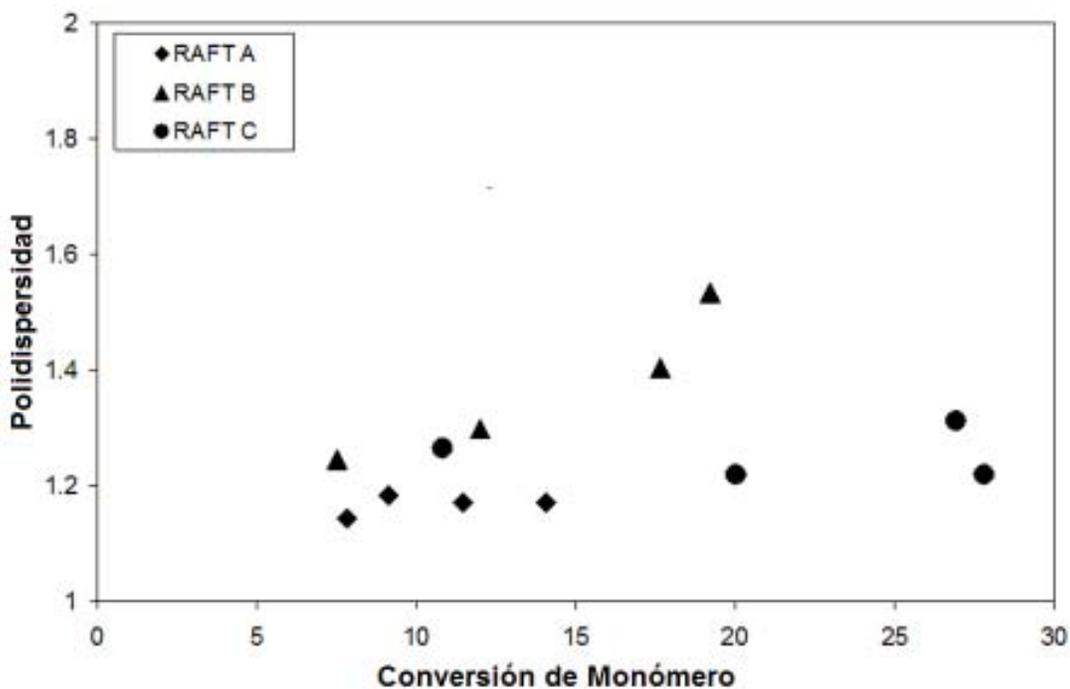


Figura 8.7 Valores de polidispersidad obtenidos en sistemas controlados por distintos controladores RAFT.

En cuanto a los valores de polidispersidad obtenidos, mostrados en la Figura 8.7, observamos que los mejores resultados fueron obtenidos al utilizar el RAFT A, con valores de PDI menores a 1.2 en todos los casos. Los sistemas controlados con los agentes RAFT B y C reportan valores de polidispersidad mayores a 1.2 en la mayoría de los casos; sin embargo, estos valores siguen siendo mucho mejores que los reportados para los sistemas de polimerización no controlados en  $scCO_2$ . Otra posible causa del bajo nivel de control puede ser que la concentración inicial del controlador en el sistema fue muy baja. Debido a esto el sistema es muy sensible al consumo del agente RAFT por terminación de cadenas.

### 8.5 VARIACIÓN DE LA RELACIÓN $[RAFT]_0/[I]_0$

Basado en los estudios anteriores se decidió seguir el análisis del sistema controlado con el agente RAFT A. El siguiente estudio se enfocó en el efecto de la variación de la concentración inicial del iniciador y del controlador RAFT A en el sistema. Se estudiaron 3 relaciones molares  $[RAFT]_0/[AIBN]_0$ . Cabe mencionar que se mantuvo la concentración inicial del iniciador constante. Se varió la concentración del agente RAFT A para obtener el valor deseado del cociente RAFT/iniciador. El sistema experimental fue operado a 80°C de temperatura y 300 bar de presión. Las cantidades iniciales de monómero e iniciador se detallan en la Tabla 8.1.

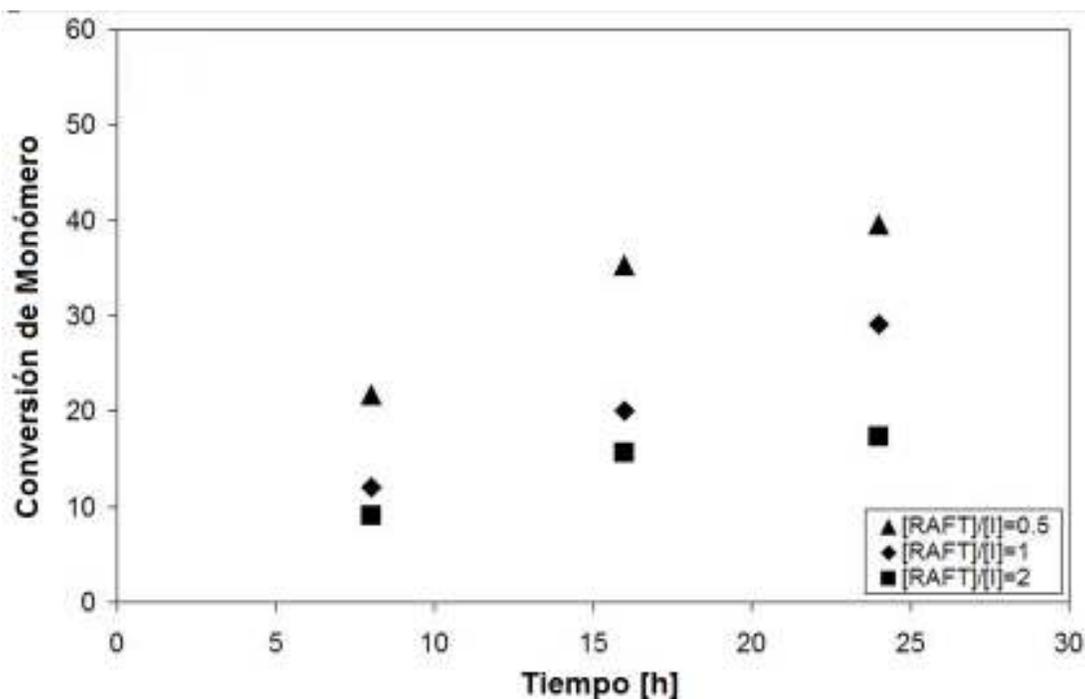


Figura 8.8 Efecto del cociente Controlador/iniciador en la rapidez de polimerización.

El efecto de la variación de la concentración inicial del iniciador en el sistema fue el esperado. Al haber menos moléculas de controlador una mayor cantidad de cadenas activas pueden propagar y, por lo tanto, la conversión de monómero aumenta. Esto fue observado para todos los tiempos de reacción estudiados, de tal modo que en la Figura 8.8 podemos observar cómo ante una relación  $[RAFT]_0/[I]_0$  mayor, el sistema presenta una disminución sustancial en la conversión de monómero, ya que se tendría la misma concentración de moléculas de controlador y de cadenas iniciadas por el radical iniciador.

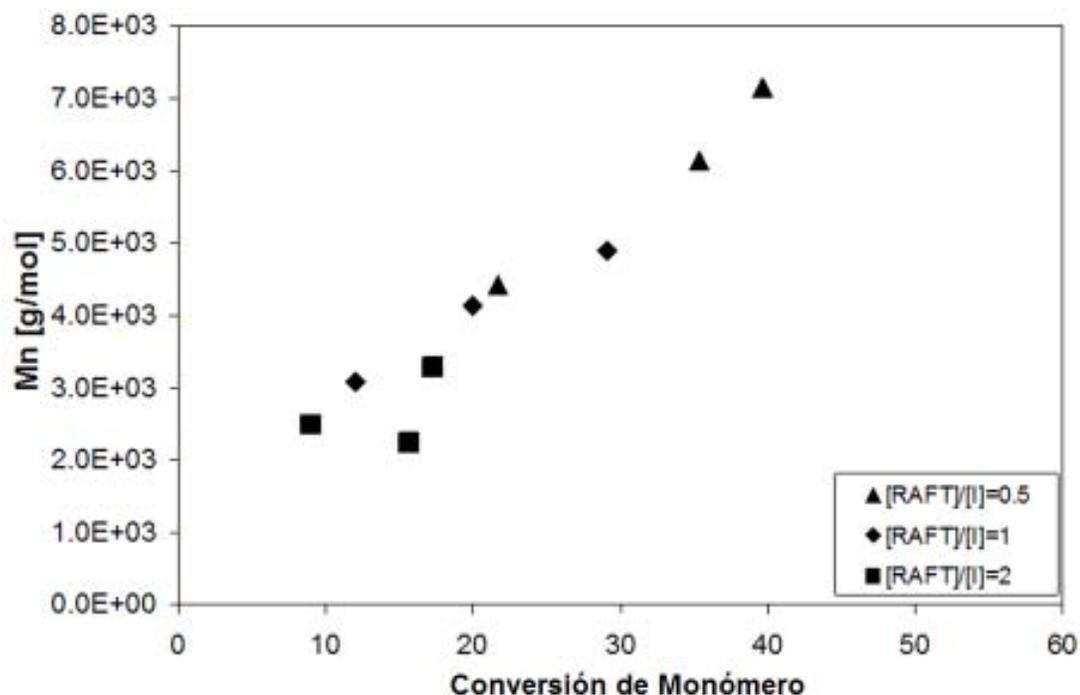


Figura 8.9 Efecto del cociente Controlador/Iniciador sobre la evolución de  $M_n$

En el caso del peso molecular de los polímeros obtenidos, se aprecia en la Figura 8.9 la tendencia lineal característica de los sistemas controlados. Además, para los experimentos con la misma duración, se obtiene mayor peso molecular del polímero en el sistema con menor concentración inicial de controlador. Dicho comportamiento es consistente con lo esperado debido a la presencia de una menor cantidad de cadenas durmientes en el sistema.

En cuanto a la polidispersidad, podemos apreciar en la figura 8.10 que para todos los casos se obtienen valores consistentes con lo observado anteriormente al utilizar el RAFT A como agente controlador. En general, el valor de la polidispersidad varía entre 1.1 y 1.2, lo cual indica que el sistema presenta un buen control, tal y como se había observado en la etapa en la cual se realizó una comparación entre distintos controladores.

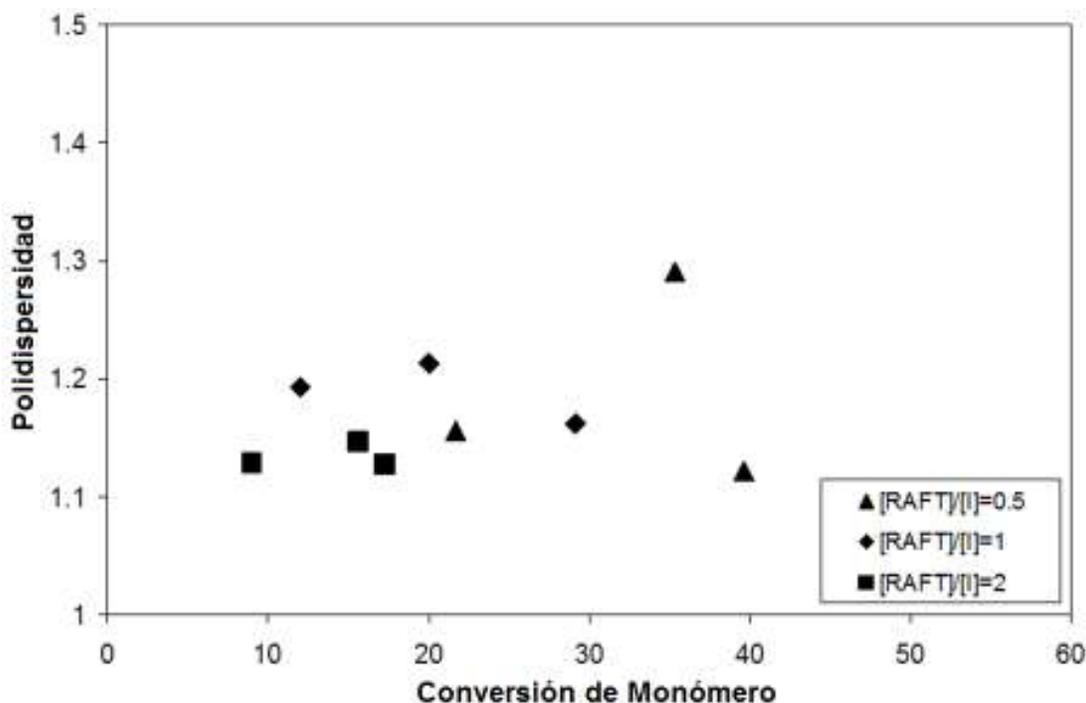


Figura 8.10 Efecto del cociente Controlador/Iniciador sobre la polidispersidad del polímero obtenido.

## 8.6 CONCLUSIONES

Como primer objetivo se planteó encontrar la concentración inicial de tensoactivo mas adecuada para este tipo de sistemas. Gracias a los estudios realizados pudimos establecer dicha concentración entre 3 y 5% en peso de tensoactivo, respecto al peso del monómero. En este caso se trabajó con un tensoactivo sintetizado en nuestro grupo de investigación. Como se mencionó anteriormente, la estructura del tensoactivo es un aspecto muy importante para el correcto desarrollo de la polimerización fase dispersa. El uso de otros tensoactivos para este tipo de sistemas será sin duda tema de trabajo para futuras investigaciones.

Por otro lado, los estudios realizados nos han permitido concluir que de los tres controladores RAFT analizados, el que presenta mejores resultados es el Ácido S-(Tiobenzoil) tioglicólico. Se ha observado experimentalmente la importancia de la estructura del controlador utilizado, debido a la gran variedad de grupos sustituyentes. Este aspecto plantea un reto a futuro muy importante, con una gran cantidad de oportunidades de investigación: desarrollar los controladores óptimos para sistemas de polimerización en fase dispersa llevados a cabo en  $scCO_2$ .

## **REFERENCIAS**

- [1] J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, J. M. DeSimone. *Chemical Reviews*. **1999**, 99, 543-563.
- [2] K. Matyjaszewski, American Chemical Society: Washington D.C., *ACS Symposium Series*, **2003**, 854, 2-9.
- [5] G. Moad, Mayadunne, R. T. A., E. Rizzardo, M. Skidmore, S. H. Thang, *American Chemical Society: Washington D.C., ACS Symposium Series*, **2003**, 854, 520-535.
- [6] G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Australian J. Chem.* **2005**, 58, 379.
- [5] Arita, T; Beuermann, S., Buback, M; Vana. *e-Polymer* **2004**, no. 003. 1-13.
- [6] Arita, T. Beuermann, S. Buback, M. Vana, P. *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, 290, 283-293.

# CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

## 9.1 CONCLUSIONES

Durante el desarrollo del presente proyecto ha sido posible cumplir con los objetivos planteados al inicio del mismo:

### OBJETIVOS

1. Modelar el proceso de polimerización por transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT) para sistemas en fase homogénea y heterogénea, dichos modelos serán la base para el desarrollo del modelo del sistema de polimerización por RAFT en dispersión en CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas.
2. Diseñar y mejorar las formulaciones y condiciones de operación, presión y temperatura, para la síntesis de polímeros vía RAFT con ayuda de programas de simulación propios (del grupo de trabajo del Dr. Eduardo Vivaldo Lima) y modelos implementados dentro del paquete de simulación Predici<sup>®</sup> para el caso de sistemas de polimerización controlados vía agentes RAFT en CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas.
3. Evaluar experimentalmente controladores disponibles a nivel comercial, ácido S-(Tiobenzoil)tioglicólico y N,N-Dimetil ditiocarbamato de bencilo, o sintetizados por distintos grupos de investigación (Dr. Ramiro Guerrero del CIQA en Saltillo Coahuila) ditiobenzoato de metilnaftaleno y 4-Metil-ditiobenzoato de alilo, en sistemas de polimerización en CO<sub>2</sub> en condiciones supercríticas.
4. Caracterizar los polímeros obtenidos, en cuanto a distribución de pesos moleculares, mediante cromatografía por exclusión de tamaños o de permeación en gel (SEC o GPC).

1. Se desarrolló el modelo de simulación para el proceso de polimerización por transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT) en dispersión en  $scCO_2$  tomando en cuenta los fenómenos de transferencia de masa entre las fases así como los coeficientes de partición de las concentraciones de las especies presentes en el sistema. El suscrito participó de manera importante en el desarrollo de modelos para sistemas RAFT en fase homogénea y sistemas de polimerización no controlada en  $scCO_2$ . Dichas colaboraciones se mencionan al final del presente capítulo. La etapa de validación del modelo desarrollado para los sistemas estudiados durante el presente proyecto se encuentra en desarrollo, sin embargo los resultados presentados en este escrito muestran el efecto de la temperatura y presión de operación sobre el sistema en estudio: a mayor temperatura, mayores valores de conversión de monómero y  $M_n$ . La misma dependencia fue observada respecto a la presión. Experimentalmente se observa el mismo comportamiento al variar el valor de distintas variables del sistema que aquél obtenido mediante el modelado del mismo.

2. Tras la revisión bibliográfica se partió de las formulaciones y condiciones de reacción utilizadas, en sistemas similares al estudiado en el presente trabajo, reportadas con anterioridad en la literatura. Se reprodujeron los resultados reportados por otros grupos de investigación, validando de este modo el diseño y técnica experimentales utilizados para la obtención de resultados experimentales. Basados en los resultados generados por medio del modelo de simulación desarrollado durante la primera parte del estudio y los resultados reportados en la literatura, se dirigió el desarrollo experimental del proyecto planteando distintas condiciones de reacción, se analizó el efecto de las condiciones de operación sobre el sistema en estudio en intervalos de temperatura y presión de 100 a 500 bar y 65 a 85 °C respectivamente.

3. Se evaluaron tres controladores RAFT que si bien presentaban estructura de ditiocompuestos diferían en los grupos Z y R presentes en el controlador, dos controladores disponibles a nivel comercial, el ácido S-(Tiobenzoil)tioglicólico y el N,N-Dimetil ditiocarbamato de bencilo, y dos controladores que nos fueron obsequiados por el grupo de investigación del Dr. Ramiro Guerrero Santos, ditiobenzoato de metilnaftaleno y 4-Metil-

ditiobenzoato de alilo, dentro de los resultados obtenidos destacan los bajos valores de polidispersidad, menores de 1.2 al utilizar ácido S-(Tiobenzoil)tioglicólico para la polimerización de estireno, esto difiere mucho de lo observado al utilizar el mismo controlador en la polimerización de metacrilato de metilo, en ese caso los valores de polidispersidad obtenidos son cercanos a 1.4.

4. Todos los polímeros obtenidos fueron caracterizados en cuanto a distribución de pesos moleculares mediante el equipo de cromatografía por permeación en gel (GPC) con el cual cuenta nuestro grupo de investigación. Mediante dicha caracterización comprobamos parte de la hipótesis planteada al inicio del proyecto, obtuvimos polímeros con distribución de pesos moleculares controlados, esto es, con valores bajos de polidispersidad, menores de 1.2.

Por otro lado se ha llegado a distintas conclusiones de carácter general:

Mediante la revisión bibliográfica realizada ha sido posible concluir que el  $\text{scCO}_2$  es una opción viable como disolvente en sistemas de polimerización ya que posee características muy interesantes. Por ejemplo la posibilidad de ajustar las propiedades requeridas del disolvente, como densidad, viscosidad, constante eléctrica, mediante la variación de la temperatura y presión de operación del sistema.

El aspecto ecológico también es muy importante. El  $\text{CO}_2$  requerido para la operación de los sistemas de polimerización estudiados, no requiere un proceso comercial de producción específico, es un disolvente que se obtiene como subproducto de otros procesos, puede ser utilizado como disolvente en un sistema de polimerización y, mediante el equipo adecuado, puede ser recuperado y reutilizado una vez más. Con esto se evita contribuir al efecto invernadero mediante la producción de  $\text{CO}_2$  y se evita utilizar disolventes orgánicos, altamente contaminantes o bien agua que requiere de un tratamiento posterior a su uso en la polimerización para eliminar o retirar residuos de las especies químicas presentes en el sistema reactivo.

Por otro lado, es muy importante considerar que el polímero obtenido mediante esta técnica no presenta residuos de disolvente, ya que al despresurizar el sistema el  $\text{CO}_2$  es liberado

quedando el polímero seco, a menos que exista monómero que no haya reaccionado en la polimerización.

El scCO<sub>2</sub> como fase continua en sistemas dispersos de polimerización radicalica controlada, en este caso RAFT, es también una opción latente, sin embargo se requiere de estudios sistemáticos en cuanto a la solubilidad de los agentes RAFT en esta fase, lo cual depende en gran medida de la estructura química del agente, además de las condiciones de operación.

Mediante el estudio teórico del sistema de polimerización controlada por RAFT en dispersión en scCO<sub>2</sub> desarrollando un modelo de simulación fue posible determinar el efecto de las condiciones de reacción del sistema, observando congruencia con lo reportado anteriormente en la literatura, respecto a la importante dependencia de la conversión de monómero y el Mn de la presión y la temperatura de operación. También se observó la importancia de los fenómenos de transferencia de masa, en este caso de los radicales propagantes de la fase continua a la dispersa, lo cual incluye el efecto del tensoactivo y controlador utilizados en el sistema. El sistema en estudio mediante el modelamiento del mismo incluyó el caso de la polimerización por RAFT del MMA debido a que en la literatura se encontró mayor información sobre el comportamiento de dicho monómero en sistemas de polimerización en scCO<sub>2</sub>.

Los resultados obtenidos mediante el modelo desarrollado por nuestro grupo de trabajo fueron corroborados para el caso de MMA al realizar experimentos similares a los planteados mediante la simulación en los cuales solo se variaba la presión o temperatura de operación del sistema con el objetivo de observar el efecto de dicha variación y corroborar los resultados obtenidos durante la etapa de investigación teórica del sistema. En el sistema experimental en el cual se utilizó MMA como monómero no se varió el tipo de controlador ni el tensoactivo utilizados, esto es muy importante ya que para cada sistema reactivo es necesario encontrar un conjunto de condiciones de operación, así como un controlador y un tensoactivo que nos brinden los resultados deseados en cuanto a conversión de monómero, distribución de pesos moleculares, valores de polidispersidad y tamaño de partícula.

El estudio experimental del sistema de polimerización de estireno nos permitió comparar distintos controladores RAFT de entre los cuales el que presentó mejor control sobre el sistema fue el ácido S-(Tiobenzoil)tioglicólico (RAFT A) con valores de polidispersidad

cercanos a 1.2. Es interesante comentar que el mismo controlador fue utilizado en el estudio experimental de MMA obteniendo valores de polidispersidad de alrededor de 1.5, estos resultados nos permiten concluir que un controlador RAFT debe ser elegido para cada monómero. Los mismos resultados fueron observados en el caso del tensoactivo, mientras que en el caso de la polimerización de estireno, el caso poli(estireno-b-dimetilsiloxano) (P(S-b-DMS)) fue utilizado con buenos resultados en cuanto a conversión de monómero, dicho tensoactivo originó valores muy bajos en la conversión de MMA.

Por medio del estudio realizado se puede llegar a conclusiones generales muy importantes ya que se ha demostrado la factibilidad de la operación de sistemas de polimerización controlada por RAFT a distintas presiones y temperaturas, utilizando distintos controladores y diferentes tipos de tensoactivos. Además el estudio teórico del sistema resultó congruente respecto a los resultados obtenidos experimentalmente, la validación de dicho modelo requiere de una mayor cantidad de datos experimentales, dicha etapa se encuentra en desarrollo ya que debido a las condiciones de operación de este tipo de sistemas se requiere de una gran inversión de esfuerzo y tiempo para la consecución experimental de resultados. Es necesario desarrollar experimentos (incluyendo estudios cinéticos) a distintas condiciones de operación (presión y temperatura) y tanto concentraciones iniciales como tipos de especies químicas presentes en el sistema para contar con suficientes datos y poder

A partir del trabajo desarrollado por el suscrito durante el presente proyecto de investigación se han obtenido resultados inéditos que contribuyen de manera importante al entendimiento y desarrollo de los sistemas estudiados, esto se refleja en las publicaciones en distintas revistas arbitradas de los resultados obtenidos.

Estudios posteriores, basados en el aquí presentado, serán enfocados a cada uno de los aspectos analizados hasta el momento. El comportamiento de distintos controladores en sistemas de polimerización de distintos monómeros, el estudio de la región cercana al punto crítico del disolvente, el tensoactivo adecuado para cada monómero, la factibilidad de operar estos sistemas utilizando otros fluidos en estado supercrítico y modificaciones al sistema experimental son solo algunos temas en desarrollo por parte de este grupo de investigación.

## **9.2 RECOMENDACIONES GENERALES**

Es muy importante para trabajos posteriores en esta área tener en cuenta la seguridad en el trabajo experimental. Deben tomarse todas las precauciones aquí comentadas e implementar algunas más rígidas o bien algunas que se hayan omitido en el presente trabajo. La mayor parte de dichas medidas son producto de la experiencia y no deben ser ignoradas.

En cuanto al sistema experimental debe mejorarse el sistema de calentamiento del mismo buscando alcanzar mayores temperaturas de operación, lo que implicaría explorar experimentalmente otras zonas de la región supercrítica. Del mismo modo, debe proponerse un sistema de agitación que mejore el actual, lo cual permitirá obtener mejores resultados.

Como se ha comentado en distintas ocasiones a través del presente escrito, será muy importante en nuevos trabajos enfocarse a un punto en específico, por ejemplo el tipo de controlador RAFT adecuado para la polimerización de MMA o la combinación de temperatura y presión de operación que brinde mejores resultados.

Ya que este tipo de sistemas presentan muchos aspectos que se encuentran en una etapa de investigación y desarrollo, es necesario elaborar estudios metódicos en cada rubro, en busca de los mejores resultados y así poder contribuir al desarrollo tecnológico en este tipo de sistemas.

## **CONGRESOS, CONFERENCIAS, PUBLICACIONES DERIVADOS DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

### **Congresos**

1. “Simulación de Polimerización en Dispersión de MMA en Dioxido de Carbono en Condiciones Supercríticas”(cartel) Gabriel Jaramillo-Soto, M. Luz Castellanos-Cárdenas, Pedro R. García-Morán, Eduardo Vivaldo-Lima, XIX Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México. Octubre 2006. CIQA, Saltillo, Coah. México.
2. “Polimerización Radicálica Controlada vía RAFT en Dióxido de Carbono en Condiciones Supercríticas” (ponencia oral). Gabriel Jaramillo Soto, Pedro R. García Morán, y Eduardo Vivaldo Lima, XX Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México. October-November 2007. Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto. México.
3. “Comparación de Modelos para la Polimerización en CO<sub>2</sub> en Condiciones Supercríticas” (ponencia oral), Iraís A. Quintero Ortega, Gabriel Jaramillo Soto, Pedro R. García Morán, y Eduardo Vivaldo Lima, XX Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, Guanajuato, Guanajuato, México, 30 de Octubre al 2 de Noviembre de 2007.
4. “Copolimerización de estireno-divinilbenceno en dióxido de carbono en condiciones supercríticas” (cartel), Pedro R. García Morán, Gabriel Jaramillo Soto, y Eduardo Vivaldo Lima, XX Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, Guanajuato, Guanajuato, México, 30 de Octubre al 2 de Noviembre de 2007.

### **Presentaciones Orales**

1. “Simulation of RAFT Polymerization in scCO<sub>2</sub> using Predici” Gabriel Jaramillo Soto 2008 IAMC Meeting FQ-UNAM, Febrero 18-22, 2008
2. “Experimental RAFT in scCO<sub>2</sub>” 2008 Gabriel Jaramillo Soto IAMC Meeting FQ-UNAM, Febrero 18-22, 2008

## Publicaciones

1. Pallares, J., Jaramillo-Soto G., Flores-Cataño C., Vivaldo-Lima E., Lona L. M. F., Penlidis A. “A Comparison of Reaction Mechanisms for Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization Using Modeling Tool”, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 43, 2006
2. Iraís A. Quintero-Ortega, Gabriel Jaramillo-Soto, Pedro R. García-Morán, M. Luz Castellanos-Cárdenas, Gabriel Luna-Bárceñas, and Eduardo Vivaldo-Lima “A Comparison of Modeling Approaches for Dispersion Homopolymerization of Methyl Methacrylate (MMA) and Styrene in Supercritical Carbon Dioxide”, *Macromol. React. Eng.* 2008, 2, 304–320
3. Gabriel Jaramillo-Soto, M. Luz Castellanos-Cárdenas, Pedro R. García-Morán, Eduardo Vivaldo-Lima, Gabriel Luna-Bárceñas, and Alexander Penlidis “Simulation of Reversible Addition-Fragmentation Transfer (RAFT) Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide”, *Macromol. Theory Simul.* 2008, 17, 280–289
4. Gabriel Jaramillo-Soto, Pedro R. García-Morán, Martha E. Albores-Velasco, J. Guillermo Soriano-Moro, Ramiro Guerrero-Santos and Eduardo Vivaldo-Lima “Effect of Stabilizer Concentration, Controller Structure and Composition on Polymerization Rate and Molecular Weight Development in RAFT Polymerization of Styrene in Supercritical Carbon Dioxide” *Enviado.*
6. J. Guillermo Soriano-Moro, Gabriel Jaramillo-Soto, Ramiro Guerrero-Santos, Eduardo Vivaldo-Lima “Kinetic analysis of Dithiolactone-Mediated Polymerization: Living Behavior via a Dormant Radical Species” *Macomol. React. Eng. mren.200900002. En correcciones.*
7. Gabriel Jaramillo-Soto, Pedro R. García-Morán and Eduardo Vivaldo-Lima “MMA RAFT dispersion polymerization in Supercritical Carbon Dioxide, the effect of pressure and temperature of operation” *Enviado.*