



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

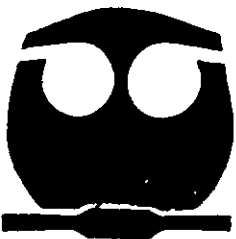
SIMULACION DE HOMOPOLIMERIZACION RADICALICA
VIVIENTE CON MECANISMO ATRP
(ATOM TRANSFER RADICAL POLIMERIZATION)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
OMAR DELGADILLO VELAZQUEZ

016962

ASESOR DEL TEMA: DR. EDUARDO VIVALDO LIMA



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

MEXICO, D. F.

2001



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: **M. En C. CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS**

VOCAL: **Dr. ENRIQUE SALDIVAR GUERRA**

SECRETARIO: **Dr. EDUARDO VIVALDO LIMA**

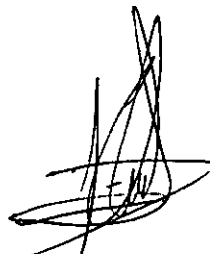
1er sup. **M. En C. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO**

2do sup. **Dra. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA**

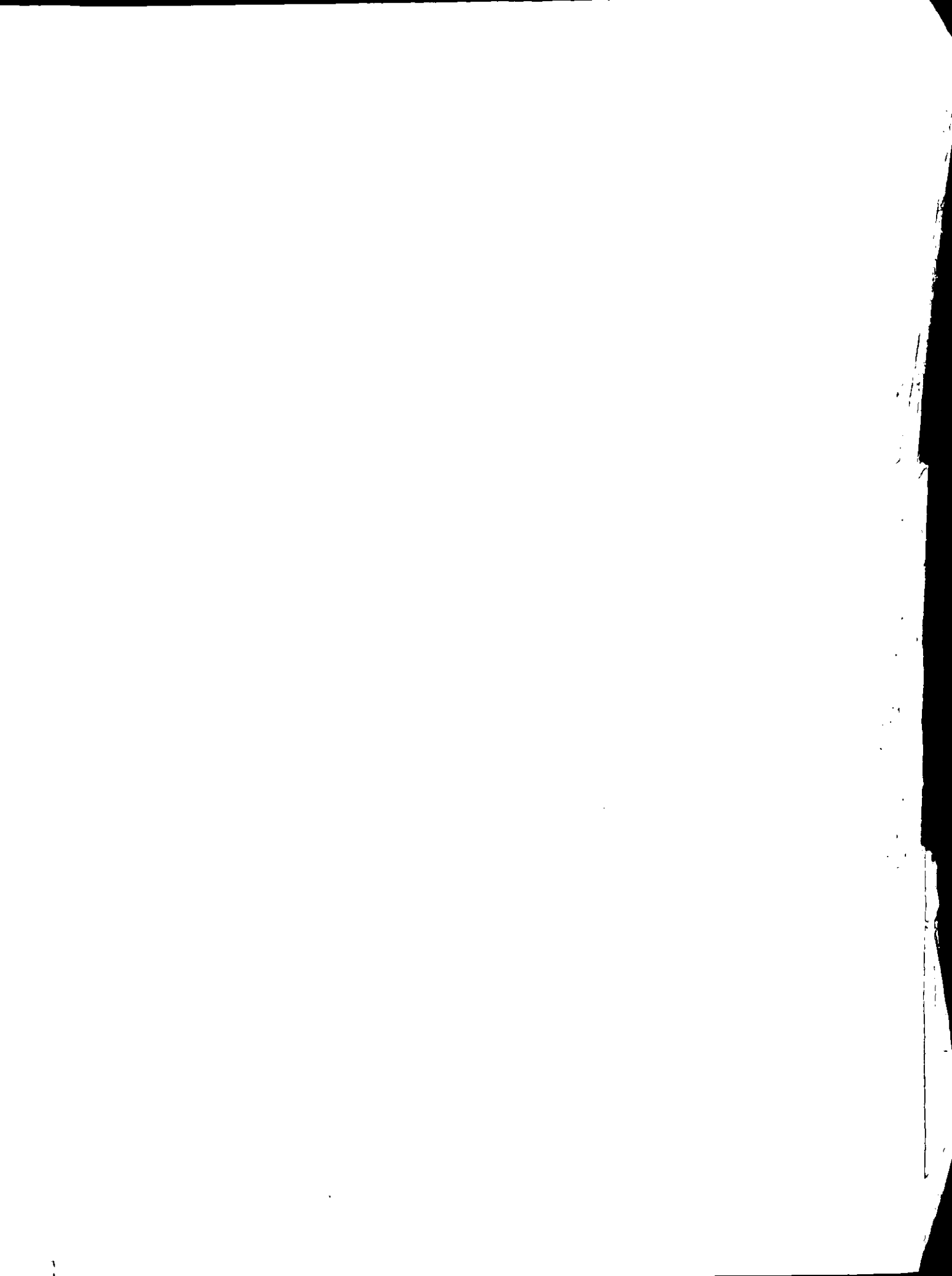
Sitio dónde se desarrolló el tema: **Facultad de Química, Conjunto "E", L-213**



Dr. Eduardo Vivaldo Lima.
Asesor del tema



Omar Delgadillo Velazquez
Sustentante



Agradezco al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACyT), proyecto 31170-U, y al PAPIIT, proyecto IN120599, por la beca otorgada.

A mi universidad, la U.N.A.M., por todas las cosas que me ha dado y que me han complementado como ser humano; y a mi Facultad de Química, por la formación académica que ahí recibí, mediante muchos de mis maestros, en especial el Dr. Angel Enrique Chávez Castellanos, a quien admiro y aprecio.

Al asesor de esta tesis, el Dr. Eduardo Vivaldo Lima, por permitirme ser parte de su equipo de trabajo; por su atención, interés y los conocimientos aportados en la realización de este trabajo, y cuyas sugerencias hicieron de ésta, una tesis mejor de lo que hubiera sido en caso contrario.

Agradezco además, los comentarios del M. Carlos Guzmán de las Casas y del Dr. Enrique Saldívar Guerra.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), por la experiencia que adquirí en sus laboratorios y equipos, y por su biblioteca, ya que mucho he aprendido de sus libros. Menciono también la valiosa ayuda de su personal.

Agradezco también a mis familiares: Mi abuelo Miguel, mis tíos Miguel y Martha, Ricardo y Alma, a mis primos, por que cada uno me ha aportado algo. A mi tío Rafael, por su apoyo incondicional.. A Hugo Rosas (primazo). A mis hermanos: KKK, Ñuñe y Monse; muy en especial a los dos primeros por soportarme toda su vida (y los años que les faltan).

A Memo Martínez A., por su apoyo.

José Arturo G. P., por tu valiosa amistad y compañía a lo largo de estos años, considérate parte de este trabajo.

Arturo G. M., por las innumerables ocasiones en las que he contado contigo, y desde luego, por considerarme tu amigo.

A mis amigos y compañeros de la facultad:

Juan Mauricio Mora Pale, y Ruy F. Cervantes D. d. G. Aprecio mucho el que me hayan permitido convivir con ustedes, y por toda la influencia musical que me han dejado.

Iraís Amaranta Quintero, por tu amistad y tu invaluable colaboración en esta tesis.

Ileana Téllez G., René O. Vargas, Rachel, Beti Mora F., Fernanda Camacho A., Katia C. y a todos aquellos a los que he tratado, y que por motivos de espacio, sería imposible mencionarles individualmente mi simpatía y mi aprecio.

A una amiga muy especial: Mónica G. Jiménez Pardo, por su apoyo en estos últimos años.

A Jaime Delgadillo, por sus reflexiones y las conclusiones a las que he llegado.

Menciono muy especialmente a mis abuelos: Bernardo Velázquez Lara[†] y Juana Guzmán.

Esta tesis y todo lo que he logrado hasta ahora, están eternamente dedicados a quien me dio la vida, parte de su vida, su comprensión, valores, apoyo, y que nunca titubeó en confiar en mí.

Irma Leticia Velázquez Flores.

CONTENIDO.

	Página.
INTRODUCCIÓN.....	iii
Preámbulo.....	iii
Objetivos y organización.....	iv
CAPÍTULO 1. Control de la longitud de cadena y polidispersidad en polimerización por radicales libres.....	1
1.1. Polimerización por radicales libres y radicálica controlada.....	2
CAPÍTULO 2. ATRP: Principio y mecanismo.....	9
2.1. Reacciones de transferencia de átomo.....	10
2.2. Aspectos cinéticos y químicos del mecanismo de polimerización ATRP.....	12
CAPÍTULO 3. Modelado de conversión y peso molecular en ATRP.....	25
3.1. Desarrollo del modelo.....	25
3.2. Método de momentos.....	29
3.3. Dependencia difusional de las reacciones en ATRP.....	34
3.4. Forma final del modelo.....	38
CAPÍTULO 4. Análisis y validación del modelo.....	42
4.1. Análisis cualitativo.....	42
4.2. Validación del modelo con datos experimentales y ajuste de parámetros.....	73

4.2.1. ATRP para estireno.....	74
4.2.2. ATRP en solución para metacrilato de metilo (MMA).....	82
4.2.3. ATRP en masa para acrilato de metilo (MA).....	89
4.2.4. Concentración de radicales poliméricos, $[RQ_0^\bullet]$	94
CONCLUSIONES.....	96
A1. NOMENCLATURA.....	98
A1.1. Constantes cinéticas.....	98
A1.2. Parámetros difusionales y variables de volumen libre.....	99
A1.3. Concentraciones de las especies.....	100
A1.4. Definición de los momentos.....	100
A1.5. Variables modificadas.....	101
A2. ESTRUCTURAS QUÍMICAS (empleadas en este trabajo).....	102
A2.1. Monómeros y polímeros.....	102
A2.2. Sistemas de iniciación.....	103
A3. ANÁLISIS DE LA HIPÓTESIS DEL ESTADO ESTACIONARIO EN RADICALES PRIMARIOS.....	105
A4. EFECTOS DIFUSIONALES CUANDO $\beta_b = \beta_r$.....	108
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

INTRODUCCIÓN.

Preámbulo.

Vivimos en una sociedad tecnológicamente muy avanzada. La innumerable lista de áreas del conocimiento científico y tecnológico, obliga al hombre moderno a desarrollar su potencial intelectual en una rama específica de ellas. A diferencia de nuestros contemporáneos del renacimiento, la mayoría de quienes estudiamos una carrera científica estamos lejos de ser además de ingenieros, filósofos, médicos, artistas o inventores (no por ello carecer de una cultura universal). Sin embargo, podemos valernos de los desarrollos de colegas matemáticos, físicos, químicos o ingenieros de otras disciplinas para, si bien no abarcar todo un fenómeno a primera impresión, profundizar más y con el apoyo de la tecnología poder “conquistar nuevos terrenos”, e incluso converger con otras disciplinas de la ciencia, logrando de este modo una globalización del conocimiento que se deba no solo a un “Da Vinci” o a un “Galileo”, sino a todo un grupo cuyo único fin sea explicar, descubrir, llegar, crear, construir y por que no, destruir lo que en algún momento se pensara como absurdo o simplemente imposible.

Desafortunadamente, entre los costos del desarrollo científico y tecnológico están el daño inducido a los ecosistemas por los desperdicios o la liberación de sustancias tóxicas para los seres vivos en general; también la industria bélica ha crecido de la mano con la ciencia y tecnología: por tanto, lo que avanza el hombre en el campo de la salud, retrocede por la elaboración de armas más letales que pueden asegurar el exterminio de un pueblo entero. Todo lo anterior representa retos para las generaciones presentes y futuras; por ello,

debemos utilizar nuestros conocimientos para mejorar el mundo en que vivimos y reparar el daño que el hombre ha propiciado al ambiente y al él mismo, sin dejar de mencionar que es también primordial el evitar que estos avances sigan sirviendo a grupos con intereses muy particulares que sólo les interesa el lucro, más que el bienestar de la humanidad.

Después de esta pequeña reflexión, el autor invita al lector para que de entre todas las disciplinas del conocimiento, enfoque su atención en la ciencia de materiales, donde diferentes ramas de la ciencia y tecnología interactúan, abordándola desde diferentes ángulos y perspectivas. La ingeniería química es una de dichas ramas, que por su versatilidad tiene un papel muy importante en este ramo, del que ahora centramos de nuevo nuestra atención en un subconjunto: polímeros.

Los polímeros se han ganado con el paso de los años un lugar primordial en los materiales, por la facilidad relativa de obtención, procesamiento y, por supuesto, por sus extensas aplicaciones. Sólo desde el punto de vista de la ingeniería química se les puede clasificar de muchas maneras, sólo por mencionar algunas: comportamiento térmico, estructura de cadena, mecanismo de polimerización, composición del monómero, entre otras. Un tratamiento detallado acerca de los principios y bases de la química de polímeros, así como de su procesamiento, aplicaciones o caracterización está fuera de los alcances de esta tesis, por lo que en este punto nos corresponde definir en las siguientes líneas el objetivo y orientación de este trabajo.

Objetivos y organización

La polimerización por radicales libres es una de las rutas principales para la síntesis de polímeros. Comercialmente, por esta ruta pueden obtenerse muchos polímeros y

copolímeros debido a que las condiciones de reacción son más accesibles a comparación de los procesos iónicos y por la gran cantidad de monómeros que se pueden polimerizar por ésta vía (olefinas, isoprenos, acrilatos, estireno, cloruro de vinilo, tetrafluoro etileno, entre los más importantes). Con respecto a los procesos de policondensación, son más flexibles, ya que aparte de llevarse a cabo en procesos por lotes, también se cuenta con procesos continuos, semicontinuos, o una combinación de ellos.

Dependiendo de las características del polímero deseado, o del monómero, se pueden hacer procesos en masa, solución, emulsión o suspensión. Entre las desventajas de estos procesos, está la gran reactividad de los radicales formados, es decir, existen cadenas con alto peso molecular desde el inicio de la reacción, por lo que en este proceso no se cuenta con un control del peso molecular, otra desventaja es la dificultad para obtener polímeros con estructura controlada.

Actualmente el mecanismo de polimerización por radicales libres se ha modificado para regular el crecimiento de los radicales y así poder tener un control más efectivo del peso molecular del material. Como una necesidad de mejorar el proceso de radicales libres en procesos de polimerización, se pensó en impedir que los radicales reaccionen entre sí (reacción de terminación), o con otras moléculas (reacción de transferencia), alargando la vida del radical, a manera de una polimerización viviente. Tales mecanismos se conocen como “polimerización radicalica controlada”.

Estos procesos se encuentran en etapa de investigación en laboratorios y en plantas piloto, y se espera que muy pronto sean implementados en la industria. Dependiendo de la naturaleza del mecanismo que le de el carácter viviente al proceso de radicales libres, en la literatura se pueden encontrar mecanismos como RAFT (reversible addition-fragmentation

chain transfer), TEMPO (polimerización mediada por nitróxidos, donde TEMPO es 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxil) o ATRP (atom transfer radical polymerization)^{1,2,3}.

El objetivo central de este trabajo es el describir el comportamiento de la polimerización radicalica controlada con mecanismo tipo ATRP y estudiar la influencia difusional en las constantes cinéticas. Se partió de un modelo propuesto por Zhu⁴. El modelo lo resuelve Zhu planteando las ecuaciones de balance para todas las especies involucradas en el mecanismo, aplica el método de momentos para obtener la conversión de monómero, la longitud de cadena promedio en número, y la polidispersidad⁴.

La primera etapa de este trabajo fue tomar dicho modelo e implementarlo en un lenguaje de programación de alto nivel, FORTRAN '95, para poder reproducir los cálculos que en el previo trabajo aparecen y así asegurarnos de que el programa funcionaba correctamente.

Posteriormente se modificó el modelo introduciendo el efecto difusional propuesto para reacciones de terminación (efecto gel) y para la reacción de propagación (efecto vítreo) usando la teoría del volumen libre.⁵ En este trabajo se extiende el efecto difusional a las reacciones de intercambio entre cadenas durmientes y cadenas activas, características de la polimerización ATRP, y se estudia el efecto de las restricciones difusionales en el carácter viviente del proceso. Por último, para poder validar el modelo, se compararon las predicciones con datos experimentales para polimerizaciones ATRP de estireno en solución y en masa⁶, del acrilato de metilo⁷ y del metacrilato de metilo⁸.

En resumen, los objetivos principales de la tesis se enlistan a continuación:

1. Simulación del mecanismo general para una homopolimerización lineal tipo ATRP a partir de un modelo propuesto.

2. Incorporación de efectos difusionales para las reacciones de propagación, terminación, activación y desactivación del radical polimérico.
 - Determinar la importancia del efecto difusional en las reacciones de intercambio entre cadenas activas y durmientes
3. Estimación de parámetros cinéticos y difusionales para tres sistemas: estireno, acrilato de metilo y metacrilato de metilo.

En los capítulos 1 y 2 se describen las características fundamentales de la cinética de polimerización por radicales libres, así como la polimerización viviente. El segundo capítulo abarca una revisión concisa de literatura acerca del mecanismo específico que se estudiará: ATRP; se explica además por qué se le considera como una polimerización radicálica controlada.

En el capítulo 3 se plantea el modelo del sistema, y se desarrollan las ecuaciones de balance y de momentos que nos permitirán calcular conversión, longitud de cadena promedio en número, promedio en peso y polidispersidad. También se mencionan las modificaciones al modelo de Zhu donde se introduce el efecto difusional para las reacciones de propagación⁹, terminación⁹ y las de intercambio entre cadenas activas y durmientes.

En el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos y se detallan los efectos difusionales en el sistema viviente. Se muestra la comparación con datos experimentales y se estiman algunos parámetros cinéticos por regresión no lineal multivariable lo que permite ajustar lo mejor posible el modelo a dichos datos.

En el capítulo 5 se concluye sobre los resultados de la tesis.

Los resultados de este trabajo se plasmaron en un artículo de investigación titulado “Effects of Diffusion-Controlled Reactions on Atom-Transfer Radical Polymerization” donde el suscrito es el primer autor. El artículo fue enviado al *AICHE Journal*, donde se encuentra en revisión.¹⁰ También se presentará en el Microsimposio “Modeling of Novel Polymerization Process”, como parte del evento “7th Polymer Pacific Conference”.¹¹

Control de la longitud de cadena y polidispersidad en polimerización por radicales libres.

En la actualidad, la meta principal de la mayoría de quienes se dedican a la síntesis de polímeros, es desarrollar polímeros novedosos con propiedades físicas, químicas o mecánicas muy específicas. En los inicios de esta ciencia, para obtener un nuevo polímero, se sintetizaban los monómeros a partir de los cuales se deseaba obtener el nuevo material. Las propiedades de este último eran, en general, desconocidas, por lo que la realización de pruebas mecánicas y térmicas para la determinación de sus propiedades, tales como T_g , o el módulo, eran necesarias. Todo esto permitió que a lo largo de aproximadamente sesenta años, se cuente en la actualidad con una gran gama de polímeros y una correlación entre sus estructuras y propiedades.

No obstante, debido a los diversos tipos de monómeros que existen actualmente, resulta económicamente difícil, en términos de tiempo y dinero, el sintetizar un nuevo monómero, polimerizarlo y medir sus propiedades mecánicas. Aunque esto es toda una línea de investigación mundial, la tendencia en la industria se enfoca al desarrollo de nuevos materiales que son el resultado de la modificación de los procesos de polimerización y/o de los polímeros ya existentes con el objeto de mejorar sus propiedades mecánicas, físicas o químicas. En cuanto a los procesos de obtención de polímeros, se

puede pensar en un control más eficiente del tamaño de las cadenas. Los procesos de polimerización viviente son, en este sentido la ruta principal para controlar el peso molecular y también sintetizar polímeros con estructura determinada.

Aunque los procesos de polimerización viviente se descubrieron hace más de cuarenta años,¹² su aplicación comercial se limita a muy pocos monómeros, porque los mecanismos son de naturaleza iónica, de aquí el nombre de polimerización catiónica o aniónica; esto requiere de condiciones muy especiales para el medio de reacción (e.g. es necesaria la ausencia de agua en el medio y el monómero debe tener un alto grado de pureza). Por tal motivo, se prefieren las polimerizaciones de monómeros vinílicos vía radicales libres, por la gran versatilidad de monómeros que pueden polimerizar, y aunque el medio de reacción debe estar libre de oxígeno, puede llevarse a cabo tanto en masa como en solución, en emulsión, o suspensión.

1.1. Polimerización por radicales libres y radicállica controlada.

La polimerización por radicales libres comercialmente es muy importante por la cantidad de polímeros que se pueden obtener, y también por las condiciones de reacción más flexibles, comparadas con la polimerización iónica.

En la polimerización lineal por radicales libres las reacciones características son: *iniciación (1)*, la creación de radicales a partir del iniciador; *propagación (2)*, la adición sucesiva del monómero vinílico a la cadena polimérica (radical polimérico); *terminación (3)*, la reacción entre dos radicales poliméricos para producir cadenas inactivas (polímero muerto); y *transferencia (4)*, la terminación de un radical polimérico con el nacimiento de un nuevo radical.

inestables y por esto tienden a reaccionar entre sí, ya sea por acoplamiento o dismutación; en otras palabras, consideramos esta circunstancia: la concentración de radicales poliméricos es pequeña, puede ser del orden de 10^{-7} , esto implica que la rapidez de terminación sea menor que la rapidez de propagación, esto es, por que las reacciones de terminación son del orden de la concentración de radicales libres al cuadrado, $R_t \propto [RM^*]_n^2$, a comparación de la rapidez de propagación, que es del orden de la concentración de radicales a la primera potencia, $R_p \propto [RM^*]_n$; pero como la magnitud de la constante de terminación es grande, $k_t \cong 10^{8\pm 1} L \cdot mol^{-1} s^{-1}$, en comparación con la constante cinética de propagación, $k_p \cong 10^{3\pm 1} L \cdot mol^{-1} s^{-1}$; entonces, hay que tomar en cuenta a las reacciones de terminación, para modelar la polimerización por radicales libres. La contribución de las reacciones de terminación, por un lado evita que las cadenas poliméricas crezcan desmesuradamente (más de lo que realmente lo hacen), pero cuando azarosamente dos radicales poliméricos reaccionen; y tomando en cuenta que este evento es indiferente al tamaño de cadena de los radicales involucrados, la cadena polimérica resultante (polímero muerto) puede ser de tamaño grande o pequeño y por lo tanto, unas cadenas no tendrán un tamaño homogéneo respecto a otras, lo que se ve reflejado en la polidispersidad. Además, la magnitud de la constante de rapidez de descomposición del iniciador es menor comparada con la constante de rapidez de propagación o la rapidez de terminación, $k_{des} \cong 10^{-4} \sim 10^{-6} L \cdot mol^{-1} s^{-1}$, esto determina la producción de radicales precursores de la polimerización, R^* , y de acuerdo también a la eficiencia del iniciador, si la iniciación no es rápida, las cadenas poliméricas crecerán a tiempos distintos por tanto, el tamaño de las cadenas poliméricas depende en gran medida de la competencia entre las reacciones anteriores, que en una polimerización convencional por radicales libres, en la

mayoría de los casos, ocurren en forma simultánea. Más aún, se ha visto que las reacciones de terminación entre radicales poliméricos dependen de la difusión de los mismos (efecto gel); es decir la rapidez de terminación (parámetro de reacción k_t) es inversamente proporcional a la viscosidad del medio de reacción, por lo que al aumentar la conversión, los radicales poliméricos no pueden ya encontrarse con la misma facilidad, y esto propicia que dichas cadenas tengan dificultad para reaccionar entre sí; incluso las moléculas de monómero también pueden verse afectadas y se difunden con dificultad. Estos criterios cinéticos explican el por qué en este tipo de procesos no se obtienen polímeros “bien definidos”, es decir, el polímero que cuyas cadenas al crecer ordenadamente pueden adoptar morfologías esféricas ó cilíndricas, o cuyo tamaño de ramificaciones pueda determinarse, o que para copolímeros, haya cierta selectividad y se obtengan copolímeros en bloque o gradiente. Otra desventaja de la polimerización por radicales libres convencional deriva en que no se puede controlar el crecimiento del peso molecular ya que los radicales formados reaccionan entre sí con gran frecuencia (observar la magnitud de la constante cinética de las reacciones de terminación), o se propagan con gran rapidez; nuevos radicales se forman dando como resultado que el valor de la polidispersidad sea de 1.5 en adelante, e incluso en copolímeros obtenidos por ésta vía, la polidispersidad teóricamente es aún mayor.

Estos inconvenientes tanto en polimerización por radicales libres, como los ya mencionados por polimerización aniónica, han originado un creciente interés en mecanismos alternos que deriven en el desarrollo de nuevas técnicas para controlar la estructura del polímero. Los mecanismos de polimerización radicalica controlada están basados en darle un carácter viviente a los radicales poliméricos en crecimiento.

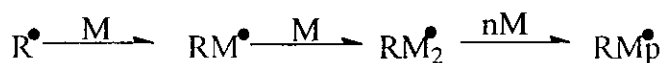


Figura. 1.2. Esquema de un mecanismo viviente ideal.

Existen dos etapas en un proceso viviente ideal, iniciación y propagación. La propagación se lleva a cabo mientras el monómero esté presente en el sistema. Los procesos de terminación o transferencia están ausentes, y la propagación se da como única reacción al terminarse el iniciador. Las cadenas en crecimiento permanecen activas durante el transcurso de la reacción, es decir, no hay cadenas poliméricas “muertas” a causa de las reacciones de terminación y/o transferencia; por el contrario, se dice que por el hecho de propagarse permanentemente, la polimerización es “viva” o “viviente”. La polimerización viviente ideal, en el caso de radicalica, se ha encontrado en casos muy aislados.² En ciertos casos se ha observado, en radicalica viviente, que las cadenas que se propagan están en equilibrio con cadenas inactivas o “durmientes”, las que posteriormente, por la reversibilidad, se activan de nuevo. Cuando ocurren estas reacciones de intercambio, la polimerización se conoce como “pseudo-viviente” y, aunque haya reacciones de terminación, se ven desfavorecidas por el intercambio polímero viviente-polímero durmiente.

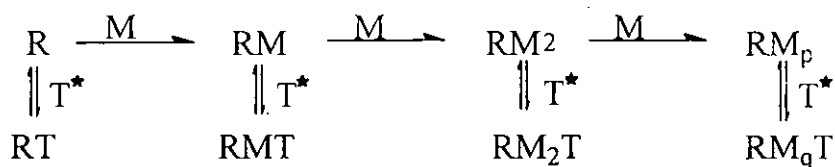


Figura. 1.3. Esquema de un mecanismo pseudo viviente.

La polimerización pseudo-viviente en sí no garantiza que el polímero tenga un peso molecular controlado y que la distribución de pesos moleculares sea cerrada, es decir, que la polidispersidad sea aproximadamente igual a uno; se deben cumplir otras condiciones, como son el que la iniciación sea rápida, es decir, que el iniciador se consuma casi por completo al comienzo de la reacción, y que el intercambio entre especies vivientes y durmientes sea rápido a comparación de la propagación y terminación. Si se cumplen estos requisitos adicionales, entonces la polimerización es “controlada”.¹ Cuando ocurren reacciones de terminación y transferencia, como en radicales libres, pero la tendencia del sistema es el producir polímeros de peso molecular controlado, cuyos valores de polidispersidad sean aproximadamente igual a uno, a tales sistemas se les ha denominado como “polimerización radicalica controlada” y tienen como característica que la reacción de propagación es vía radicales libres, pero que el valor de la polidispersidad se reduce, y el peso molecular en el transcurso de la reacción aumenta proporcionalmente a la conversión.

Existen varias líneas de investigación orientadas al desarrollo de la polimerización radicalica controlada; se han desarrollado muchos sistemas de este tipo como son: RAFT, TEMPO o ATRP.^{1, 2, 13} Cada uno tiene características muy particulares, como son el sistema de iniciación, o el tipo de especies químicas que inhiben momentáneamente al radical polimérico; sin embargo, una de las principales diferencias entre dichos sistemas de polimerización, radica en el mecanismo específico de las reacciones de intercambio reversible entre polímero durmiente y radical polimérico.¹

La polimerización radicalica controlada con mecanismo tipo ATRP, es la aplicación a sistemas de polimerización, de un método muy eficiente en síntesis orgánica, conocido como adición de radical por transferencia de átomo (ATRA, por sus siglas en inglés, atom

transfer radical addition), el cual consiste en la formación de un enlace tipo carbono-carbono por la generación de un radical y su adición subsecuente a un alqueno. Si este proceso se extiende a un sistema de polimerización por radicales libres se tiene como resultado un sistema tipo ATRP (atom transfer radical polymerization).^{14,15} El grupo de Matyjaszewski,^{1,3,6-8,14-20} ha desarrollado este novedoso método para monómeros vinílicos, aproximadamente desde 1995, y los resultados que ha obtenido concuerdan con los requisitos que debe tener una polimerización controlada, los cuales se explicarán con más detalle en el siguiente capítulo.

2.

ATRP: Principio y mecanismo.

El presente capítulo describe el mecanismo de intercambio reversible en el que el radical polimérico se desactiva convirtiéndose en polímero durmiente; también se analiza la cinética de polimerización, la evolución del peso molecular representado como la longitud promedio de cadena en número, \overline{M}_n , o también conocido como grado de polimerización en número, DP_n , y polidispersidad en el transcurso de la reacción, y su relación con los criterios necesarios para una polimerización controlada.

Basado en los resultados experimentales obtenidos por Matyjaszewsky et.al.,¹⁶ para diferentes monómeros, catalizadores acomplejados por ligantes apropiados, M_I/L_x , haluros de alquilo como iniciadores, y diferentes relaciones molares monómero/iniciador/catalizador/ligante, se presenta en forma cualitativa el efecto de dichas especies en el grado de polimerización, polidispersidad y conversión, para tener una comprensión más amplia en los capítulos posteriores en donde, en su oportunidad, se desarrollará el modelo que pretende representar lo mejor posible el comportamiento de la reacción.

2.1. Reacciones de transferencia de átomo.²¹

Una de las reacciones fundamentales de los radicales orgánicos, es la adición de un reactivo de enlace simple (hibridación sp^3) a un enlace múltiple (hibridación sp^2 o sp). En el método de transferencia de átomo, la generación y consumo de radicales son procesos acoplados, en los que la reacción clave es la transferencia de un átomo al radical.

El mecanismo básico para tal adición se muestra en la siguiente figura:

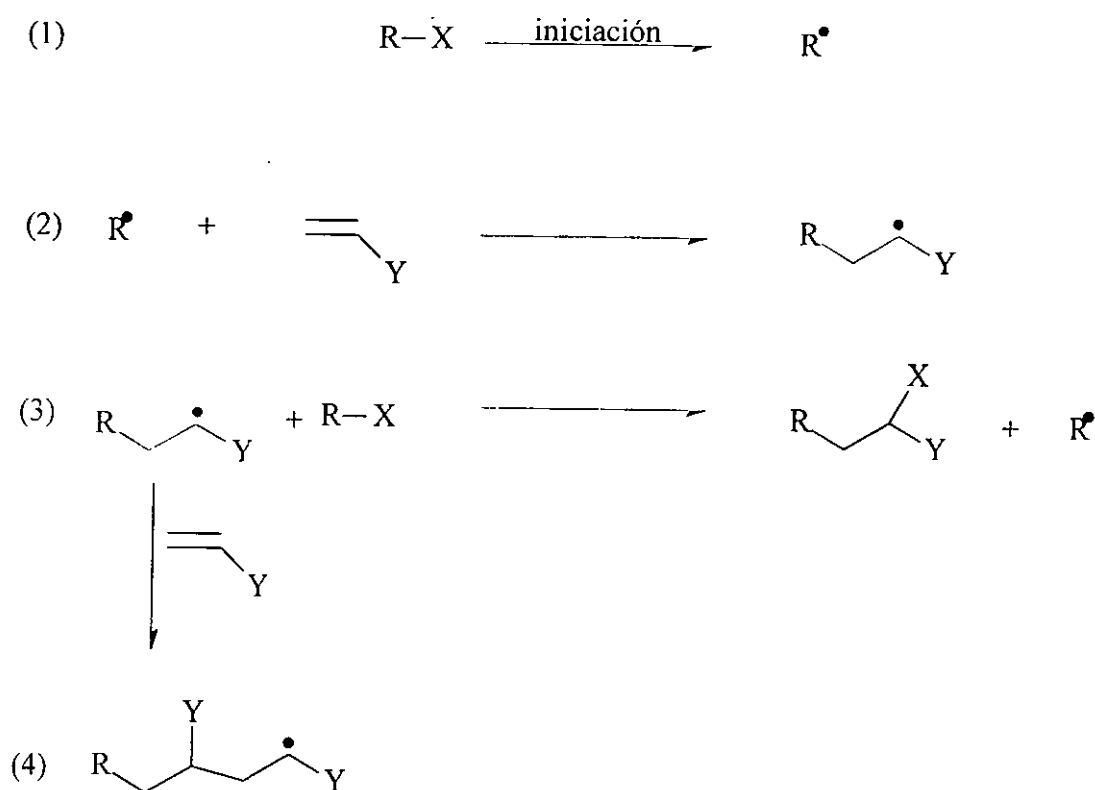


Figura 2.1. Transferencia de átomo (adición de radicales)

Para la formación de un enlace tipo C-C, el grupo X es un átomo univalente,²¹ como Cl, Br, I. La primera etapa es la adición del radical, R^\bullet , a un alqueno M para dar

origen a un nuevo radical intermediario, R-M•. El precursor del radical primario y el donador del átomo, son la misma molécula, R-X, la ventaja de esto es que la reacción de el radical primario, R•, con la molécula donadora, R-X, genera otra molécula donadora y el mismo radical primario; este tipo de reacción se conoce como degenerativa.¹ En las reacciones degenerativas, un radical reacciona reversiblemente con una molécula que pueda generar radicales (puede ser un radical durmiente) para generar otro radical (o activar al radical durmiente), y desactivar al primer radical, a diferencia de la transferencia que no es reversible.

En la tercera etapa, el radical intermediario “toma” el átomo X del iniciador R-X para dar origen de nueva cuenta a R• (reacción de transferencia). Para continuar con el proceso y evitar adiciones sucesivas de alqueno, M, a R-M• (etapa cuatro), la reacción de éste debe ser más rápida con R-X que con M; es decir, el electrón desapareado del intermediario R-M• debe estar menos estabilizado por resonancia que el electrón respectivo de R•. Para que lo anterior ocurra, el sustituyente, Y, no debe atraer electrones porque esto le da más estabilidad a los radicales.

Las reacciones de transferencia de átomo también son catalizadas por algún metal de transición, M_t^n , que actúa como portador del halógeno X en un proceso reversible de tipo redox.¹⁵ El metal abstrae el halógeno X del haluro de alquilo R-X formando la especie oxidada, $M_t^{n+1} X$, y el radical primario R•. De manera muy semejante al mecanismo anterior, dicho radical reacciona con el alqueno M, con la formación del radical intermediario R-M•; éste ahora puede desactivarse al reaccionar con $M_t^{n+1} X$, formando la especie inactiva R-M-X, y el metal regenerado M_t^n , que se incorpora a otro ciclo redox. Similarmente, el substrato es seleccionado de tal forma que, si ocurre la adición, el radical

intermediario sea menos estable que el radical primario; así reaccionará preferentemente con $M_t^{n+1}X$. Además, la reacción es irreversible, por lo que en el método ATRA (atom transfer radical addition) sólo puede ocurrir una adición.

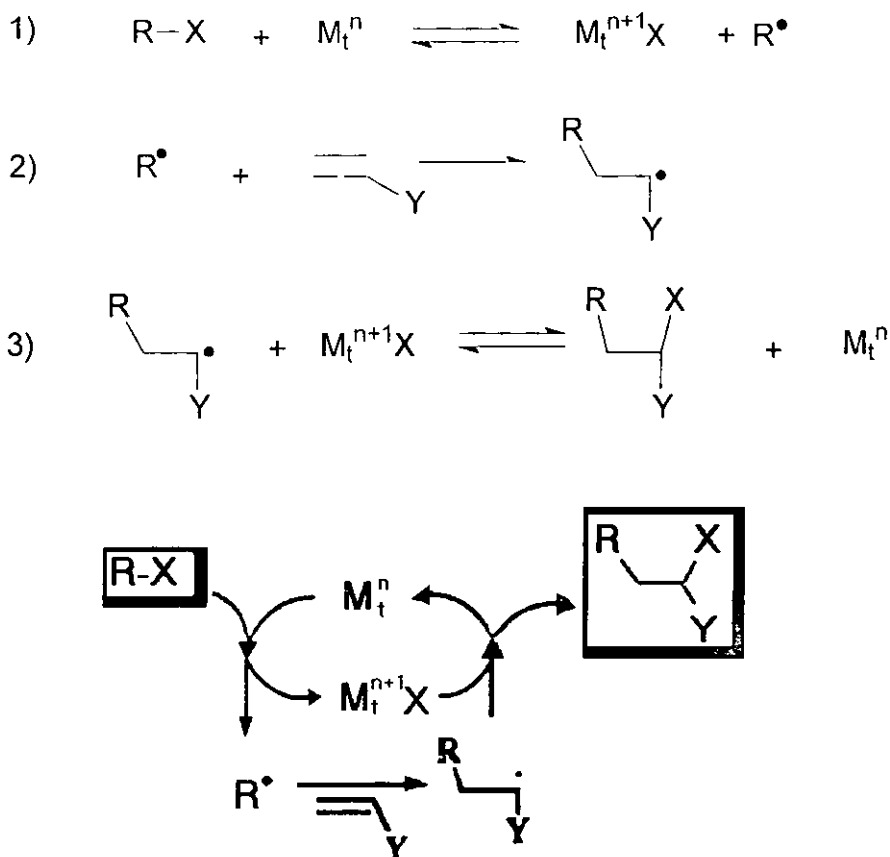


Figura. 2.2. Reacción de adición de radical por transferencia de átomo, ATRA, catalizada por un metal de transición M_t^n .

2.2. Aspectos cinéticos y químicos del mecanismo de polimerización

ATRP.^{1,16}

El método ATRA puede aplicarse a reacciones de polimerización, ATRP, si se modifican algunas condiciones, de tal forma que sea posible más de una etapa de adición. Si los radicales formados antes y después de la reacción de adición del sustrato tienen una

estabilidad relativamente cercana, el ciclo de activación-adición-desactivación se repetirá hasta que todo el sustrato se consuma; cuando se hayan dado varias adiciones de monómero, se puede pensar en la formación de un radical polimérico $R-M_i\bullet$, y que además reaccione de igual manera con otro monómero o con un sustrato RX ; en el último caso, dicho radical forma un polímero inactivo o durmiente, $R-M_iX$.

El proceso en el que la cadena polimérica inactiva (durmiente) es lo suficientemente reactiva con el metal M_i^n y el monómero está en exceso, se conoce como ATRP (atom transfer radical polymerization).¹⁵

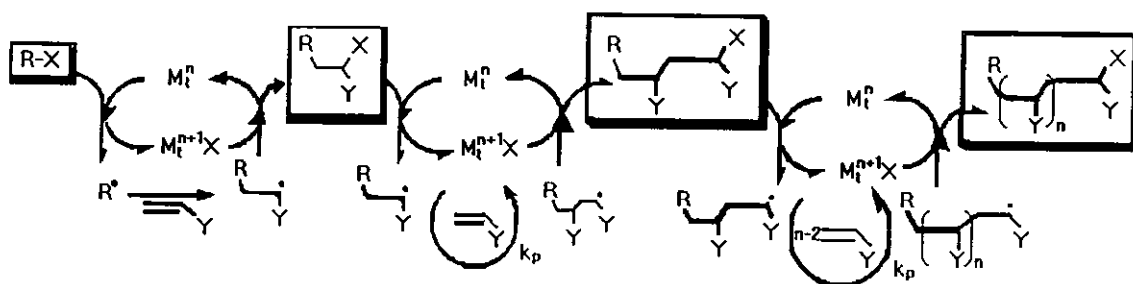


Figura. 2.3. ATRP.

Como puede apreciarse en la Figura 3.3, los mecanismos de propagación e iniciación son análogos, es decir, la generación de radicales y la activación de las cadenas durmientes siguen el mismo mecanismo: reacción reversible de transferencia de átomo con el metal acomplejado; esta secuencia de reacciones ocurre a su vez con las de adición al monómero. Las reacciones de terminación por acoplamiento o por dismutación se incluyen en el mecanismo por la magnitud de k_t . El mecanismo básico para ATRP puede plantearse de acuerdo a la Figura 3.4, donde se considera también la reacción de transferencia a una

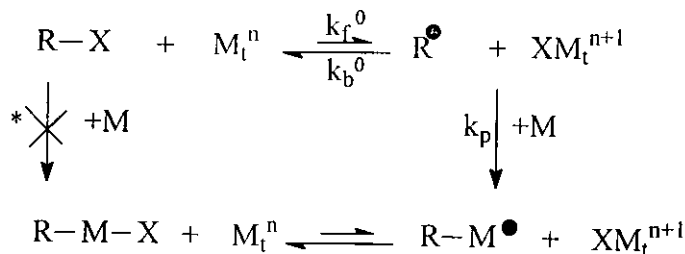
molécula pequeña, la contribución de dicha reacción se incluye en los balances, tanto de radicales poliméricos, como de cadenas de polímero que ya no crecen (algunos autores las nombran cadenas “muertas”).

La mezcla inicial de reacción la constituyen el iniciador, monómero y el catalizador acompañado por ligantes apropiados. Se han reportado polimerizaciones ATRP con diferentes tipos de catalizadores metálicos, como son complejos de Cu(I); dichos sistemas son en los que más se enfoca la atención de este trabajo; sin embargo, también se han reportado otros catalizadores en ATRP (Ru(II)/Al(OR)₃, Ni(II) y Fe(II)).¹

Los sistemas catalizados por sales de cobre acomplejadas han dado buenos resultados para la homopolimerización y copolimerización de monómeros de estireno, acrilatos, metacrilatos, acrilonitrilo, isopreno y acrilamida.

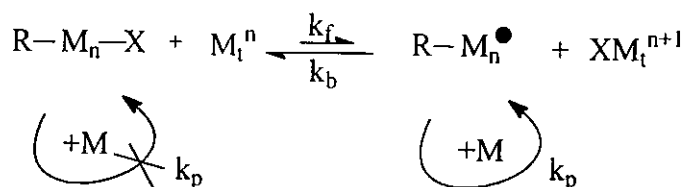
El tipo de monómero a polimerizar, determina los demás compuestos del sistema reaccionante. En algunas ocasiones la estructura del iniciador es similar a la del grupo terminal del polímero, como es el caso del cloruro de 1- fenil etilo (1-PECl por su nombre en inglés), con el estireno.^{15, 16, 17} El halógeno, tanto en el catalizador como en el iniciador, (por ejemplo, el haluro de cobre (I) y un haluro de alquilo, respectivamente), puede no ser el mismo; además, se ha visto que una relación de 1:2 entre la concentración del catalizador, haluro de cobre (I), y ligante es la mejor, porque favorece la catálisis de la reacción de transferencia de átomo.⁶ Los ligantes más utilizados en ATRP son derivados del compuesto 2,2' -bipiridina.¹⁵ La coordinación del ligante con el cobre incrementa su solubilidad en el medio de reacción con el fin de que se establezca un equilibrio redox, Cu(I)/Cu(II).

Iniciación

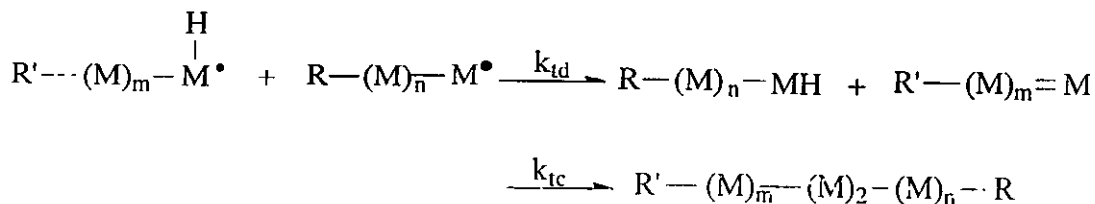


*La polimerización no se da en este sentido.¹

Propagación



Terminación



Transferencia

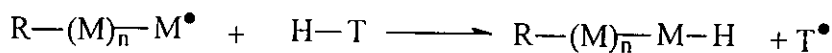


Figura. 2.4. Mecanismo general en ATRP.

Se ha visto que, de acuerdo a la Figura 3.5, son necesarios los sustituyentes alquilo de cadena larga en la molécula de 2,2' -bipiridina, para que el complejo de cobre(I) tenga una solubilidad adecuada en el medio no polar en polimerizaciones en masa, ya que los

complejos formados con la molécula sin sustituir son muy insolubles en tales condiciones.^{22, 23}

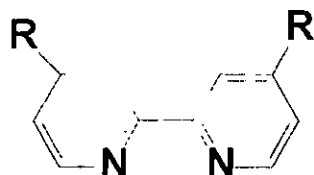


Figura. 2.5. Estructura del ligante para Cu^I ; $\text{R} = \text{H}$, 5-nonil, n-heptil.

En cuanto a la cinética de la polimerización ATRP, se revisarán a continuación los criterios de más importancia que un sistema de polimerización por radicales libres, con iniciador y catalizadores característicos de ATRP debe poseer para ser considerado como polimerización radicalica controlada, y en particular como ATRP.

Sólo si la concentración de radicales permanece en el estado estacionario, $[R - M_n \cdot]_{st}$, entonces el balance para monómero, sin incluir la reacción de transferencia del polímero al monómero, se puede expresar como:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][R - M_n \cdot]_{st} \approx k_p^{ap}[M] \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = k_p^{ap}t \quad (2)$$

$$[R - M_n \cdot]_{st} = \frac{k_p^{ap}}{k_p} \quad (3)$$

En la Figura 2.6. se presenta, a manera de ilustración, el desarrollo de la polimerización para tres tipos de sistemas distintos, a diferentes temperaturas, con sistemas de iniciación diferentes. La ecuación (2) es una buena aproximación para dichos sistemas.

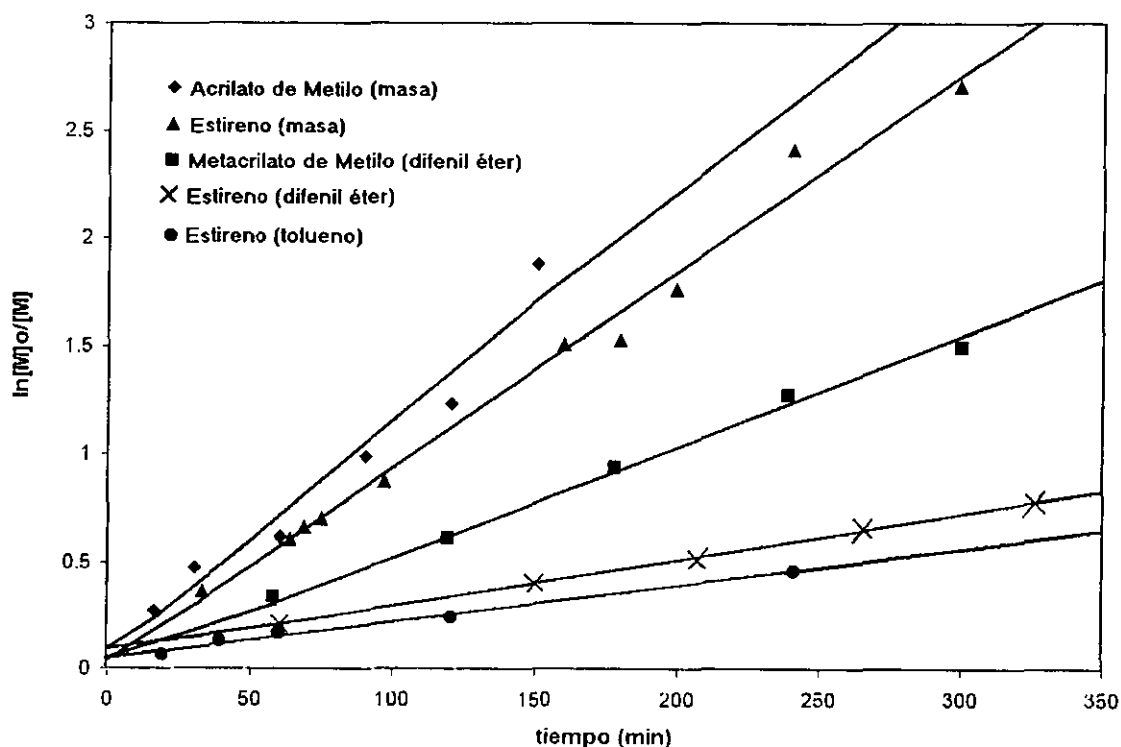


Figura. 2.6. Polimerización ATRP para acrilato de metilo,⁷ estireno en masa,⁶ estireno en solución,¹⁹ y metacrilato de metilo.⁸

De la figura anterior, se obtiene una recta, cuya pendiente es k^{ap} y la ecuación (2) describe de manera razonable el comportamiento de los datos experimentales, asumiendo que la concentración de los radicales poliméricos alcanza el estado estacionario, $[R-M_n\bullet]_{st}$. Sin embargo de acuerdo al análisis que se realiza en el capítulo 4, esta simplificación no es del todo correcta.

En un sistema de polimerización tipo radicalica viviente, la concentración de radicales poliméricos debe ser baja; así la cantidad dichos de radicales que reaccionan

formando cadenas inactivas, RM_n , es menor. Dado que la rapidez de terminación y la rapidez de propagación son de segundo y primer orden, respectivamente, ambas con respecto a la concentración de radicales poliméricos, ecuaciones (1) y (4), la proporción de terminación con respecto a propagación, R_t/R_p , se reduce cuando la concentración de radicales poliméricos es baja, ecuación (5). Matyjaszewsky¹⁶ reportó para ATRP, al 90% de conversión de monómero (estireno, acrilato de metilo y metacrilato de metilo), la concentración de polímero terminado $[RM_n]$ y el porcentaje de radicales poliméricos formados a partir de reacciones secundarias. En los tres casos el porcentaje de radicales poliméricos por reacciones secundarias, es menor al 10% y las concentraciones de polímero terminado son del orden de 10^{-4} M. Esto explica que $[R-M_n\bullet]$ es baja; de hecho, también se reporta la concentración estacionaria de radicales poliméricos, $[R-M_n\bullet]_{st}$, que en los tres monómeros es del orden de $10^{-7} \sim 10^{-8}$ M. Todo esto tiene lugar cuando se alcanza un proceso estacionario respecto a la concentración de radicales poliméricos.

$$R_t = \frac{-d[R-M_n\bullet]_{st}}{dt} = k_t [R-M_n\bullet]_{st}^2 \quad (4)$$

$$\frac{R_t}{R_p} = \frac{k_t [R-M_n\bullet]_{st}}{k_p [M]} \quad (5)$$

En el capítulo anterior se comentó la importancia de las reacciones de intercambio entre radicales poliméricos, cadenas activas, y cadenas durmientes en la polimerización radicalica controlada, $R-M_n\bullet$ y $R-M_n-X$, respectivamente. En ATRP la rapidez de desactivación de radicales debe ser mayor que la rapidez de activación de cadenas durmientes ($k_f/k_b \ll 1$), y si esta rapidez es mayor que la de propagación, la cantidad de

cadenas durmientes será mayor que la de radicales poliméricos; así el grado de polimerización en número, DP_n , se obtiene:

$$DP_n = \frac{\Delta[M]}{[M_n - X]} = \frac{\Delta[M]}{[R - X]_0} = \frac{x}{[R - X]_0} [M]_0 \quad (6)$$

El grado de polimerización; de acuerdo a la ecuación (6) cambia en forma lineal con la conversión. ΔM es el número de unidades monoméricas y es igual a $[M]_0 - [M]$; x es la conversión de monómero definida como $\Delta[M]/[M]_0$, cuando la densidad del sistema es constante, siendo $[M]_0$ la concentración inicial de monómero añadido. $[M_n - X]$ es la concentración de cadenas durmientes, las cuales están en mayor proporción, y si se considera una iniciación completa y rápida, es igual a la concentración inicial de iniciador, $[RX]_0$. En la Figura 2.7, se presenta la polimerización ATRP de acrilato de metilo en masa.⁷ La tendencia de los datos experimentales muestra un crecimiento proporcional del peso molecular con la conversión, y las desviaciones del comportamiento lineal pueden deberse a errores experimentales.

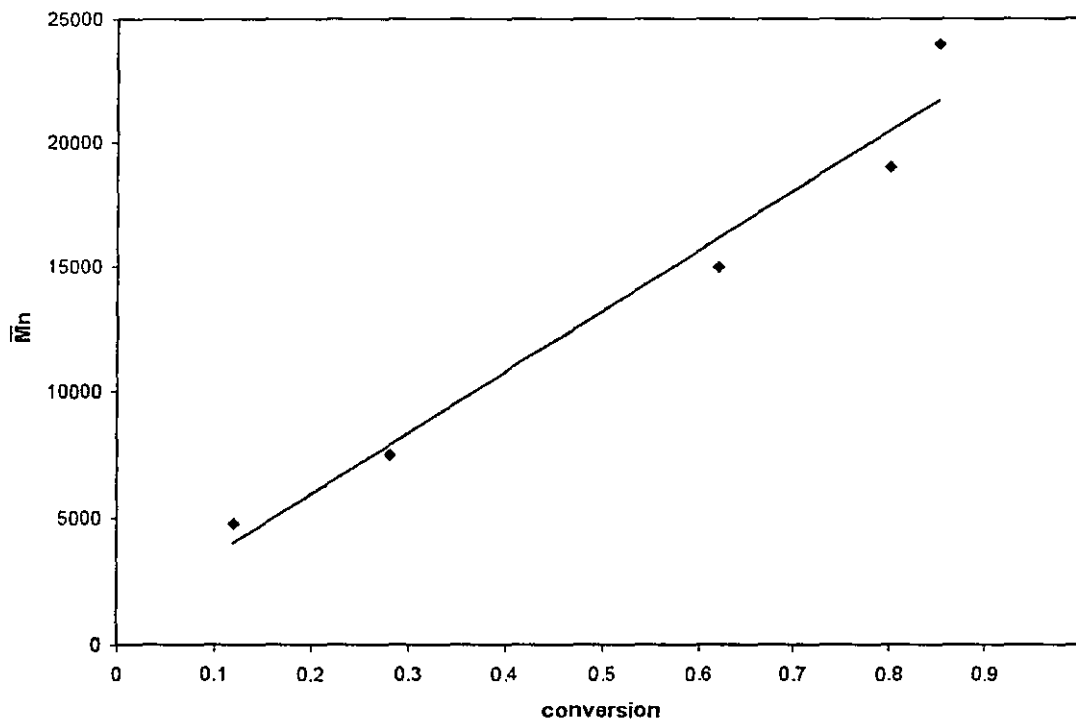


Figura. 2.7. Dependencia del peso molecular promedio en número de la conversión para ATRP de acrilato de metilo en masa.

El efecto de las reacciones de intercambio en la polidispersidad puede observarse por la ecuación propuesta por Figini.²⁰ El planteamiento original se desarrolló para una polimerización aniónica, que es más complicada por tener dos especies activas, pero se simplifica haciendo las siguientes suposiciones:

- Considerar cadenas largas, es decir, la concentración de cadenas activas, $[RM_n\bullet]$, es pequeña a comparación de la cantidad de monómero que se ha incorporado a las cadenas, $[M]_0 - [M] = \Delta M$, de esta manera, la concentración de cadenas inactivas, $[RM_n]$, es baja también ya que las cadenas activas reaccionarán preferentemente con el monómero, obteniéndose preferentemente el crecimiento de las cadenas, por lo tanto, la relación entre el monómero reaccionado y las especies activas es alta ($\Delta M/[RM_n\bullet]$).

- Sólo un centro es activo, el segundo es durmiente y no reacciona con el monómero; si la iniciación es rápida, la concentración total de cadenas es igual a la concentración de iniciador, $[R-X]_0$.
- La mayor parte de las cadenas son durmientes ($K_{eq} = k_f/k_b \ll 1$). Si las cadenas durmientes predominan, y de acuerdo al punto anterior, la iniciación es rápida, dicha concentración es igual a la concentración inicial de iniciador, $[R-M_n-X] = [R-X]_0$.

Nótese que las dos últimas consideraciones ya se habían mencionado con anterioridad.

La ecuación de Figini para la polidispersidad tiene la siguiente forma:

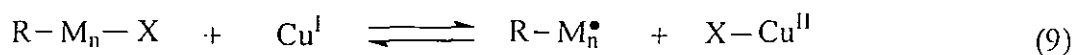
$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + \left(\frac{[I]_0 k_p}{[D] k_{dact}} \right) \quad (7)$$

Donde $[I]_0$ corresponde a la concentración inicial de iniciador, $[R-X]_0$, que corresponde a la concentración de cadenas durmientes, $[R-M_n-X]$, debido a la consideración de que el iniciador ya se ha consumido (iniciación rápida), k_p es la constante cinética de propagación, k_{dact} es la constante de reacción de la desactivación de los centros activos, radicales poliméricos, y $[D]$ es la concentración de la especie química que desactiva al radical polimérico. La ecuación (7) puede representarse de la siguiente forma:

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + \left(\frac{[R-X]_0 [M] k_p}{[XCu(II)] [M] k_b} \right) = 1 + \frac{\lambda}{DP_n} \quad (8)$$

En la ecuación (8), $[XCu(II)]$ corresponde a la concentración de catalizador oxidado, $[M_i^{n+1} X]$, el cual desactiva el radical polimérico; λ es el número de unidades de monómero que se han incorporado al polímero durante un periodo de desactivación, $k_p [M]/k_b [XCu(II)]$. La longitud promedio de cadena en número, DP_n , describe el número total de unidades monoméricas en la macromolécula, $[M]/[R-X]_0$; por lo tanto, la polidispersidad está relacionada con la razón entre la longitud de un segmento de cadena producido, mientras dicha cadena se encuentra activa, con la longitud total de la macromolécula; En consecuencia, la polidispersidad es menor para cadenas largas. También la polidispersidad depende de qué tan grande es k_b , con respecto a k_p . El caso en el que la desactivación del radical polimérico sea más lenta comparada con la propagación ($k_p \gg k_b$) la polidispersidad aumenta, lo que refuerza el argumento original de que el intercambio de equilibrio entre cadenas durmientes y activas debe ser rápido en dirección a la desactivación. De esta forma, sólo una pequeña cantidad de monómero es añadida a la cadena por cada ciclo de activación, lo que le da el carácter de una polimerización controlada.

Para poder analizar la funcionalidad de la rapidez de propagación con respecto al equilibrio rédox, pueden hacerse las siguientes simplificaciones: si no se toman en cuenta las reacciones de terminación por transferencia, dismutación y acoplamiento, asumiendo que se alcanza rápidamente el equilibrio y que el iniciador se consume rápido, se obtiene:



$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_b} = \left(\frac{[R-M_n \bullet][X-Cu(II)]}{[R-M_n-X][Cu(I)]} \right) \quad (10)$$

$$[R-M_n \bullet] = \frac{k_f}{k_b} \left(\frac{[R-X]_0 [Cu(I)]}{[X-Cu(II)]} \right) \quad (11)$$

La ecuación (11), expresa la concentración de radicales poliméricos en términos de la constante de equilibrio, K_{eq} , y la concentración de cobre, como Cu(I) y Cu(II), y de acuerdo a la ecuación (1), la rapidez de propagación es de primer orden con respecto a la concentración de monómero, de haluro de alquilo (iniciador) y de cobre(I).

Cuando la concentración inicial de cobre(II) no es suficiente para que sea rápida la desactivación del radical, ocurre la reacción entre radicales, y la concentración de cobre (II) va incrementándose. Esto se ha observado experimentalmente por técnicas instrumentales de análisis como resonancia de espín de electrón (ESR, por sus siglas en inglés), resonancia magnética nuclear de protón (^1H NMR, por sus siglas en inglés) y ultra-violeta visible (UV).¹ Al aumentar los radicales poliméricos, éstos reaccionan entre sí por acoplamiento o dismutación hasta que la concentración total de radicales poliméricos disminuye aproximadamente al orden de 10^{-8} M. La concentración del “desactivador” no reaccionado aumenta hasta que la rapidez de terminación de radicales, $k_t [R-M_n \bullet]^2$, es apreciablemente menor, comparada con la rapidez de desactivación del radical polimérico, es decir, $k_b [R-M_n \bullet][XCu(II)]$, lo que controla el crecimiento de los radicales poliméricos; durante este proceso no estacionario, sólo el 10% de las cadenas poliméricas son polímero terminado. Si además se añade una pequeña cantidad de Cu(II) acomplejado,

(aproximadamente un 10% al inicio de la polimerización), la proporción de cadenas terminadas se reduce notablemente.⁶

En la ecuación (11) se puede observar que la concentración de radicales poliméricos es inversamente proporcional a k_b y directamente proporcional a k_t ; esto está relacionado con las energías de formación y rompimiento de enlace para las especies que intervienen en el equilibrio, $R-M_n-X$ y $[Cu(II)]$, las que dependen de la estructura química del grupo alquilo "R", del grupo saliente "X", de la naturaleza del metal de transición, del ligante con el que forma el complejo y, desde luego, de la temperatura de polimerización.

Modelado de conversión y peso molecular en ATRP.

3.1. Desarrollo del modelo.

En el capítulo anterior, se presentaron las reacciones principales que se observan en una polimerización radicalica controlada como es ATRP. El objetivo de este capítulo es desarrollar un modelo matemático que pueda describir el proceso ATRP. El modelo puede servir para diseñar experimentos, estudiar el efecto de las variables de proceso, o estimar las constantes cinéticas de reacción. El modelo considera una homopolimerización lineal isotérmica, a volumen constante y consta de las reacciones de propagación, terminación por dismutación y acoplamiento, transferencia a una molécula pequeña y las reacciones de intercambio entre cadenas activas y durmientes. El modelo permite obtener los promedios de tamaño de cadena, en número y en peso, en términos de los momentos de la distribución de pesos moleculares. Simplificando la nomenclatura de la Figura 2.4. del capítulo 2, el esquema de reacción se representa de acuerdo a la Figura 3.1.

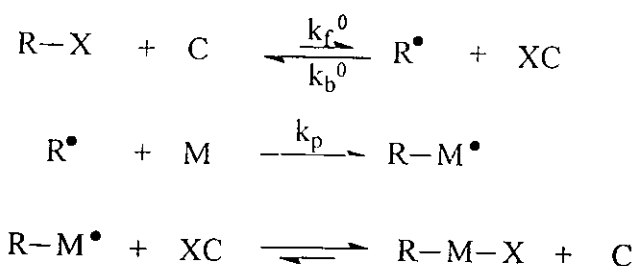
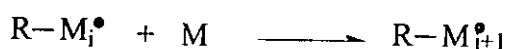
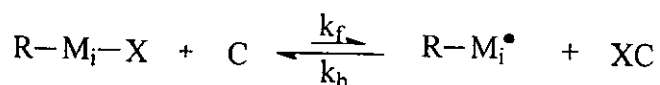
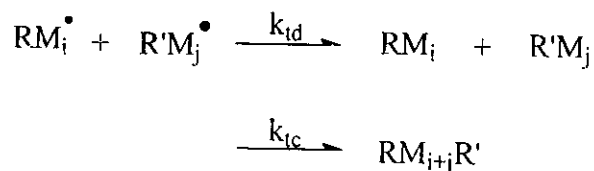
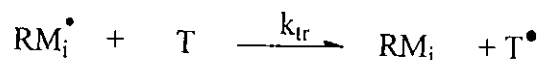
Iniciación**Propagación****Activación-desactivación****Terminación****Transferencia**

Figura 3.1. Esquema de reacción para el modelado de ATRP.

En la Figura 3.1., M, RX, C, XC, y T, representan el monómero, iniciador, catalizador, catalizador oxidado y la molécula y una molécula pequeña (monómero o disolvente) respectivamente. RM_i^\bullet , RM_iX , RM_i y RM_iR son las cadenas activa, durmiente, inactiva por la reacción de terminación por dismutación ó transferencia, y la cadena

inactiva por acoplamiento, respectivamente. Los símbolos $[]$, $[]_0$ y el subíndice i se refieren a la concentración molar, la concentración molar inicial y número de unidades monoméricas en la cadena de polímero; k_p se refiere a la constante cinética de propagación, k_f es la constante cinética correspondiente a la activación de la cadena durmiente, k_b es la constante de la reacción en sentido inverso a la anterior (desactivación), en la que el radical polimérico se convierte en polímero durmiente, k_{tc} es la constante de la reacción de terminación por acoplamiento, k_{td} es la constante de terminación por dismutación y, por último, k_{tr} es la constante de transferencia al monómero. Los reactivos son monómero, iniciador y catalizador, y las concentraciones iniciales son $[M]_0$, $[RX]_0$ y $[C]_0$, respectivamente.

Para el balance de materia, se considera un reactor por lotes, isotérmico y densidad constante. El punto de partida para el modelo es hacer un balance de masa de cada una de las especies que participan en el mecanismo de reacción. Para $i \geq 1$, y $[Q_0 \bullet] = \sum_{i=1}^{\infty} [RM_i \bullet]$, que es la concentración de todos los radicales poliméricos, y corresponde al momento cero, ecuación (10), se tiene:

Para cadenas activas (vivientes),

$$\begin{aligned} \frac{d[RM_i \bullet]}{dt} = & k_p [RM_{i-1} \bullet][M] - k_p [RM_i \bullet][M] + k_f [RM_i X][C] - k_b [RM_i \bullet][XC] \\ & - k_i [RQ_0^*][RM_i \bullet] - k_{tr} [RM_i \bullet] \end{aligned} \quad (1)$$

Con $i = 0$ se obtiene,

$$\frac{d[R \bullet]}{dt} = -k_p [R \bullet][M] + k_f [RX][C] - k_b [R \bullet][XC] - k_i [RQ_0^*][R \bullet] - k_{tr} [R \bullet] \quad (2)$$

Para cadenas durmientes,

$$\frac{d[RM_iX]}{dt} = -k_f[RM_iX][C] + k_b[RM_i^*][XC] \quad (3)$$

Con $i = 0$,

$$\frac{d[RX]}{dt} = -k_f[RX][C] + k_b[R^*][XC] \quad (4)$$

La siguiente ecuación es para una cadena inactiva (muerta) formada a partir de la reacción de dismutación, o por transferencia a una molécula pequeña, por lo que la constante cinética de la reacción, k_{tr} , es propiamente una constante aparente, $k_{tro} [T]$, en la que $[T]$, representa la concentración de una molécula de monómero, agente de transferencia o de disolvente,

$$\frac{d[RM_i]}{dt} = k_{td}[RQ_0^*][RM_i^*] + k_{tr}[RM_i^*] \quad (5)$$

Con $i=0$,

$$\frac{d[R]}{dt} = k_{td}[RQ_0^*][R^*] + k_{tr}[R^*] \quad (6)$$

Para una cadena inactiva formada por la reacción de acoplamiento entre dos radicales poliméricos,

$$\frac{d[RM_iR]}{dt} = \frac{k_{tc}}{2} \sum_{j=0}^i [RM_j^*][RM_{i-j}^*] \quad (7)$$

Con $i=0$,

$$\frac{d[RR]}{dt} = \frac{1}{2} k_{tc}[R^*][R^*] \quad (8)$$

3.2. Método de momentos.

Ya que contamos con las ecuaciones cinéticas, podemos observar que para obtener la distribución completa de pesos moleculares es necesario resolver, dadas las condiciones iniciales, un número infinito de ecuaciones. Si sólo nos interesa tener los valores promedio en número y en peso de la distribución, podemos aplicar el operador M_k a las ecuaciones anteriores para obtener el k-ésimo momento de la distribución.^{24, 25, 26}

$$M_k \equiv \sum_{i=1}^{\infty} i^k, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (9)$$

De acuerdo a la exposición anterior, podemos definir los momentos para los cuatro tipos de cadenas poliméricas:

Cadenas activas,

$$[RQ_j^*] = \sum_{i=0}^{\infty} i^j [RM_i^*] \quad (10)$$

Cadenas durmientes,

$$[RQ_jX] = \sum_{i=0}^{\infty} i^j [RM_iX] \quad (11)$$

Cadenas inactivas por dismutación o transferencia,

$$[RQ_j] = \sum_{i=0}^{\infty} i^j [RM_i] \quad (12)$$

Cadenas inactivas por acoplamiento,

$$[RQ_jR] = \sum_{i=0}^{\infty} i^j [RM_iR] \quad (13)$$

Aplicando el método de momentos, a las ecuaciones (1), (3), (5) y (7), se obtienen las siguientes expresiones

$$\frac{d[MQ_j^*]}{dt} = k_p \sum_{k=0}^{j-1} \binom{j}{k} [MQ_k^*][M] + k_f [MQ_j X][C] - k_b [MQ_j^*][XC] - k_i [MQ_0^*][MQ_j^*] - k_{tr} [MQ_j^*] \quad (14)$$

$$\frac{d[MQ_j X]}{dt} = -k_f [MQ_j X][C] + k_b [MQ_j^*][XC] \quad (15)$$

$$\frac{d[MQ_j]}{dt} = k_{td} [MQ_0^*][MQ_j^*] + k_{tr} [MQ_j^*] \quad (16)$$

$$\frac{d[MQ_j R]}{dt} = \frac{k_{tc}}{2} \sum_{k=0}^j \binom{j}{k} [MQ_k^*][MQ_{j-k}^*] \quad (17)$$

El significado físico de cada uno de los momentos nos es muy útil para el modelado; por ejemplo, el momento cero ($j=0$) de la especie es la concentración total de dicha especie, mientras que el momento uno es el número total de unidades monoméricas en dicha especie. En este trabajo, sólo nos interesan los momentos cero, uno y dos de las ecuaciones (10) a la (13), para el cálculo de los promedios en peso y en número de la longitud de cadena (como se demuestra más adelante). Para el momento cero, $j=0$, las ecuaciones (14) a (17) pueden expresarse,

$$\frac{d[MQ_0^*]}{dt} = k_f [MQ_0 X][C] - k_b [MQ_0^*][XC] - k_i [MQ_0^*][MQ_0^*] - k_{tr} [MQ_0^*] \quad (18)$$

$$\frac{d[MQ_0 X]}{dt} = -k_f [MQ_0 X][C] + k_b [MQ_0^*][XC] \quad (19)$$

$$\frac{d[MQ_0]}{dt} = k_{td} [MQ_0^*][MQ_0^*] + k_{tr} [MQ_0^*] \quad (20)$$

$$\frac{d[RQ_0R]}{dt} = \frac{k_{tc}}{2} [RQ_0^*][RQ_0^*] \quad (21)$$

Para las expresiones de momentos de primer orden, $j=1$, se obtiene

$$\frac{d[RQ_1^*]}{dt} = k_p[RQ_0^*][M] + k_f[RQ_1X][C] - k_b[RQ_1^*][XC] - k_i[RQ_0^*][RQ_1^*] - k_{tr}[RQ_1^*] \quad (22)$$

$$\frac{d[RQ_1X]}{dt} = -k_f[RQ_1X][C] + k_b[RQ_1^*][XC] \quad (23)$$

$$\frac{d[RQ_1]}{dt} = k_{td}[RQ_0^*][RQ_1^*] + k_{tr}[RQ_1^*] \quad (24)$$

$$\frac{d[RQ_1R]}{dt} = k_{tc}[RQ_0^*][RQ_1^*] \quad (25)$$

Las ecuaciones de momentos de segundo orden, $j=2$, son las siguientes

$$\begin{aligned} \frac{d[RQ_2^*]}{dt} = & k_p[RQ_0^*][M] + 2k_p[RQ_1^*][M] + k_f[RQ_2X][C] \\ & - k_b[RQ_2^*][XC] - k_i[RQ_0^*][RQ_2^*] - k_{tr}[RQ_2^*] \end{aligned} \quad (26)$$

$$\frac{d[RQ_2X]}{dt} = -k_f[RQ_2X][C] + k_b[RQ_2^*][XC] \quad (27)$$

$$\frac{d[RQ_2]}{dt} = k_{td}[RQ_0^*][RQ_2^*] + k_{tr}[RQ_2^*] \quad (28)$$

$$\frac{d[RQ_2R]}{dt} = k_{tc}[RQ_0^*][RQ_2^*] + k_{tc}[RQ_1^*][RQ_1^*] \quad (39)$$

Para el cálculo del promedio de los pesos moleculares se requieren los momentos de todas las especies poliméricas cuyo orden sea el mismo; por lo tanto, el cambio total de especies poliméricas de orden j se representa:

$$\frac{d([RQ_j^*] + [RQ_jX] + [RQ_j] + [RQ_jR])}{dt} = k_p \sum_{k=0}^{j-1} \binom{j}{k} [RQ_k^*][M] + \frac{k_{tc}}{2} \sum_{k=1}^{j-1} \binom{j}{k} [RQ_k^*][RQ_{j-k}^*] \quad (30)$$

Y para los momentos cero, uno y dos, se obtiene:

$$\frac{d([RQ_0^*] + [RQ_0X] + [RQ_0] + [RQ_0R])}{dt} = -\frac{k_{tc}}{2} [RQ_0^*][RQ_0^*] \quad (31)$$

$$\frac{d([RQ_1^*] + [RQ_1X] + [RQ_1] + [RQ_1R])}{dt} = k_p [RQ_0^*][M] \quad (32)$$

$$\frac{d([RQ_2^*] + [RQ_2X] + [RQ_2] + [RQ_2R])}{dt} = k_p [RQ_0^*][M] + 2k_p [RQ_1^*][M] + k_{tc} [RQ_1^*][RQ_1^*] \quad (33)$$

La rapidez de consumo de monómero está dada por la siguiente ecuación cinética

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p [RQ_0^*][M] \quad (34)$$

Para simplificar los balances, utilizamos las siguientes ecuaciones de conservación:

La cantidad de iniciador permanece constante,

$$[RQ_0^*] + [RQ_0X] + [RQ_0] + 2[RQ_0R] = [RX]_0 \quad (35)$$

La concentración del halógeno X en la reacción permanece constante; esto es,

$$[RQ_0X] + [XC] = [RX]_0 \quad (36)$$

Para el catalizador, C, se tiene:

$$[C] + [XC] = [C]_0 \quad (37)$$

El número total de unidades monoméricas en el sistema (momento uno de todas las especies) está dado por la ecuación (38)

$$[RQ_1^*] + [RQ_1X] + [RQ_1] + [RQ_1R] = [M]_0 - [M] \quad (38)$$

Para fines de este trabajo, sólo se obtendrán la conversión de monómero, la media de la distribución de cadena en número, también conocida como la longitud promedio de cadena en número (NACL por sus siglas en inglés: number average chain length) y la polidispersidad, pdi, en términos de \bar{R}_n y \bar{R}_w , donde \bar{R}_w es otro promedio de la distribución, pero éste es un promedio del tamaño de las cadenas con respecto a su peso (WACL, weighth average chain length).²⁵

El peso molecular promedio en número, \bar{M}_n , se calcula mediante el producto de \bar{R}_n con el peso molecular del monómero; la longitud de cadena promedio en número, se define como el cociente del momento uno y el momento cero,

$$\bar{R}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[RX]_0 - [RX] - [R^*] - [R] - [RR] - [RQ_0R]} \quad (39)$$

La longitud de cadena promedio en peso, se calcula como el cociente del momento dos entre el momento uno,

$$R_w = \frac{[RQ_2^*] + [RQ_2X] + [RQ_2] + [RQ_2R]}{[M]_0 - [M]} \quad (40)$$

La polidispersidad se obtiene a partir de \bar{R}_w y \bar{R}_n

$$pdi = \frac{\bar{R}_w}{\bar{R}_n} \quad (41)$$

3.3. Dependencia difusional de las reacciones en ATRP.

A medida que la reacción transcurre, las cadenas presentes en el sistema no se pueden encontrar con la misma facilidad para reaccionar entre sí; en el caso de las reacciones de terminación, a conversiones intermedias se observa el efecto Trommsdorf. Por otro lado, el efecto vítreo se observa a altas conversiones, y cuando la temperatura del sistema es menor a la temperatura de transición vítrea del polímero.

Para el modelado de la dependencia difusional de las reacciones, se emplea un modelo semi-empírico.⁹ En dicho modelo se toma en cuenta la dependencia del tamaño de cadena de las constantes cinéticas, en el caso de reacciones entre moléculas grandes (macromoléculas). De acuerdo al mecanismo planteado en la Figura 3.1., a este tipo de reacciones pertenecen las de terminación, por acoplamiento y dismutación, pero en vista de que actualmente no se cuenta, para fines prácticos, con una expresión adecuada de las constantes de terminación en función de la distribución de tamaño de cadena, es decir $k_t(n,m)$ donde n y m son las longitudes de las moléculas reaccionantes, el problema se simplifica utilizando promedios de $k_t(n,m)$. Para reacciones que involucran una molécula

grande y una pequeña; como es el caso de las reacciones de propagación, transferencia y las reacciones de intercambio entre cadenas activas y durmientes, sólo es necesario un promedio, es decir, se utilizan las constantes efectivas.

Las expresiones para los promedios de las constantes de terminación, $k_t(n,m)$, se muestran en las ecuaciones (43) y (44);⁹ el subíndice "j" indica si se trata de la constante de terminación por acoplamiento (k_{tcn} , k_{tcw}) o dismutación (k_{tdn} , k_{tdw}), y β_t es un parámetro de volumen libre. Se asume que tanto la terminación por acoplamiento como la terminación por dismutación, tienen la misma barrera difusional y, por lo tanto el mismo valor del parámetro de volumen libre (β).

$$k_{ijn} = k_{ij}^0 \exp \left[-\beta_t \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}} \right) \right] + k_{tp}, j = c, d \quad (42)$$

$$k_{ijw} = k_{ijn} \left(\frac{\bar{r}_n}{r_w} \right)^{\frac{x}{2}} + k_{tp}, j = c, d \quad (43)$$

$$k_{ip} = crd k_p [M] \quad (44)$$

En las ecuaciones (42) y (43), el primer término representa la terminación "traslacional", es decir, la molécula tiene que difundirse en el medio para encontrar otra molécula y reaccionar, mientras que el segundo sumando es la terminación "residual"; en otras palabras, el radical polimérico, debido al impedimento que otras cadenas le imponen, prácticamente ya no puede trasladarse. Sin embargo, las moléculas de monómero aún lo pueden hacer con cierta facilidad; como resultado habrá adiciones sucesivas de monómero, lo suficiente como para que aumente la longitud del radical polimérico hasta que se encuentre con otro y reaccionen entre sí; por lo que este último término se plantea como

una constante de proporcionalidad, crd , multiplicada por la constante efectiva de la reacción de propagación, k_p , y por la concentración de monómero, $[M]$.

Para el cálculo de la conversión de monómero y la longitud de cadena en número promedio, R_n (momentos cero y uno de la distribución de tamaño de cadena), se utilizan k_{tcn} y k_{tdn} en las ecuaciones de momentos cero y uno; para el cálculo de \bar{R}_w se utilizan k_{tcw} y k_{tdw} (en el cálculo del momento dos de la distribución de pesos moleculares).

La constante efectiva de la reacción de propagación, donde interviene una molécula grande y una pequeña, se expresa como,⁹

$$k_p = k_p^0 \exp \left[-\beta_p \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}} \right) \right] \quad (45)$$

Hasta ahora se ha planteado la dependencia difusional de las reacciones de propagación y terminación, las cuales son propias de una polimerización convencional por radicales libres. Ahora bien, el mecanismo que se ha planteado para ATRP incluye además transferencia a una molécula pequeña, y las reacciones de intercambio entre cadenas activas y durmientes; el siguiente paso es el proponer las expresiones para el cálculo de las constantes efectivas para las reacciones anteriores, considerando la teoría de volumen libre.⁵ De acuerdo a la Figura 3.1., las reacciones de transferencia a moléculas pequeñas e intercambio entre cadenas activas y durmientes, son análogas a la reacción de propagación en el sentido de que involucran la reacción entre una molécula pequeña, que puede ser dependiendo de la reacción que se trate, monómero, agente de transferencia, o el catalizador en estado reducido u oxidado, y una molécula grande, es decir un radical polimérico. Por lo tanto, se propone que las constantes efectivas sean de la misma forma que la expresión para el caso de propagación, pero el coeficiente de volumen libre, β_i , debe

ser distinto para cada tipo de reacción. La constante efectiva para la reacción de activación de una cadena durmiente es,

$$k_f = k_f^0 \exp \left[-\beta_f \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}} \right) \right] \quad (46)$$

Para la desactivación del radical polimérico (sentido inverso a la anterior) se tiene,

$$k_b = k_b^0 \exp \left[-\beta_b \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}} \right) \right] \quad (47)$$

Y en el caso de transferencia al monómero quedaría,

$$k_{tr} = k_{tr}^0 \exp \left[-\beta_{tr} \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}} \right) \right] \quad (48)$$

El volumen libre, v_f , se obtiene de acuerdo a la ecuación (50)^{9, 5}, en donde v_{f0} es el volumen libre en el inicio del proceso, es decir, sin polímero. Los parámetros de volumen libre, β_t , β_p , β_f , β_b y β_{tr} , tienen cierto significado físico, ya que están relacionados con los cambios de una molécula, para pasar de una posición de equilibrio a otra con respecto a moléculas vecinas; pero en vez de una molécula simple, la teoría del volumen libre se extiende para un segmento de cadena, o una cadena completa, sin embargo el significado de los parámetros "β" varía de acuerdo a los diferentes autores que lo han denominado de diferentes maneras, aunque hasta la fecha no se le ha dado una interpretación concisa.⁹ Lo que podemos interpretar en este trabajo, es que estos parámetros indican "qué tanto" depende la reacción de la difusión, ya que su valor, como se demostrará en el capítulo

siguiente, determina el ajuste del modelo con los datos experimentales; de este modo se les puede denominar como “variables de sintonía” de proceso.

$$v_j = \sum_{i=1}^{\# \text{ de componentes}} \left[0.025 + \alpha_i (T - T_{gi}) \frac{V_i}{V_t} \right] \quad (49)$$

En la ecuación (49), T y T_{gi} son la temperatura de reacción y la temperatura de transición vítrea del componente i, respectivamente; α_i es el coeficiente de expansión térmica y V_i el volumen, ambos correspondientes al componente i, y V_t es el volumen total del sistema.

3.4. Forma final del modelo.

Debido a que los órdenes de magnitud de los momentos pueden ser algunas veces muy diferentes, proponemos las siguientes variables adimensionales:

$$\begin{aligned} \varphi^* &= \frac{[R^*]}{[RX]_0}, \varphi = \frac{[RX]}{[RX]_0} \\ \phi^* &= \frac{[RQ^*]_0}{[RX]_0}, \phi = \frac{[RQ_0 X]}{[RX]_0}, \phi_d = \frac{[RQ_0]}{[RX]_0}, \phi_c = \frac{[RQ_0 R]}{[RX]_0} \\ q^* &= \frac{[RQ^*]_1}{[M]_0}, q = \frac{[RQ_1 X]}{[M]_0}, q_d = \frac{[RQ_1]}{[M]_0}, q_c = \frac{[RQ_1 R]}{[M]_0} \\ \omega &= \frac{[RQ_2^*] + [RQ_2 X] + [RQ_2] + [RQ_2 R]}{[M]_0} \cdot \frac{[RX]_0}{[M]_0} \end{aligned} \quad (50)$$

Para el tiempo, concentración inicial de monómero ([M]₀), y concentración inicial de catalizador ([C]₀), proponemos los siguientes cambios de variable:

$$dy = [RX]_0 dt$$

$$\psi = \frac{[M]_0}{[RX]_0}, \theta = \frac{[C]_0}{[RX]_0} \quad (51)$$

Sustituyendo las ecuaciones (35) a (38) en las ecuaciones (18) a (25), (33), (39) y (40) se obtiene,

$$\frac{d\phi^*}{dy} = k_f\phi(\theta - 1 + \phi) - k_b\phi^*(1 - \phi) - (k_{ic} + k_{id})\phi^*\phi^* - \frac{k_{ir}}{[RX]_0}\phi^* \quad (19a)$$

$$\frac{d\phi}{dy} = -k_f(\theta - 1 + \phi) + k_b\phi^*(1 - \phi) \quad (19a)$$

$$\frac{d\phi_d}{dy} = k_{id}\phi^*\phi^* + \frac{k_{ir}}{[RX]_0}\phi^* \quad (20a)$$

$$\frac{d\phi_c}{dy} = \frac{k_{ic}}{2}\phi^*\phi^* \quad (21a)$$

$$\frac{dq^*}{dy} = k_p\phi^*(1 - x) + k_fq(\theta - 1 + \phi) - k_bq^*(1 - \phi) - (k_{ic} + k_{id})\phi^*q^* - \frac{k_{ir}}{[RX]_0}q^* \quad (22a)$$

$$\frac{dq}{dy} = -k_fq(\theta - 1 + \phi) + k_bq^*(1 - \phi) \quad (23a)$$

$$\frac{dq_d}{dy} = k_{id}\phi^*q^* + \frac{k_{ir}}{[RX]_0}q^* \quad (24a)$$

$$\frac{dq_c}{dy} = k_{ic}\phi^*q^* \quad (25a)$$

$$\frac{d\omega}{dy} = \frac{k_p}{\psi}\phi^*(1 - x) + 2k_pq^*(1 - x) + k_{ic}q^*q^* \quad (33a)$$

$$\bar{R}_n = \frac{\psi\alpha}{1 - \phi - \phi_c} \quad (49a)$$

$$\bar{R}_w = \frac{\psi\omega}{x} \quad (40a)$$

De las ecuaciones (1) y (3) se obtiene la ecuación para las concentraciones de radicales primarios e iniciador, $[R^\bullet]$ y $[RX]$ respectivamente, si las expresamos en términos de los momentos adimensionales, las ecuaciones quedan,

$$\frac{d\varphi^\bullet}{dy} - k_p\psi\varphi^\bullet(1-x) + k_f\varphi(\theta-1+\phi) - k_b\varphi^\bullet(1-\phi) - (k_{ic} + k_{id})\phi^\bullet\varphi^\bullet - \frac{k_{tr}}{[RX]_0}\varphi^\bullet \quad (2a)$$

$$\frac{d\phi}{dy} = -k_f\varphi(\theta-1+\phi) + k_b\varphi^\bullet(1-\phi) \quad (4a)$$

Para simplificar el modelo, se considera que el consumo y producción de radicales

primarios es mayor que la acumulación de los mismos,⁴ $\frac{d\varphi^\bullet}{dy} \approx 0$.

entonces,

$$\varphi^\bullet = \frac{k_f\varphi(\theta-1+\phi)}{k_p\psi(1-x) + k_b(1-\phi) + (k_{ic} + k_{id})\phi + \frac{k_{tr}}{[RX]_0}} \quad (2b)$$

Nótese que la hipótesis del estado estacionario sólo se aplica para el caso de radicales primarios, φ^\bullet , los momentos cero, uno y dos para los radicales poliméricos se calculan de acuerdo a las ecuaciones (18a), (22a) y (33a), respectivamente. De esta manera, las consideraciones de la sección 2.2 del capítulo anterior, de que la concentración total de radicales poliméricos es estacionaria, $[R-M_n^\bullet]_{st}$, no se toma en cuenta para el desarrollo del modelo propuesto. El resultado de esta nueva suposición se examinará en el capítulo

⁴ En el apartado tres de la tesis, se explica en forma más detallada la validación de esta suposición.

siguiente en dónde para los sistemas antes mencionados; estireno, acrilato de metilo y metacrilato de metilo, la concentración total de radicales poliméricos varía demasiado como para considerarla como una concentración estacionaria.

Las ecuaciones (18a) a la (25a), (33a), (39a), (40a) y (2b) se resuelven junto con las ecuaciones (42) a la (49). Las condiciones iniciales ($y=0$) del modelo son las siguientes:

$$\begin{aligned} \varphi &= \phi = 1, \phi^* = 0, \phi_d = \phi_c = 0 \\ \omega &= x = q^* = q = q_d = q_c = 0 \end{aligned} \quad (52)$$

Análisis y validación del modelo.

En el análisis de resultados se muestran, de manera cualitativa, los perfiles de conversión contra tiempo, tamaño promedio de cadena, y polidispersidad, pdi , contra conversión. Para el caso de las simulaciones, se observa el efecto de las constantes cinéticas, k_p , k_{td} , k_f , k_b , y los parámetros de volumen libre, β_p , β_t , β_b , y β_f sobre el carácter viviente del sistema. También se presenta la validación del modelo con datos experimentales de ATRP de estireno, acrilato de metilo y metacrilato de metilo, en masa y en solución. Para este caso, β_p , β_t , β_b , β_f se estimaron por regresión no lineal multivariable, usando el método de error en variables (EVM, por sus siglas en inglés), y de esta manera el modelo se ajusta a los datos experimentales.

4.1. Análisis cualitativo.

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

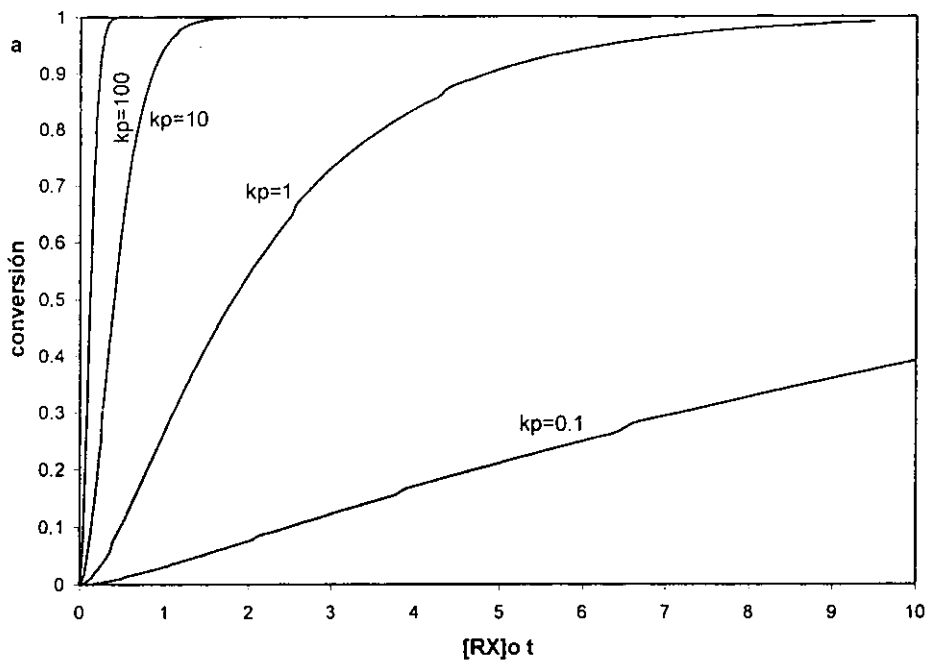


Figura 1 (a)

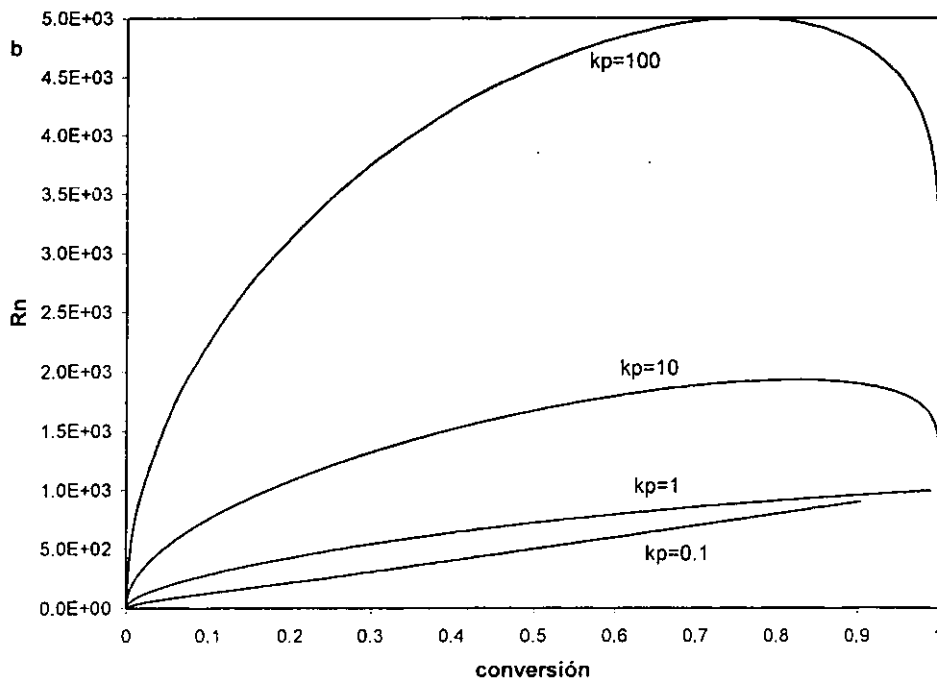


Figura 1 (b)

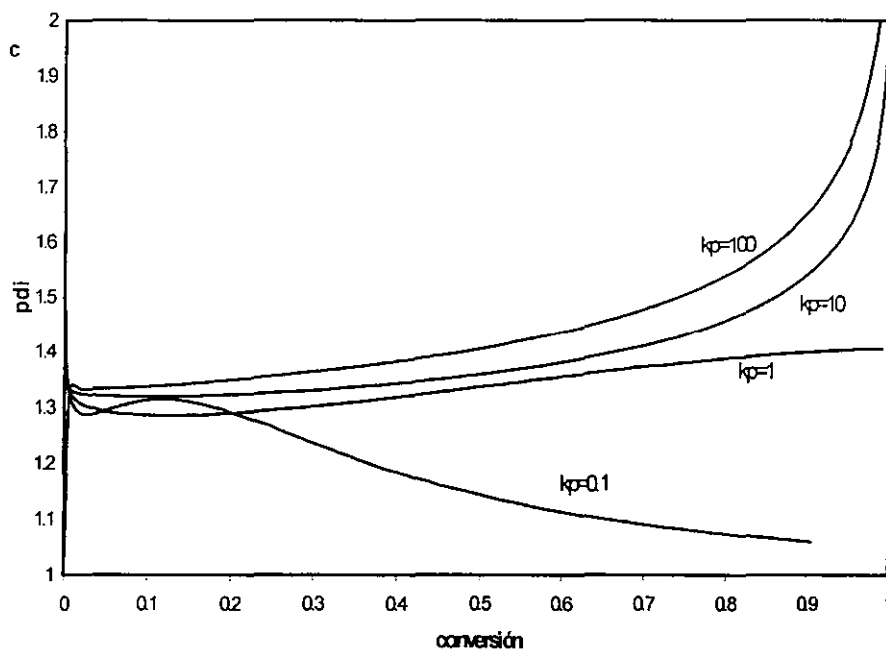


Figura 1 (c)

Figura 1. Efecto de la variación de la constante de propagación, k_p , sobre: (a) conversión, (b) \bar{R}_n y (c) pdi, con $\theta = 1$, $\Psi = 1000$, $k_f = 1$, $k_b = 1$, $k_{tc} = k_{td} = k_{tr} = 0$, $k_p = 0.1, 1, 10, 100^*$.

En el capítulo uno se discutió que en una polimerización viviente el peso molecular o \bar{R}_n tienen un comportamiento lineal con respecto a la conversión, además de que la polidispersidad es cercana a uno. Como se observa en la Figura 1, esto se logra cuando la rapidez de propagación es muy baja, comparada con la rapidez de activación del iniciador, k_f . El aumento en la rapidez de propagación origina la pérdida del comportamiento lineal de R_n , y un aumento de pdi. Si k_p es mucho mayor que k_f , al comienzo de la polimerización, la mayoría del monómero se consume con los pocos radicales primarios presentes, lo que origina que se formen cadenas de alto peso molecular. Conforme avanza la reacción, el monómero se agota y los radicales primarios siguen produciéndose, lo que promueve la

* En este trabajo, las unidades de las constantes cinéticas son las correspondientes a una reacción de segundo orden, es decir $k [=] l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

formación de cadenas de muy bajo peso molecular, si constantemente se forman estas cadenas pequeñas, la distribución de pesos moleculares se hace más abierta, y además como ya no hay suficiente monómero, las cadenas grandes (que se formaron al principio) dejan de crecer como al inicio, mientras que los radicales primarios siguen produciéndose, y podemos pensar que por su tamaño relativamente pequeño, “alcancen” a moléculas de monómero residuales e incrementen su tamaño; teniendo como resultado cadenas demasiado grandes y otras demasiado pequeñas; por estas razones se observa un máximo en el perfil de R_n , y un comportamiento asintótico hacia arriba en el perfil de polidispersidad. En el otro caso, si $k_p = 0.1, 1$, podemos observar en la Figura 1 que el crecimiento de las cadenas es de forma gradual, ya que la magnitud de k_p es similar a la de k_b y k_f , por lo tanto los radicales podrán desactivarse con la misma frecuencia con la que crecen, y luego volver a activarse; de esta manera se obtiene una polimerización controlada.

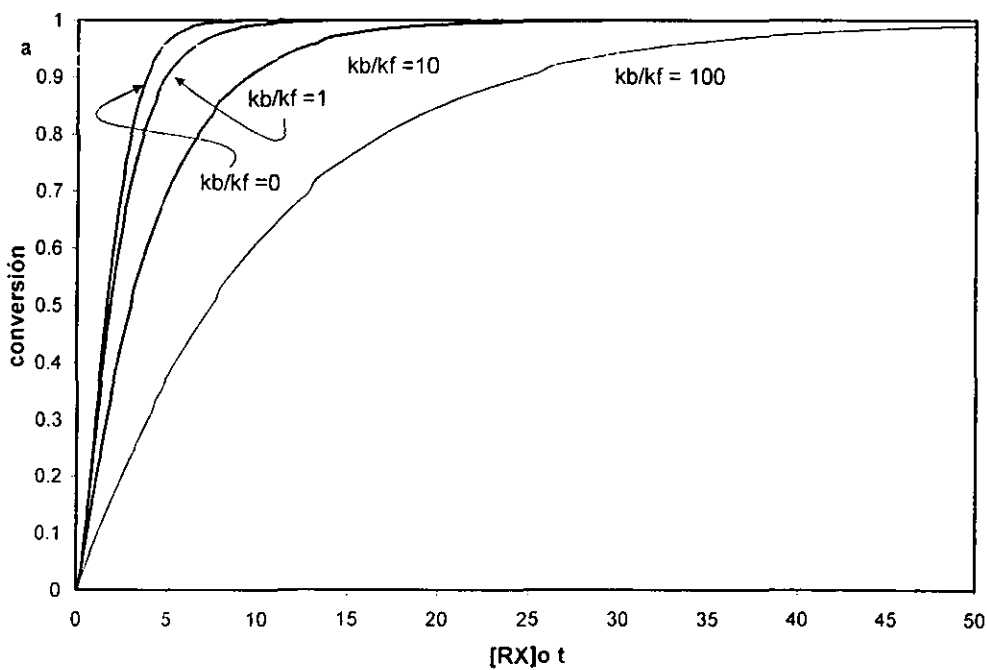


Figura 2 (a)

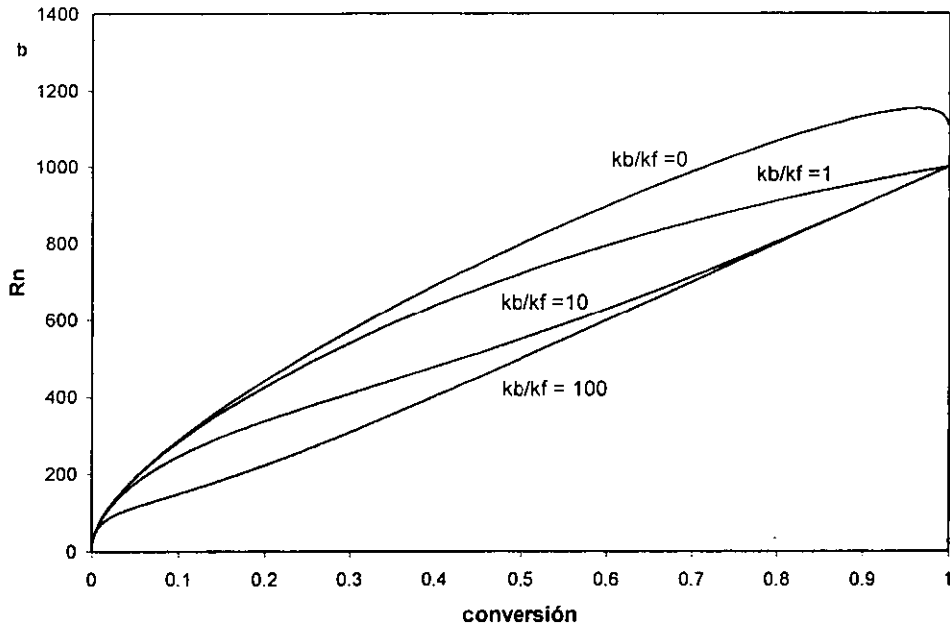


Figura 2 (b)

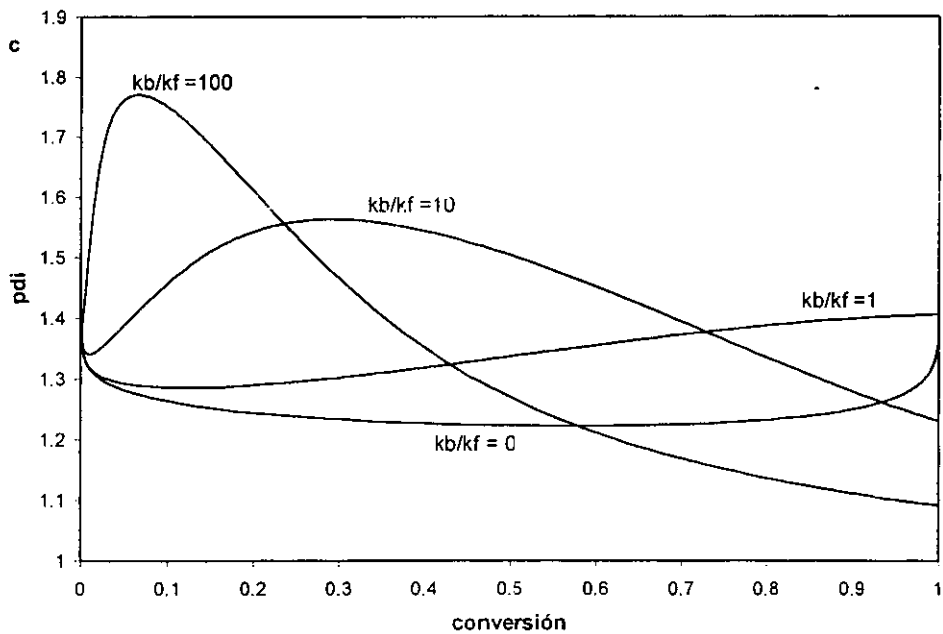


Figura 2 (c)

Figura 2. Efecto de la constante de equilibrio, $K_{eq} = k_b/k_f$, en los perfiles de: (a) conversión, (b) \bar{R}_n y (c) pdi . $\Psi = 1000$, $\theta = 1$, $k_{tc} = k_{td} = k_{tr} = 0$, $k_p = 1$, $k_f = 1$, $k_b = 0, 1, 10, 100$.

En la Figura 2, al incrementar K_{cq} , disminuye la conversión de monómero, ya que los radicales poliméricos se convierten en durmientes, lo que evita que éstos reaccionen por terminación, característica de los sistemas vivos. Si los radicales poliméricos nacen a tiempos distintos, pero la reacción de desactivación retrasa el crecimiento de los mismos, por la reacción de propagación; los radicales pequeños (que nacen en etapas posteriores) pueden crecer sucesivamente hasta tener el tamaño de los radicales grandes (que nacen en las primeras etapas), pero antes de que crezcan demasiado, otras cadenas durmientes se convierten de nuevo en radicales poliméricos; en conjunto se tiene un crecimiento controlado del peso molecular.

El perfil de polidispersidad muestra un máximo para conversiones menores que 0.5, en los casos en los que $K_{cq} = k_b/k_t = 100$ y 10, Figura 2(c), lo que explica que en las primeras etapas de la reacción existen cadenas grandes en estado durmiente, y radicales pequeños, los que posteriormente aumentarán su longitud hasta tener aproximadamente el tamaño de las cadenas formadas al inicio de la reacción. Pese a que la reacción de terminación no se toma en cuenta, $k_{tc} = k_{td} = 0$, este caso ideal, ilustra la importancia de la magnitud de la constante de la reacción de desactivación del radical polimérico (k_b); dicha reacción debe ser más rápida que la propagación, $k_b \gg k_p$, para asegurar que la adición de monómero a la cadena radicalica sea controlada, en otras palabras, si la cadena activa reacciona con unas cuantas moléculas de monómero, esta cadena creciente pasará al estado durmiente en cuanto se encuentre con el desactivador ($M_t^{n+1}X$), en vez de “adicionarse” más moléculas de monómero; dando como resultado un crecimiento restringido de las cadenas activas.

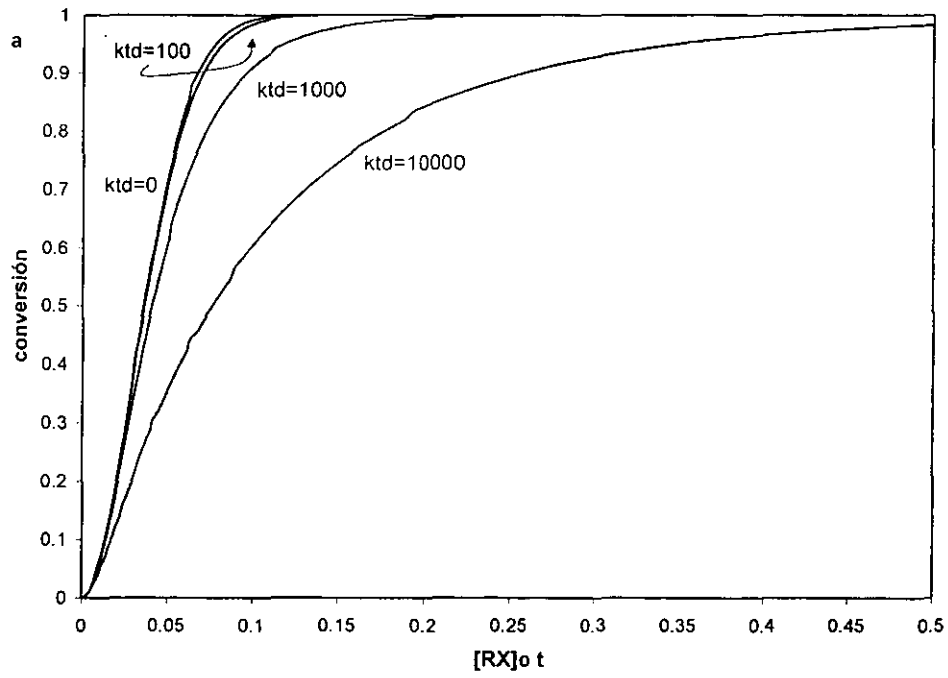


Figura 3 (a)

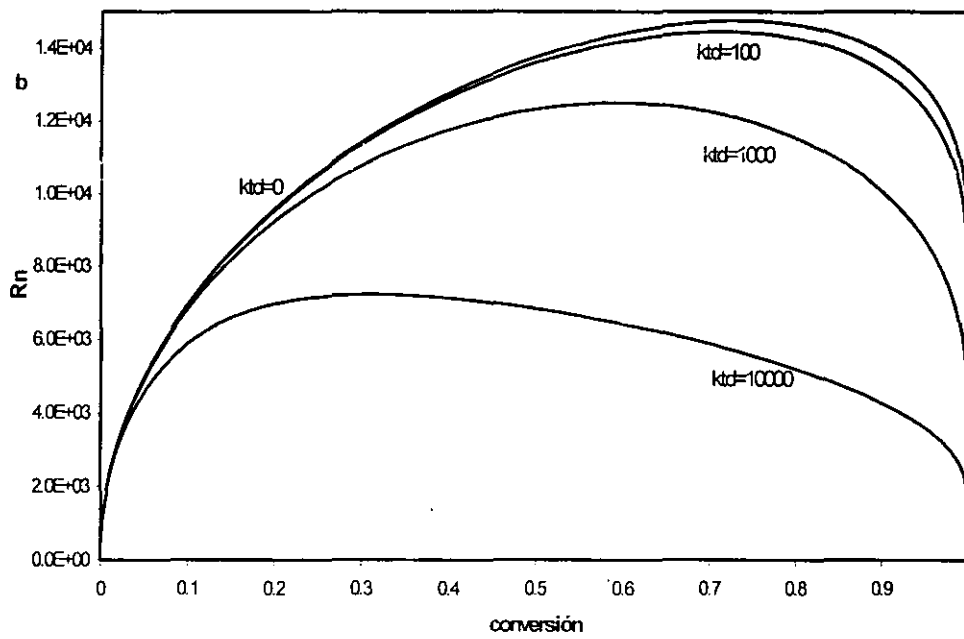


Figura 3 (b)

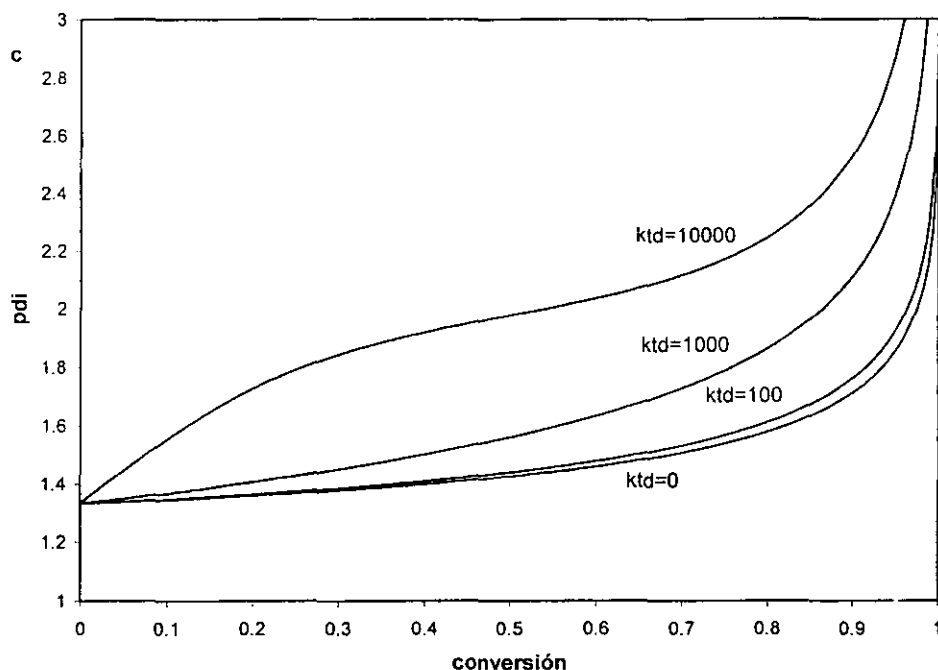


Figura 3 (c)

Figura 3. Efecto de la terminación por dismutación en (a) conversión, (b) \bar{R}_n , y (c) pdi para $\theta = 1$, $\Psi = 1000$, $k_t = 1$, $k_p = 1000$, $k_b = 1$, $k_{tc} = k_{tr} = 0$, $k_{td} = 0, 100, 1000, 10,000$.

Como era de esperarse, la terminación reduce la conversión de monómero y aumenta la polidispersidad, ocasionando que el sistema pierda su carácter viviente; no perdamos de vista que en un sistema viviente la polidispersidad es cercana a uno, y que el peso molecular aumenta en forma lineal. Figura 3 (b) y 3 (c). El incremento en las constantes de propagación y de terminación no favorece el carácter viviente del sistema, al contrario, a mayor magnitud de dichas constantes el sistema se asemeja más a una polimerización convencional por radicales libres.

A continuación se observará el efecto difusional en todas las reacciones, se darán distintos valores a cada uno de los parámetros de volumen libre, β_p , β_t , β_b y β_r , uno a la vez.

Haciéndolo para cada reacción, podrá verse cualitativamente el efecto difusional en la reacción determinada.

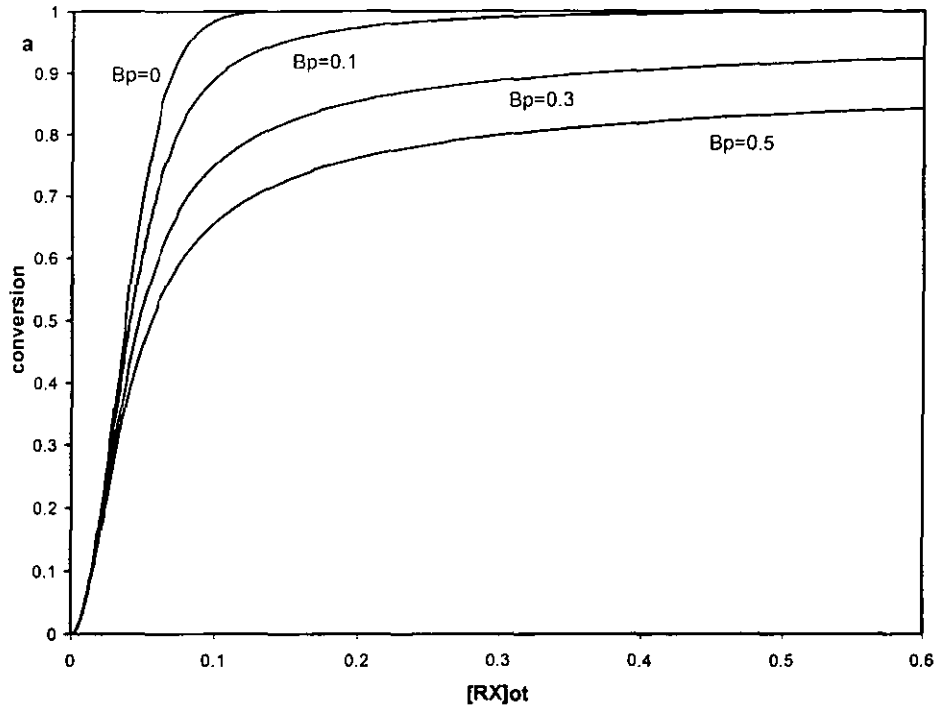


Figura 4 (a)

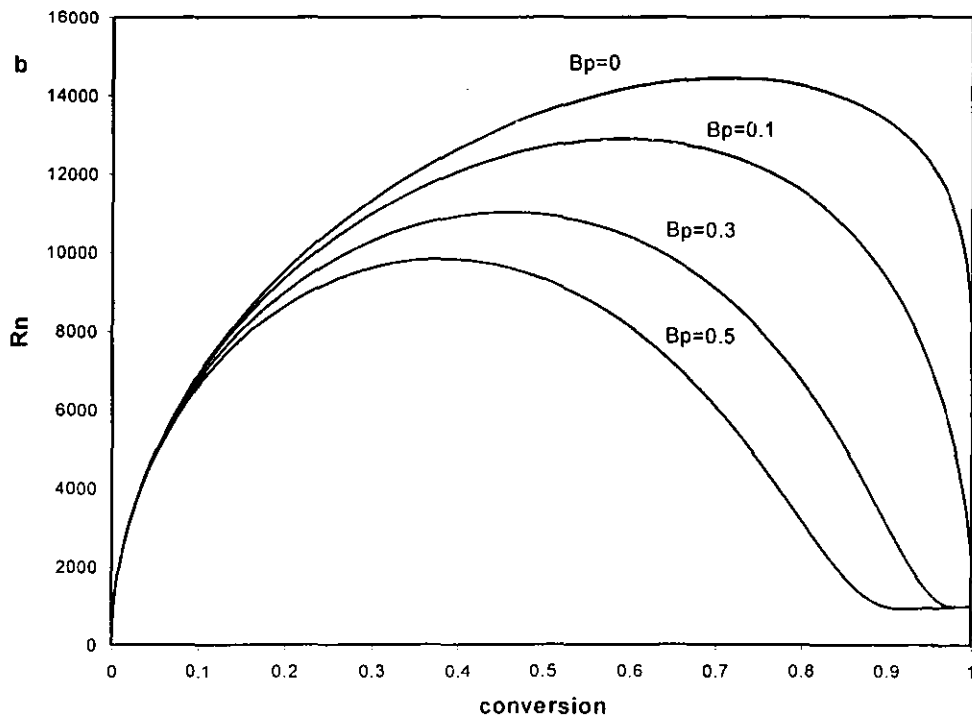


Figura 4 (b)

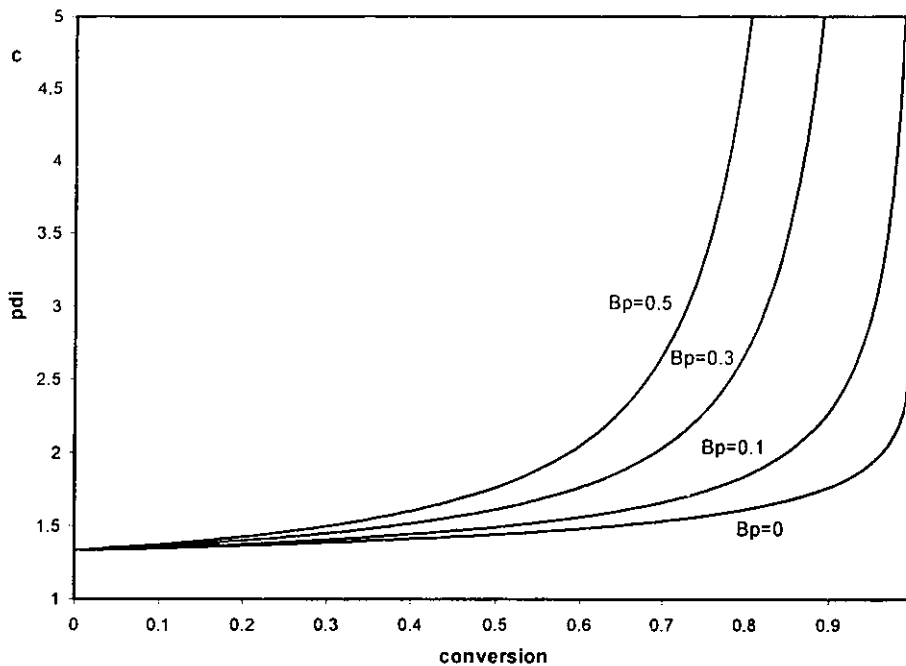


Figura 4 (c)

Figura 4. Efecto difusional de la propagación sobre (a) conversión, (b) \bar{R}_n y (c) pdi. $k_{tr}=k_{tc}=k_{td}=0$. $\theta=1$, $\Psi=1,000$, $k_t=1$, $k_b=100$, $k_r=1$, $k_p=1,000$, $crd=0$, $\beta_i=\beta_{tr}=\beta_b=\beta_r=0$, y $\beta_p=0, 0.1, 0.3, 0.5$.

En la Figura 4, se observa que al aumentar la magnitud de β_p , se reduce la conversión, baja el peso molecular, y aumenta la polidispersidad. Entre más depende la propagación de la difusión, el sistema reduce en mayor medida su carácter viviente.

A continuación, se estudiará el efecto difusional sobre las reacciones de intercambio, k_f y k_b . Para esto se asume por el momento que β_f y β_b son iguales, ya que dichas reacciones son similares en cuanto al tipo de moléculas que participan en ellas: una molécula grande (polímero durmiente o un radical polimérico), y una molécula pequeña (catalizador o catalizador oxidado). Se ignora la dependencia difusional de la propagación, es decir, $\beta_p = 0$, así como las reacciones de terminación y transferencia.

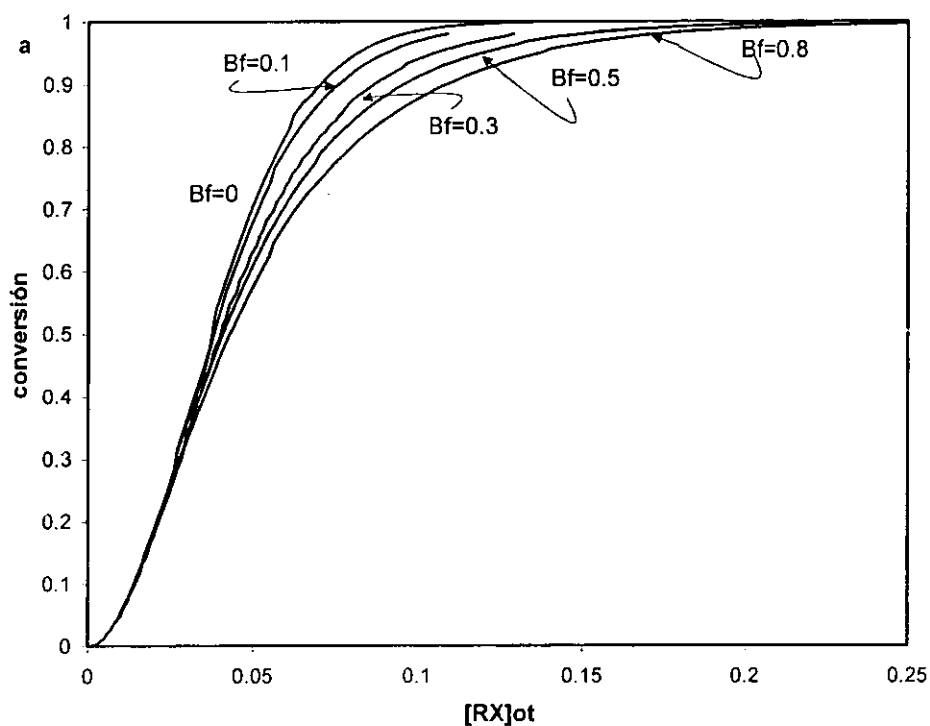


Figura 5 (a)

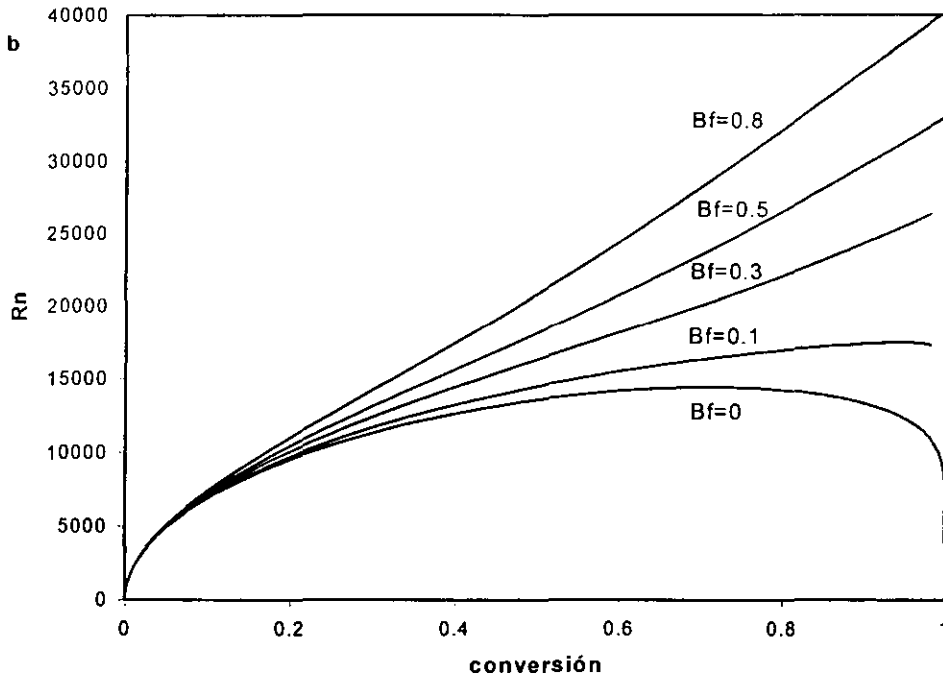


Figura 5 (b)

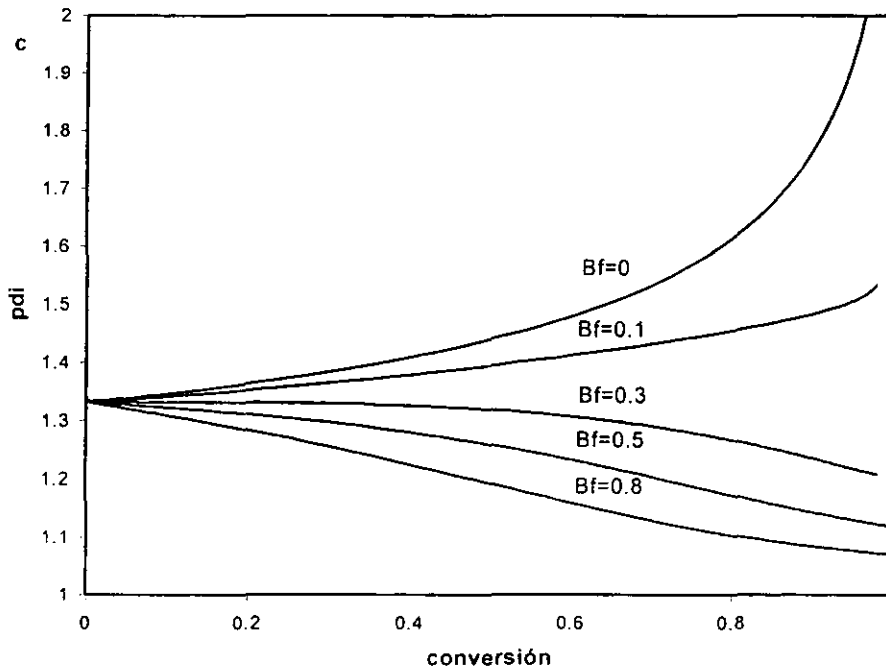


Figura 5 (c)

Figura 5. Efecto difusional en las reacciones de intercambio. $k_r=k_t=k_d=0$, $\theta=1$, $\Psi=1000$, $k_f=1$, $k_b=100$, $k_p=1,000$. $crd=0$, $\beta_r=\beta_{tr}=\beta_p=0$; $\beta_b=\beta_f=0, 0.1, 0.3, 0.5$ y 0.8 .

El sistema viviente se ve favorecido por el aumento simultaneo de la dependencia difusional en k_f y k_b .^{*} Ahora, se incluye el efecto difusional de la reacción de propagación, de la Figura 4 se toma el valor de $\beta_p = 0.5$, y observamos la variación de $\beta_b = \beta_f$. Las simulaciones nos dan los perfiles de (a) concentración, (b) \bar{R}_n y (c) pdi que se aprecian en la Figura 6. Se varió el valor de $\beta_b = \beta_f = 0, 0.3, 0.5$ y 0.8 , y todos los otros parámetros permanecen igual.

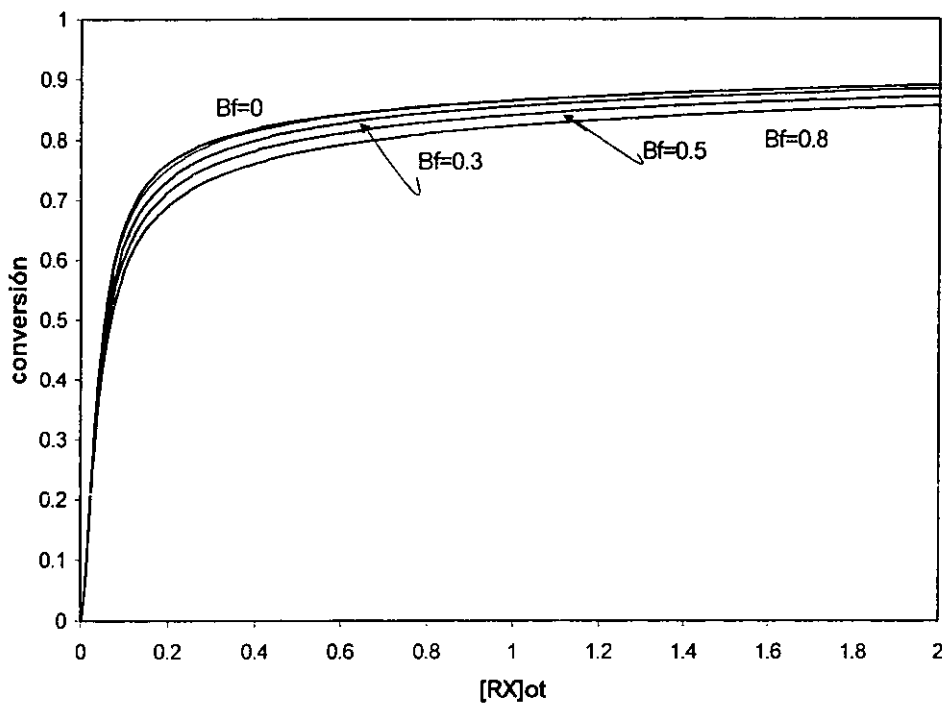


Figura 6 (a)

^{*} En el apartado cuatro, se hace un análisis sobre esta situación; en base a la concentración de radicales poliméricos y cadenas durmientes.

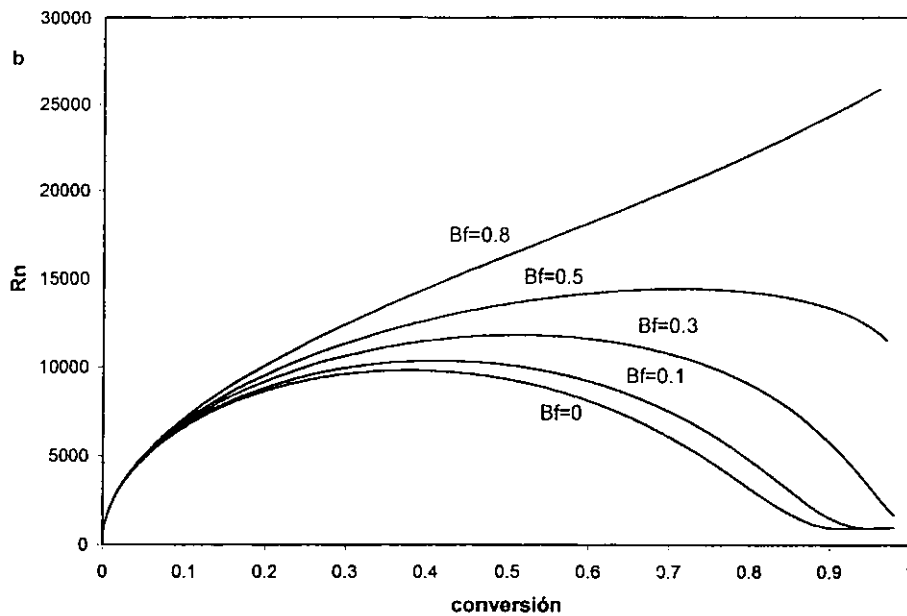


Figura 6 (b)

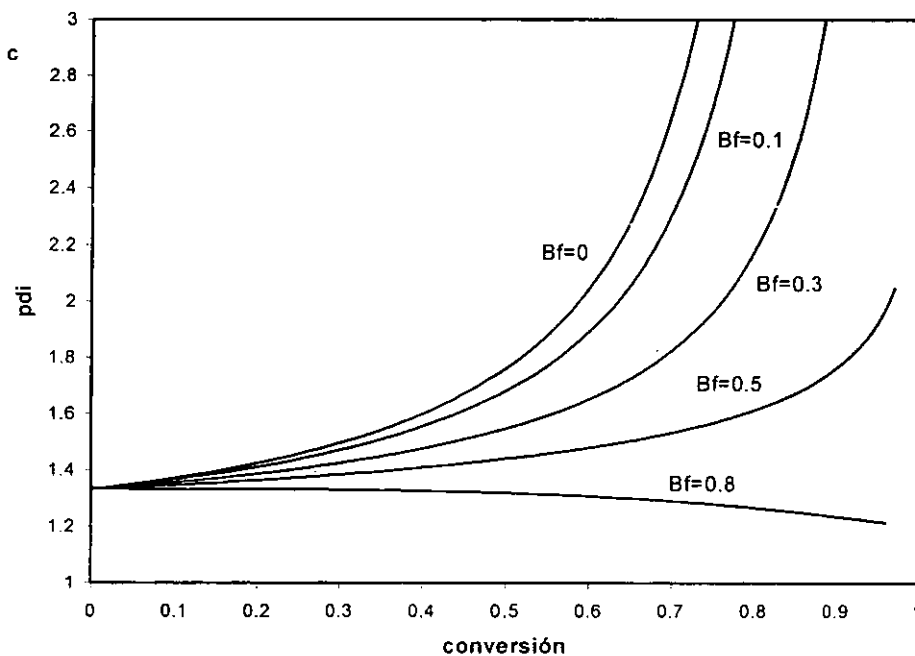


Figura 6 (c)

Figura 6. Efecto difusional en las reacciones de intercambio, considerando efecto difusional en la propagación, $\beta_p=0.5$, $k_{tr}=k_t=k_{td}=0$, $\theta=1$, $\Psi=1,000$, $k_f=1$, $k_b=100$, $k_p=1,000$. $crd=0$, $\beta_i=\beta_{tr}=0$; $\beta_b=\beta_t=0, 0.1, 0.3, 0.5$ y 0.8 .

De acuerdo a la Figura 6 la dependencia difusional de la propagación, no afecta sensiblemente la tendencia que observa el sistema con respecto a la Figura 5. El consumo de monómero disminuye notablemente (Figura 6 (a)), el comportamiento de \bar{R}_n no cambia, pero la magnitud de los pesos moleculares obtenidos disminuye (Figura 6(b)), la pdi tiende a uno sólo conforme el valor de β_f aumenta, hasta un valor de 0.8.

A continuación, en la Figura 7, se analizará el efecto de la dependencia difusional de la terminación (efecto de auto aceleración), en ATRP. Se comparan dos casos límite: el primero tomando como referencia que no hay tal dependencia, es decir, $\beta_t = 0$, y el segundo, cuando existe esa dependencia, es decir, $\beta_t=1.5$. Por lo pronto, se ignoran los efectos difusionales de las otras reacciones, es decir, $\beta_p=\beta_{tr}=\beta_b=\beta_f=0$.

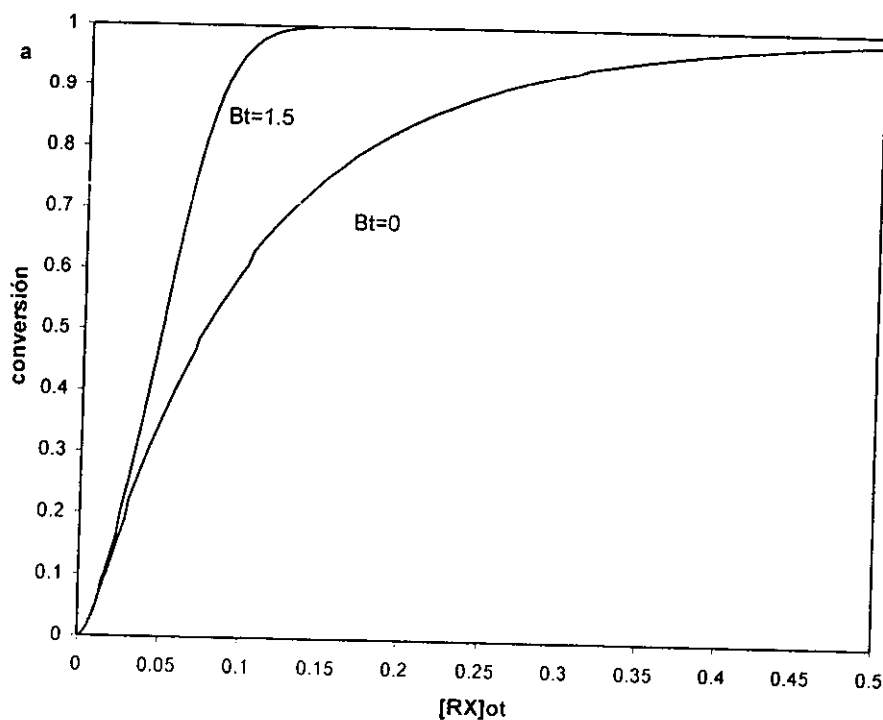


Figura 7 (a)

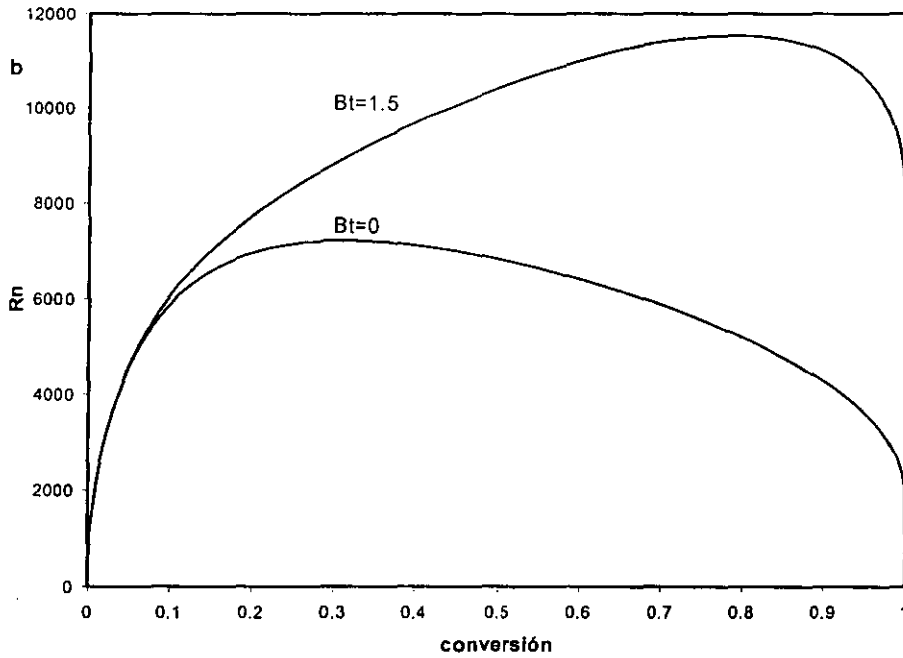


Figura 7 (b)

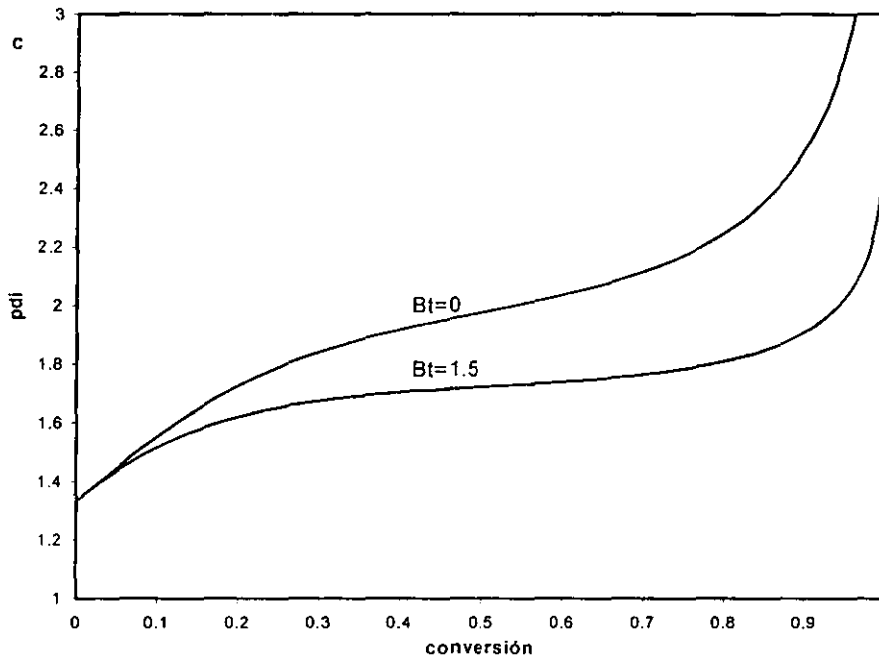


Figura 7 (c)

Figura 7. Efecto difusional en la reacción de terminación, $\beta_r=0$ y 1.5, $\beta_p=\beta_{tr}=\beta_b=\beta_f=0$, $crd=0$. $\Psi=1,000$, $\theta=1$, $k_f=k_b=1$, $k_p=1,000$, $k_{td}=10,000$, $k_{tr}=k_{tc}=0$.

En polimerización por radicales libres, las reacciones que “rompen” con el crecimiento de las cadenas son terminación y transferencia, ésta última no se considera en estas simulaciones, $k_{tr} = 0$, por lo que el efecto de auto-aceleración, $\beta_t = 1.5$, reduce dicho “rompimiento” en el crecimiento de las cadenas; entonces, en ausencia de la reacción de transferencia a una molécula pequeña, el efecto de auto-aceleración, provoca que la rapidez de consumo de monómero aumente, que la pdi sea menor y que el máximo en \bar{R}_n se obtenga en el final de la reacción. Si no hay efecto difusional en las otras reacciones, las simulaciones muestran que el efecto de auto-aceleración mejora el carácter viviente del sistema, en cuanto a polidispersidad se refiere, ya que el perfil de \bar{R}_n no es lineal, aunque se reduce la “no linealidad”

Ahora, tomando en cuenta el efecto difusional en las reacciones de terminación, $\beta_t = 1.5$, se observará cómo se comporta el sistema cuando varía la dependencia difusional en la reacción de propagación, mediante la variación del parámetro de volumen libre β_p .

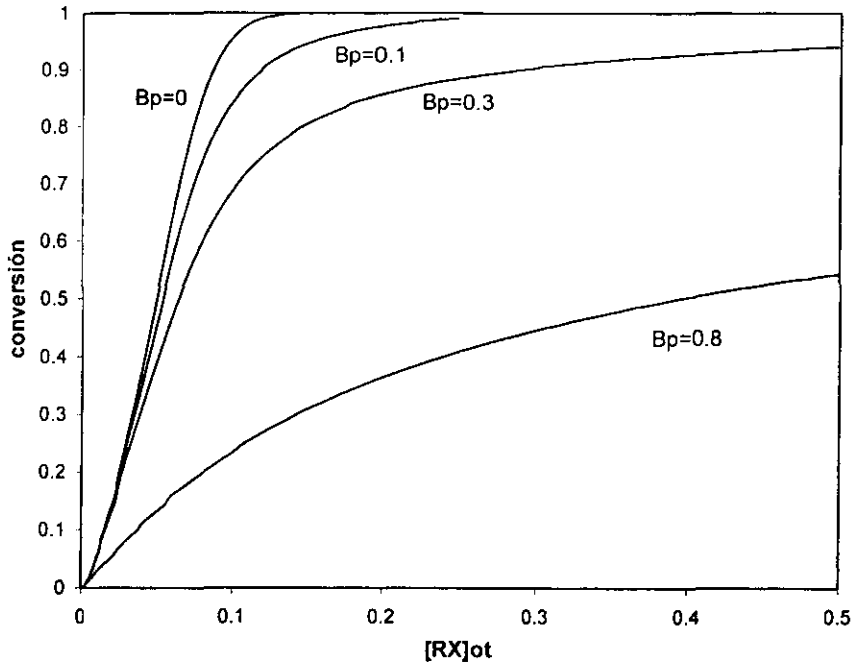


Figura 8 (a)

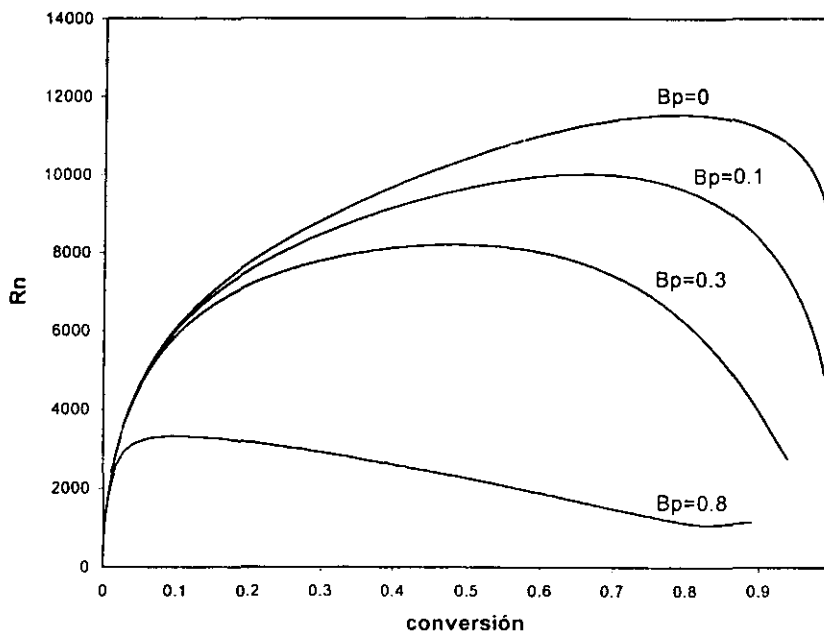


Figura 8 (b)

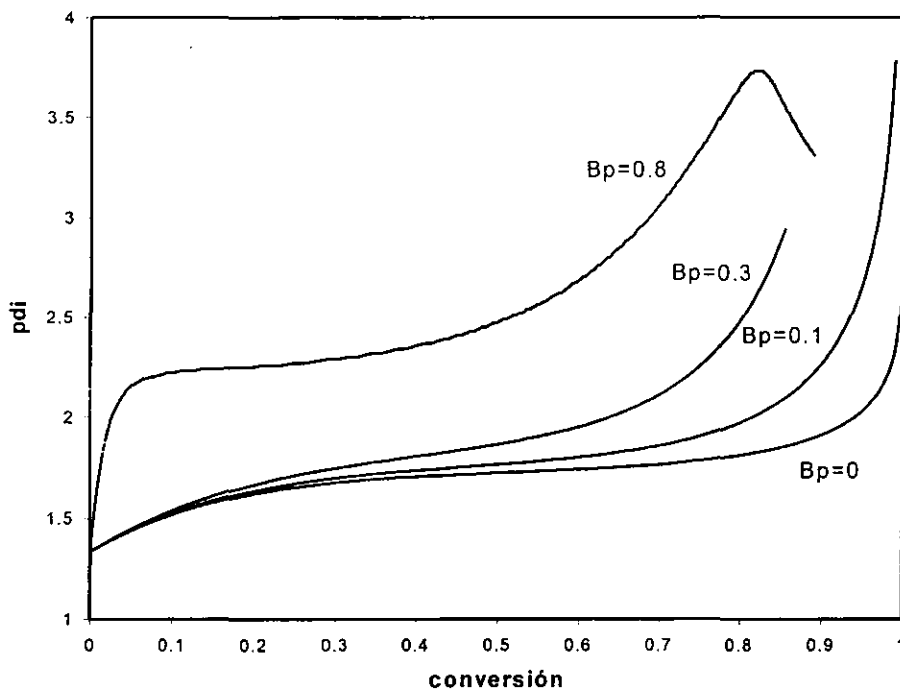


Figura 8 (c)

Figura 8. Efecto difusional en la propagación, $\beta_p = 0, 0.1, 0.3, 0.8$, y efecto de auto-aceleración, $\beta_i=1.5$. $\theta=1$, $\Psi=1,000$, $\text{crd}=0$, $k_{tr}=k_{tc}=0$, $\beta_{tr}=0$, y $k_r=1$, $k_b=1$, $k_p=1,000$, $k_{td}=10,000$, $\beta_{tr}=\beta_b=\beta_r=0$.

Cuando la propagación depende de la difusión, la tendencia es que conforme aumenta β_p , el sistema se vuelve “menos” viviente, a pesar de que, como lo indica la Figura 7, en ATRP el efecto de auto-aceleración ocasiona que la p di disminuya respecto al caso sin restricciones difusionales.

La Figura 9 muestra, de manera conjunta, los efectos difusionales de la reacción de terminación y de las reacciones de intercambio en (a) conversión, (b) \bar{R}_n , y (c) p di; las condiciones son las siguientes

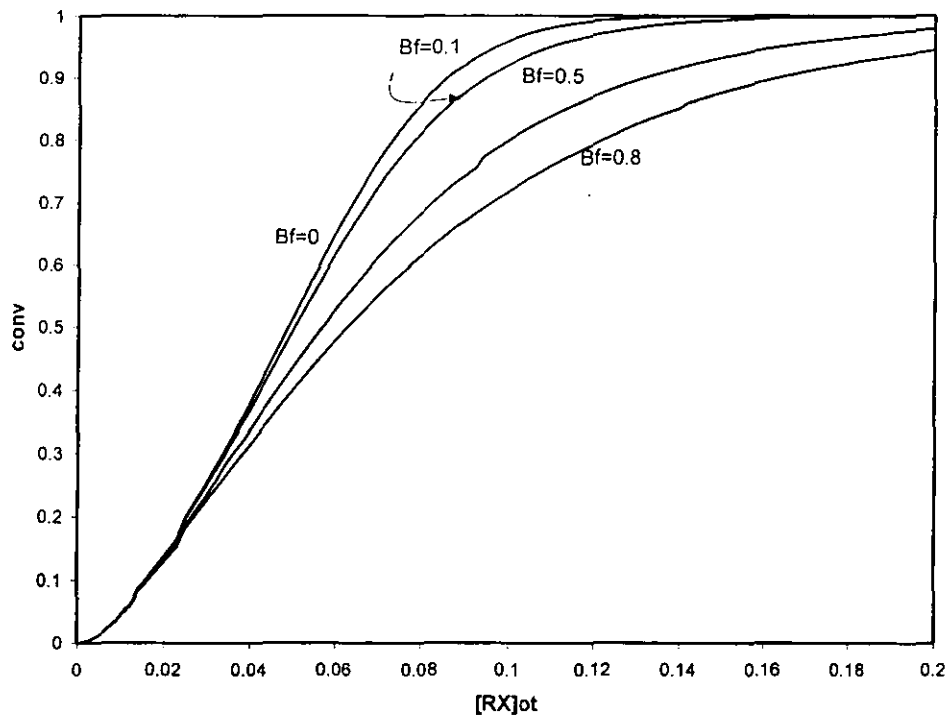


Figura 9 (a)

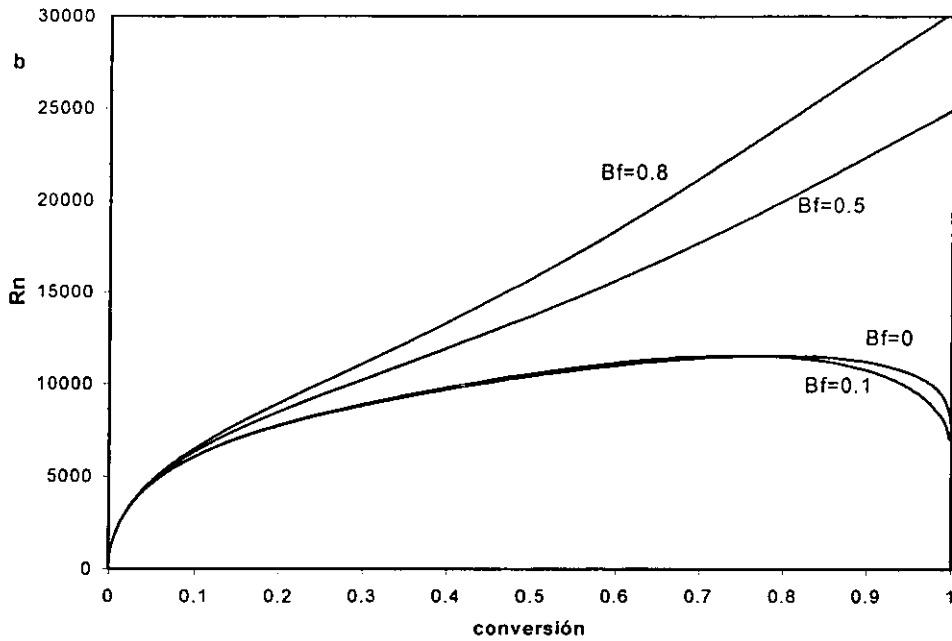


Figura 9 (b)

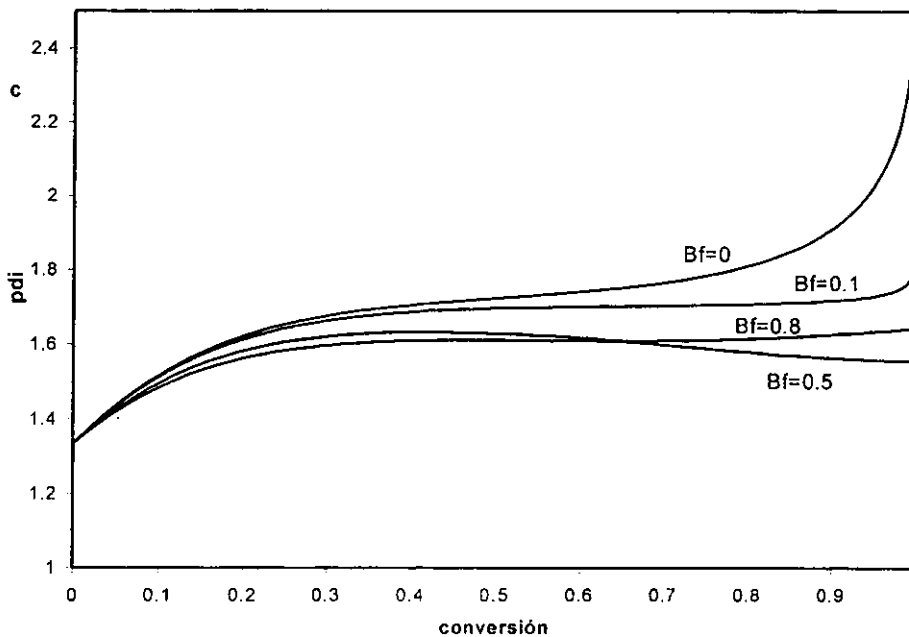


Figura 9 (c)

Figura 9. Efecto difusional en las reacciones de intercambio, $\beta_b = \beta_r = 0, 0.1, 0.5, 0.8$, y efecto de auto-aceleración, $\beta_i = 1.5$. $\theta = 1$, $\Psi = 1,000$, $k_r = 1$, $k_b = 1$, $k_p = 1,000$, $k_{id} = 10,000$, $k_{ir} = k_{ic} = 0$, $crd = 0$, $\beta_{ir} = \beta_p = 0$.

La dependencia difusional en las reacciones de intercambio (cuando $\beta_b = \beta_t$) de nueva cuenta favorecen el carácter viviente del sistema, es decir, la polidispersiad en la Figura 9 (c) tiende a valores menores.

El siguiente grupo de simulaciones pertenece a los casos en los que se considera la reacción de terminación, pero no el efecto de auto-aceleración, por lo que $\beta_t = 0$. La Figura 10 muestra primero la dependencia difusional para la reacción de propagación.

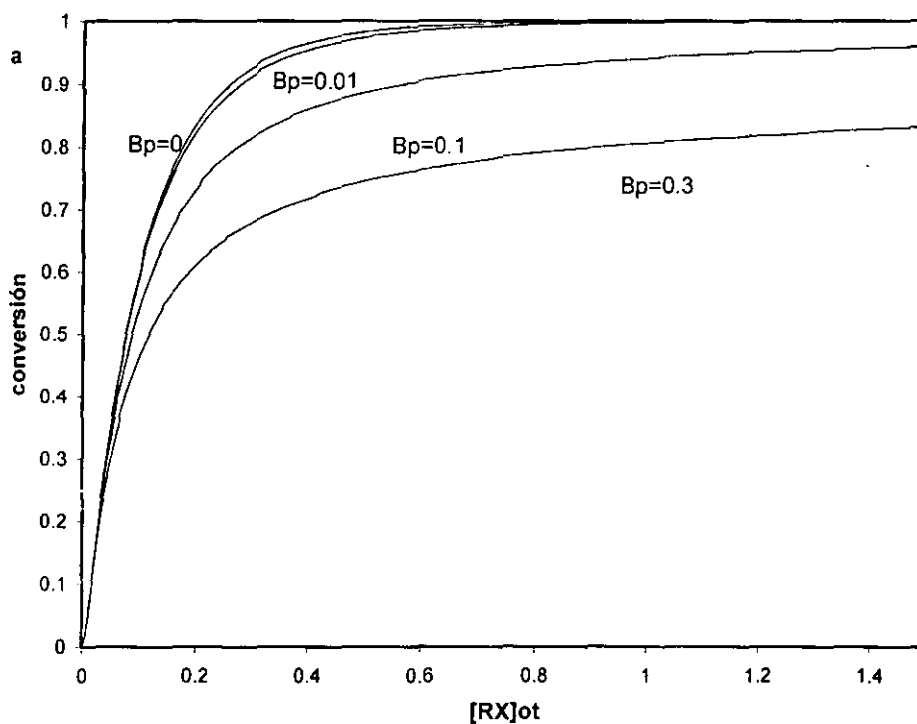


Figura 10 (a)

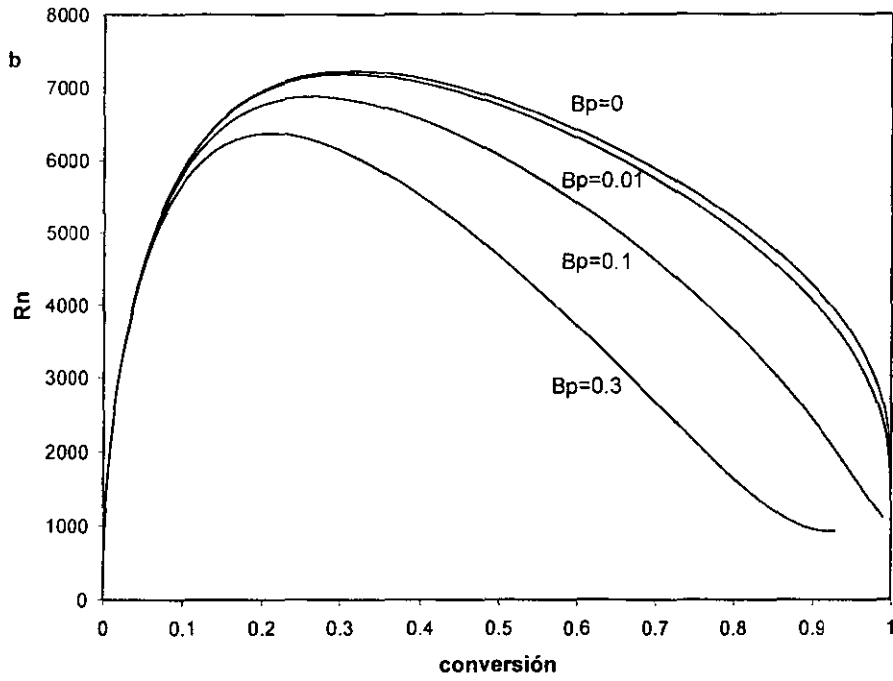


Figura 10 (b)

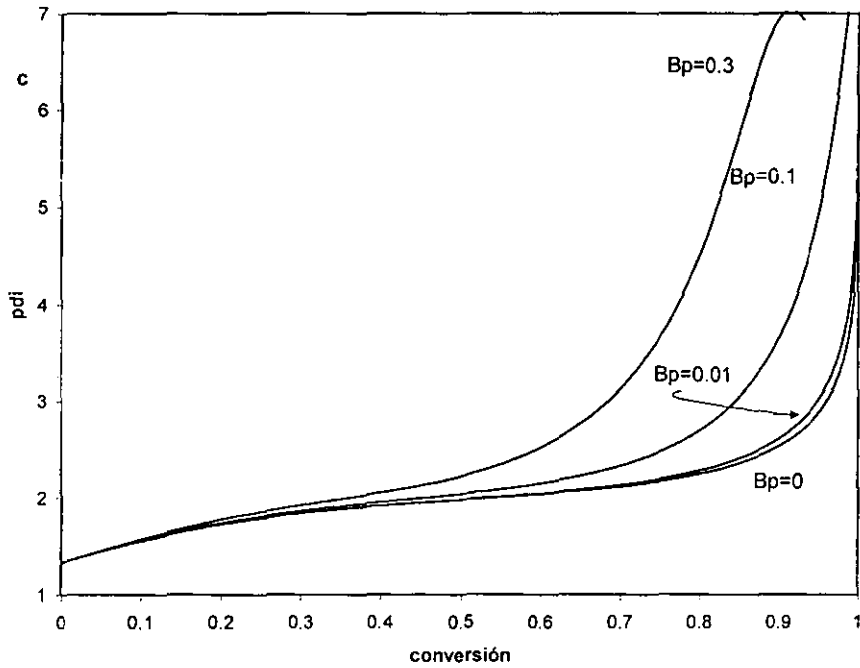


Figura 10 (c)

Figura 10. Efecto difusional en la propagación, $\beta_p = 0, 0.01, 0.1, 0.3$, sin efecto de auto-aceleración, $\beta_t=0$. $k_r=1$, $k_b=1$, $k_p=1,000$, $k_{td}=10,000$, $crd=0$, $k_{tr}=k_{tc}=0$, $crd=0$, $\beta_t=\beta_{tr}=0$, $\theta=1$ y $\Psi=1000$.

Aunque el comportamiento del sistema en la Figura 10 es similar al de la Figura 4, los perfiles de la Figura 10 incluyen la terminación por lo que \bar{R}_n es menor con respecto a la Figura 4.

La Figura 11 muestra el efecto de la dependencia difusional de las reacciones de intercambio entre cadenas activas y durmientes, $\beta_b = \beta_f = 0, 0.1, 0.5, 0.6$, en ausencia del efecto de auto-aceleración

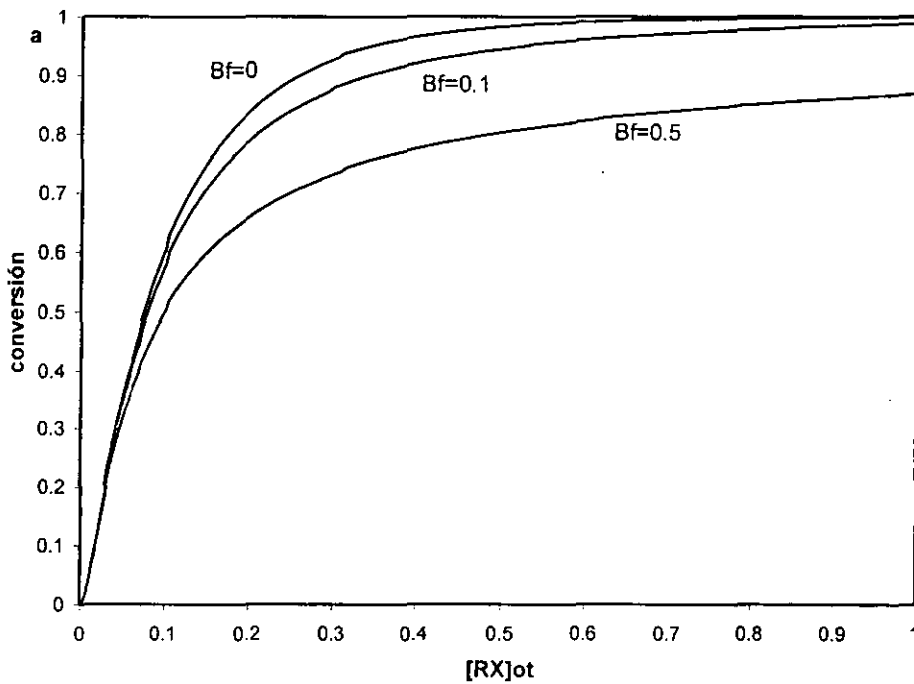


Figura 11 (a)

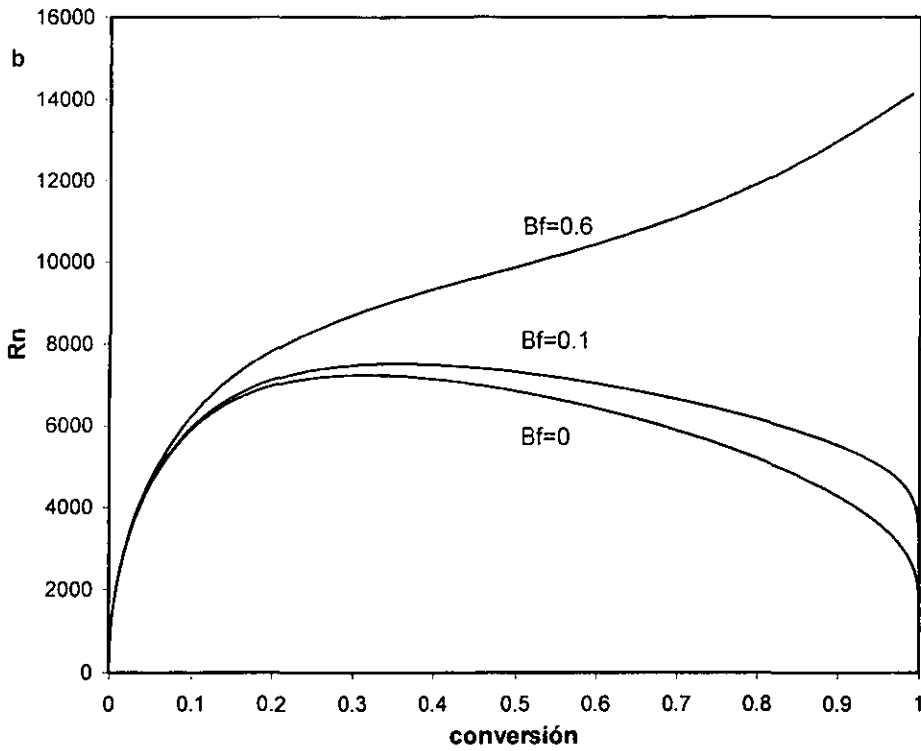


Figura 11 (b)

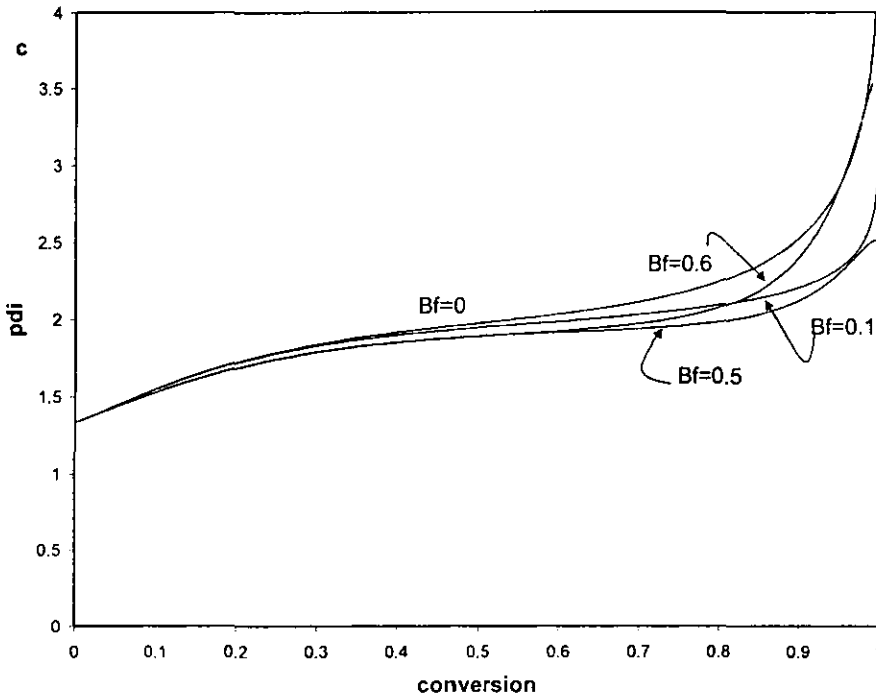


Figura 11 (c)

Figura 11. Efecto difusional en las reacciones de intercambio, $\beta_b = \beta_r = 0, 0.1, 0.5, 0.6$, sin efecto de auto-aceleración, $\beta_i = 0$, $k_f = k_b = 1$, $k_p = 1,000$, $k_{td} = 10,000$, $k_{tc} = k_{tr} = 0$, $crd = 0$, $\beta_{tr} = \beta_p = 0$, $\Psi = 1,000$ y $\theta = 1$.

Ahora se considerará la presencia del efecto difusional simultaneo en las reacciones de propagación, terminación por dismutación, y las de intercambio entre especies durmientes y activas. Los valores de los parámetros de volumen libre para la reacción de terminación y propagación se tomaron usando como criterio el tipo de moléculas que intervienen en la reacción; por tal motivo, para la reacción entre dos moléculas de gran tamaño, terminación, el valor de β_t se le asignó un valor de 1.5, para las reacciones entre una molécula grande y una pequeña, tales como propagación, activación de la cadena durmiente y desactivación del radical polimérico, β_p , β_f , β_b , respectivamente se les asignará un valor de 0.5. Tales valores se escogieron sólo para un análisis cualitativo del sistema.

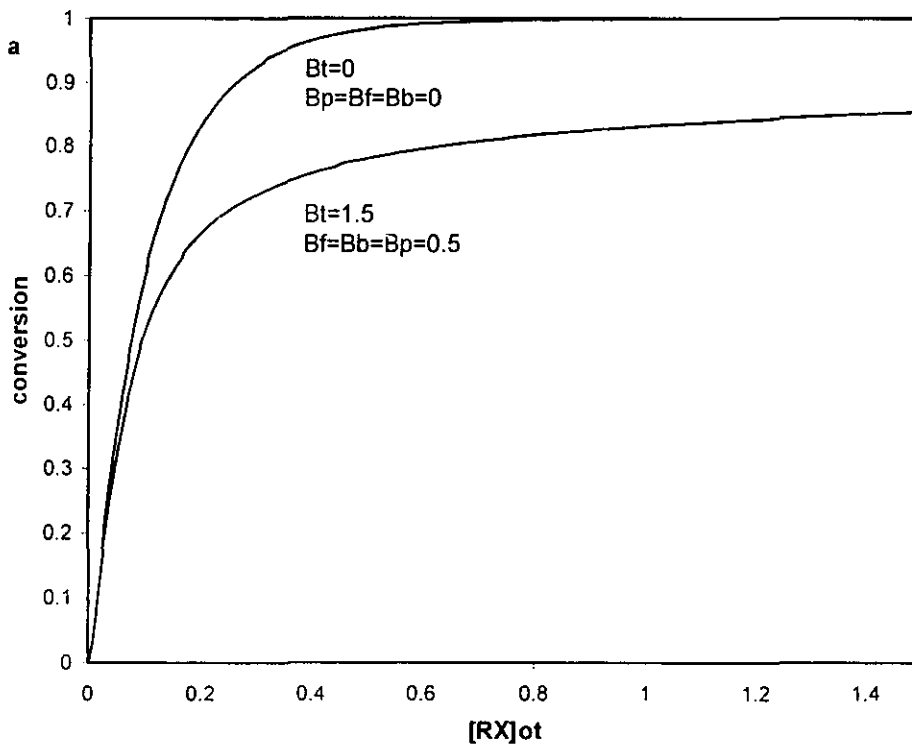


Figura 12 (a)

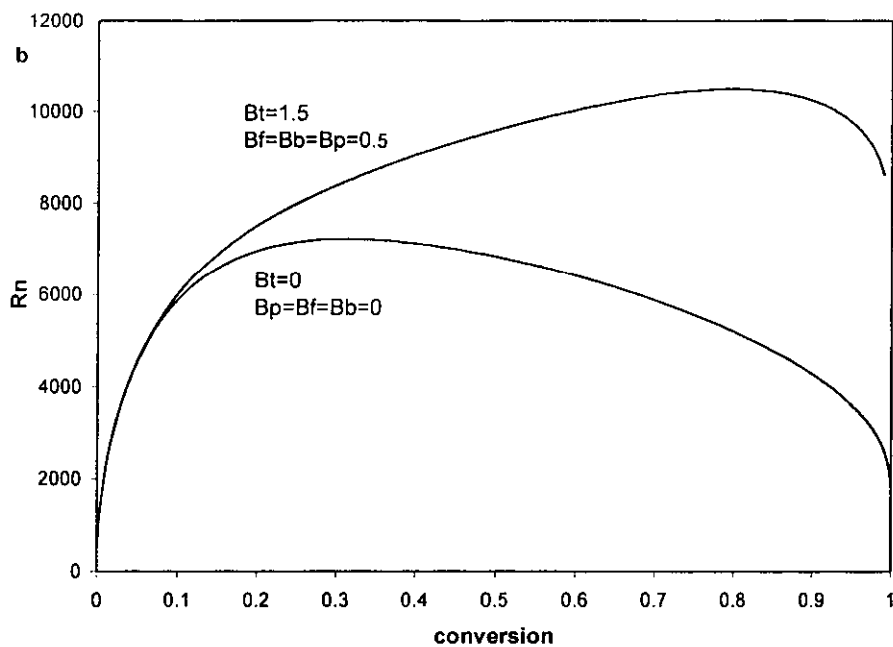


Figura 12 (b)

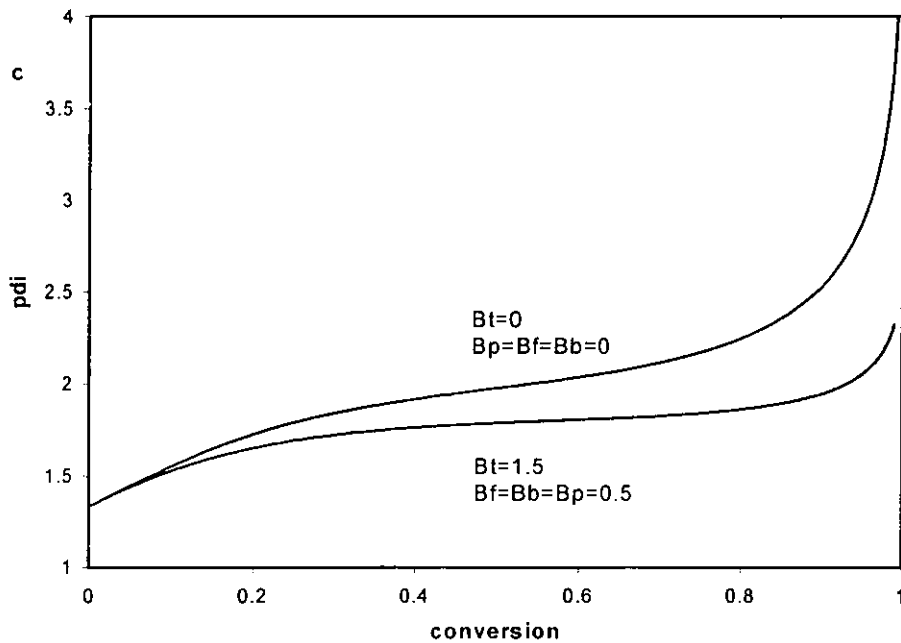


Figura 12 (c)

Figura 12. Comparación entre dos sistemas ATRP; uno con efectos difusionales combinados y otro sin efectos difusionales

De acuerdo a los resultados anteriores el efecto global del efecto de auto-aceleración de la reacción de terminación y de los respectivos efectos difusionales en las reacciones de intercambio, es disminuir la polidispersidad; sin embargo, el catalizador acomplejado puede no reaccionar con la misma facilidad a medida que la reacción avanza, debido a las restricciones difusionales que pudieran surgir (efectos estéricos, por ejemplo) y es posible que la reacción de desactivación del radical polimérico sea desfavorecida.²⁷ Por esta razón se decidió que ahora β_b y β_f no tengan el mismo valor.

Para una polimerización ATRP de estireno a, $110\text{ }^{\circ}\text{C}$,⁶ se utilizaron los datos obtenidos en la sección 4.2.2. y que están tabulados en la Tabla 1. La dependencia difusional de la reacción para la desactivación del radical polimérico se analizará con los siguientes parámetros de volumen libre: $\beta_b = 0, 0.1, 0.5, 0.85$. y $\beta_f = 0.81$

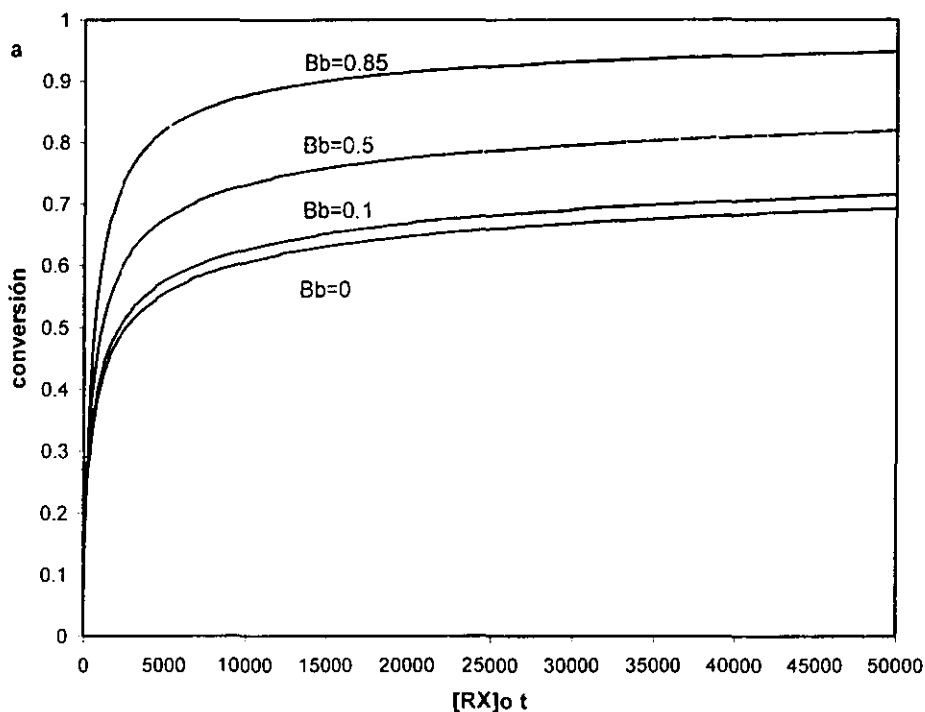


Figura 13 (a)

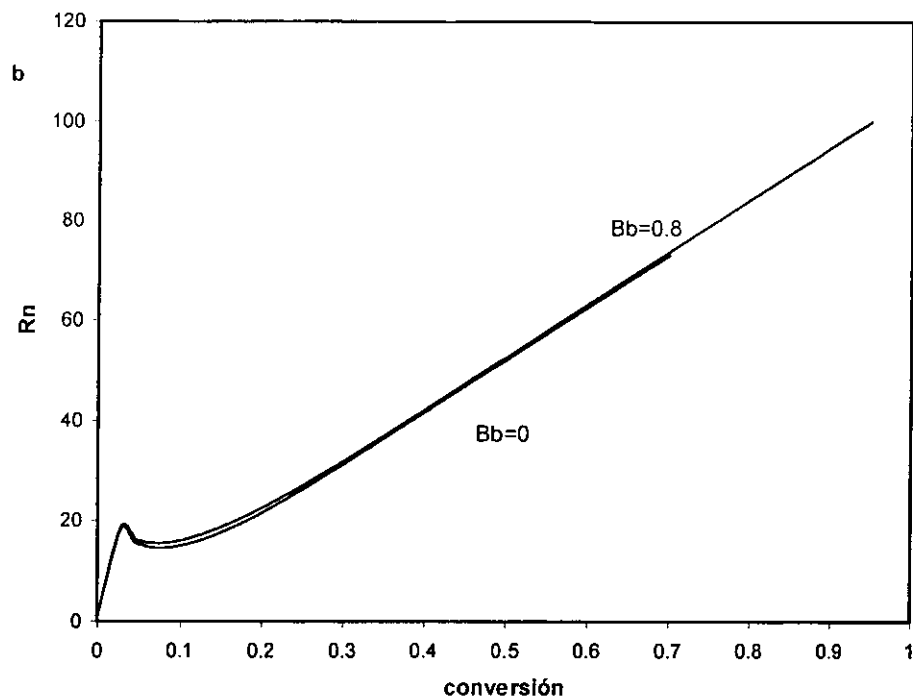


Figura 13 (b)

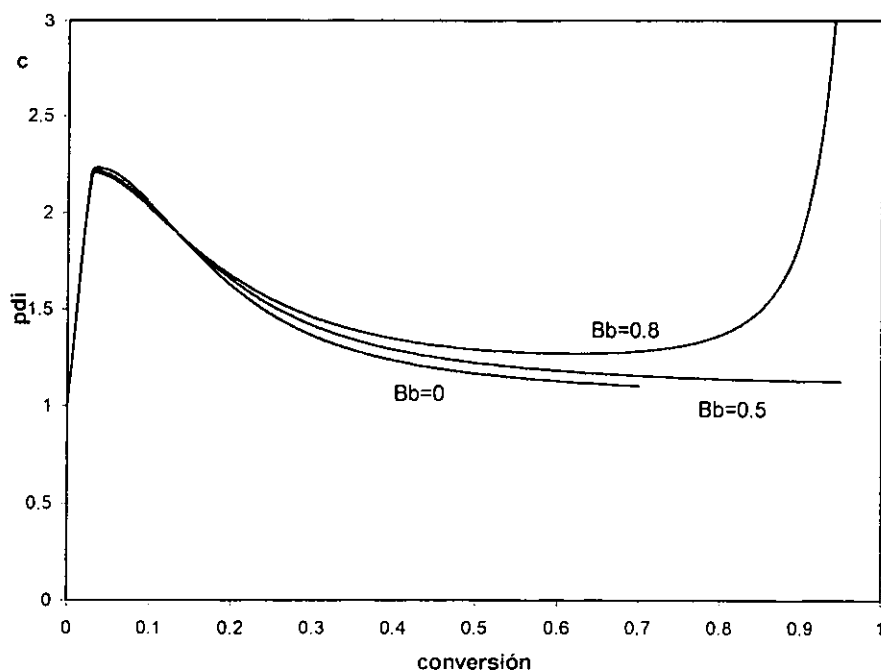


Figura 13 (c)

Figura 13. Simulación de un sistema ATRP para estireno.⁶ 110°C , $[M]_0=8.7\text{ M}$, $\theta=1$, $\Psi=100$, $k_p=1,600$, $k_{tc}=3.13 \times 10^8$, $k_t=0.42$, $k_b=1.1 \times 10^7$, $k_{tr}=0.22$, $k_{td}=4.96 \times 10^{-11}$. $\beta_t=1.71$, $\beta_p=0.304$, $\beta_{tr}=0.5$, $\beta_t=0.81$, $\beta_b=0, 0.1, 0.5, 0.85$.

La Figura 13 muestra que mientras mayor sea la magnitud de β_b , la polidispersidad crece, aunque \bar{R}_n muestre un comportamiento lineal. En la Figura 14 se puede apreciar el efecto difusional de la reacción de desactivación de las cadenas durmientes, ahora, con los mismos datos y el mismo sistema de la figura anterior, se le asignan diferentes valores al parámetro difusional de la reacción de activación, $\beta_f = 0, 0.1, 0.5, 0.8$, y se escoge que $\beta_b = 0.8485$.

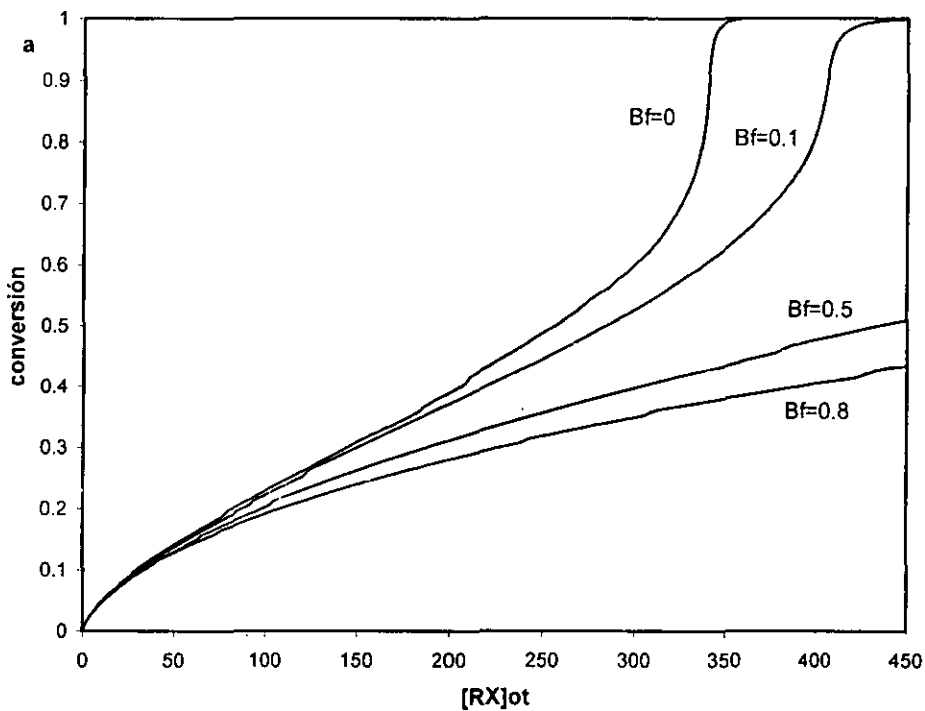


Figura 14 (a)

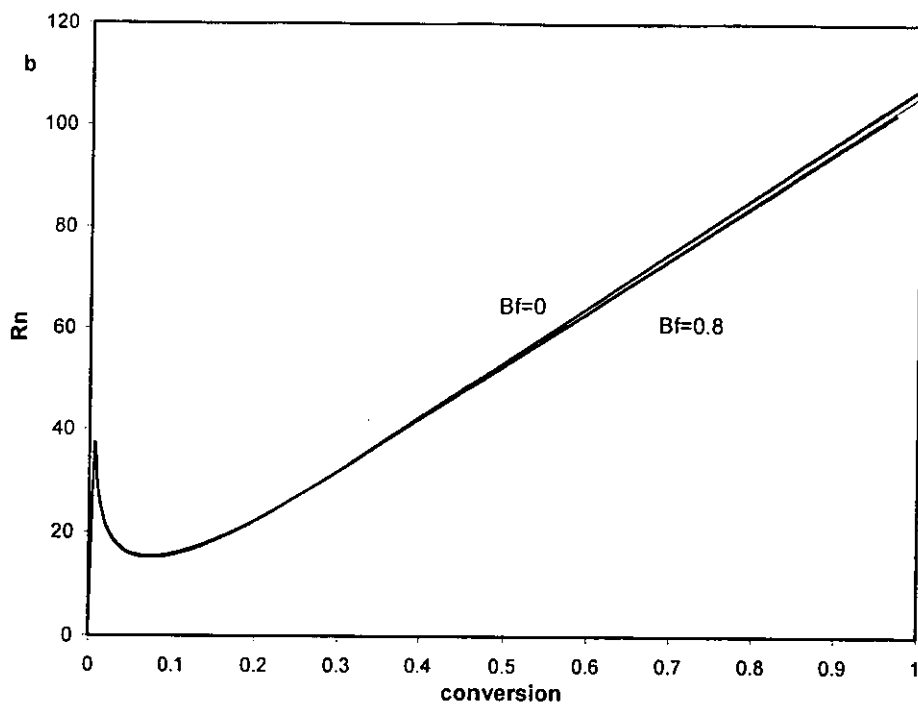


Figura 14 (b)

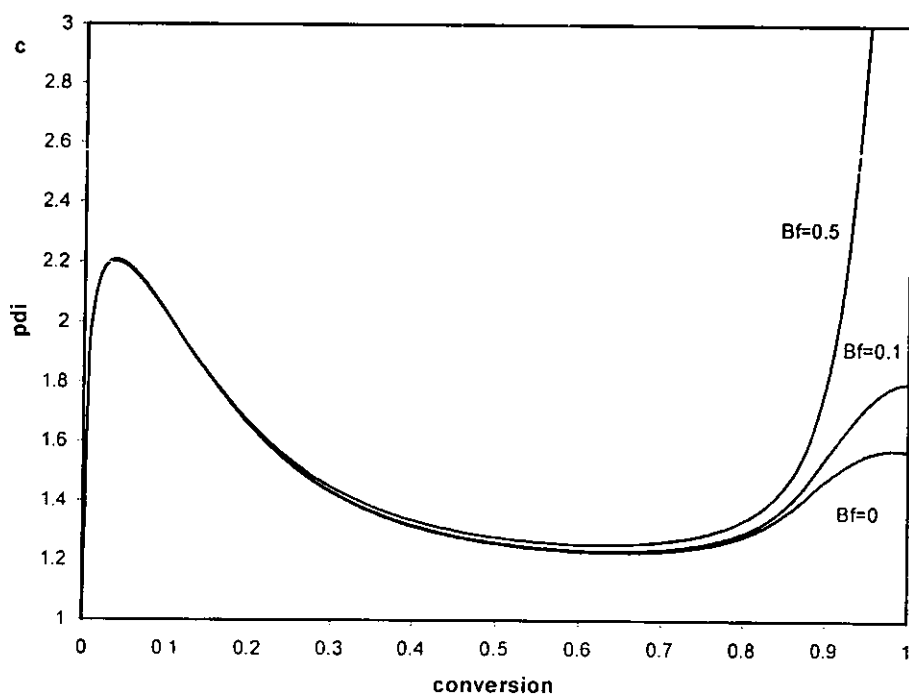


Figura 14 (c)

Figura 14. Simulación de un sistema ATRP para estireno.⁶ 110°C , $[\text{M}]_0=8.7\text{ M}$, $\theta=1$, $\Psi=100$, $k_p=1,609$, $k_{tc}=3.13 \times 10^8$, $k_t=0.42$, $k_b=1.1 \times 10^5$, $k_{tr}=0.22$, $k_{td}=4.96 \times 10^{-11}$. $\beta_b=0.8485$, $\beta_r=1.71$, $\beta_p=0.304$, $\beta_{tr}=0.5$, $\beta_r=0, 0.1, 0.5, 0.8$.

El efecto difusional en las reacciones de activación de las cadenas durmientes y desactivación de los radicales poliméricos, son similares para la polidispersidad, sin embargo, las curvas tienen la misma tendencia en la mayor parte de la reacción. \bar{R}_n tiene un comportamiento lineal en ambos casos (Figuras 13 (b) y 14 (b)), el aumento en la dependencia difusional de la reacción de activación (aumento de β_f) “desacelera” la reacción según lo indica la Figura 14 (a). Si las cadenas poliméricas están impedidas difusionalmente para reaccionar con el catalizador, el cual también puede tener poca “movilidad en el medio” debido a que se encuentra acomplejado, las cadenas durmientes permanecerán por más tiempo en este estado, lo cual impide que éstas se activen y propaguen, retardándose la reacción. Cuando se estudia el efecto difusional en la reacción de desactivación de radicales poliméricos (variación de β_b), el comportamiento es precisamente contrario, ya que en este caso, son los radicales poliméricos los que no podrán reaccionar con facilidad con el catalizador oxidado para convertirse en una cadena durmiente, logrando que sólo compita con las reacciones de terminación y propagación. En vista de que la reacción de terminación depende en mayor medida de la difusión, $\beta_t = 1.71$, $\beta_p = 0.304$, la reacción se “acelera” al aumentar β_b .

4.2 Validación del modelo con datos experimentales y ajuste de parámetros.

Los datos experimentales que se utilizaron para validar el modelo, fueron sistemas de polimerización radicalica controlada tipo ATRP para estireno, en masa y solución⁶, acrilato de metilo en masa⁷, y metacrilato de metilo en solución.⁸

Para los tres casos, se presenta en una gráfica semi logarítmica el cambio de las constantes efectivas con la conversión de monómero, para poder observar los efectos difusionales en el sistema; además se presenta en forma conjunta, el cambio de la concentración de radicales poliméricos con la conversión.

4.2.1 ATRP para estireno. En todos los casos, es muy importante tener los valores correctos de las constantes cinéticas al inicio de la reacción y a la temperatura del sistema, es decir k_p^0 , k_{tc}^0 , k_{td}^0 , k_b^0 , k_f^0 y k_{tr}^0 . Para el caso de estireno se cuenta con expresiones de Arrhenius o constantes de equilibrio (para k_b y k_f), medidas experimentalmente, que nos permiten calcular estas constantes. Las condiciones del sistema, los valores de las constantes cinéticas, y los parámetros de volumen libre se resumen en la Tabla 1.

Como se ve en la Tabla 1, al valor de β_{tr} se la asignó un valor arbitrario, pero de magnitud razonable. No se tomó en cuenta para el ajuste de parámetros ya que en estireno la reacción de transferencia a moléculas pequeñas no es significativa. La estimación de los otros parámetros se realizó utilizando una subrutina en FORTRAN del método de errores en variables (EVM). Notar que la diferencia entre las magnitudes de β_f y β_b indica que el sistema de estireno no está en el caso ideal de $\beta_f = \beta_b$, donde el carácter viviente del sistema es mayor cuando estos parámetros se incrementan. De acuerdo a esto, el efecto difusional en la reacción de desactivación del radical polimérico es mayor que su homóloga en sentido inverso; las reacciones de terminación son las que más dependen de la difusión. α_m , α_p , y α_s son los coeficientes de expansión térmica para el monómero, polímero y disolvente, respectivamente; T_{gm} , T_{gp} , y T_{gs} son las temperaturas de transición vítrea del monómero, del polímero y del disolvente, respectivamente.

Tabla 1. Parámetros y condiciones iniciales para ATRP en masa de estireno.

Parámetro	Valor	Referencia o comentarios
k_p (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1600	28
k_{tc0} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	3.1304×10^8	29
k_{td0} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	4.9×10^{-11}	9
k_{tr0} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0.22	30
k_{θ} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0.45 (0.42)	31 (32)
k_{b0} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1.1×10^7	31
β_p (adimensional)	0.3824 +/- 0.0368	regresión, EVM
β_t (adimensional)	2.1255 +/- 0.1905	regresión, EVM
β_f (adimensional)	0.4771 +/- 0.0733	regresión, EVM
β_b (adimensional)	0.9727 +/- 0.0953	regresión, EVM
β_{tr} (adimensional)	0.5	Valor arbitrario
crd , L mol ⁻¹	0, (135.0)	(9)
$\alpha_m, \alpha_p, \alpha_s$ (°C ⁻¹)	0.001, 0.00048, 0.007	9
T_{gm}, T_{gp}, T_{gs} (°C)	-88.1, 93.5, -150.0	9
$[M]_0$ (M), Estireno	8.7	6
$[RX]_0$ (M), bromuro de 1-Feniletilo (1-PEBr)	0.087	6
$[C]_0$ (M), CuBr/2(dNbipy) ^a	0.087	6, $[C]_0=[CuBr]_0=[dNbipy]_0/2$
T (°C)	110	6

^adNbipy=4,4'-di-(5-nonil)-2,2'-bipiridina

En la Figura 15(a), se pueden observar los datos experimentales y los resultados del modelo para ATRP de estireno a 110°C. El ajuste de parámetros se hizo con los datos experimentales de la polimerización en masa.

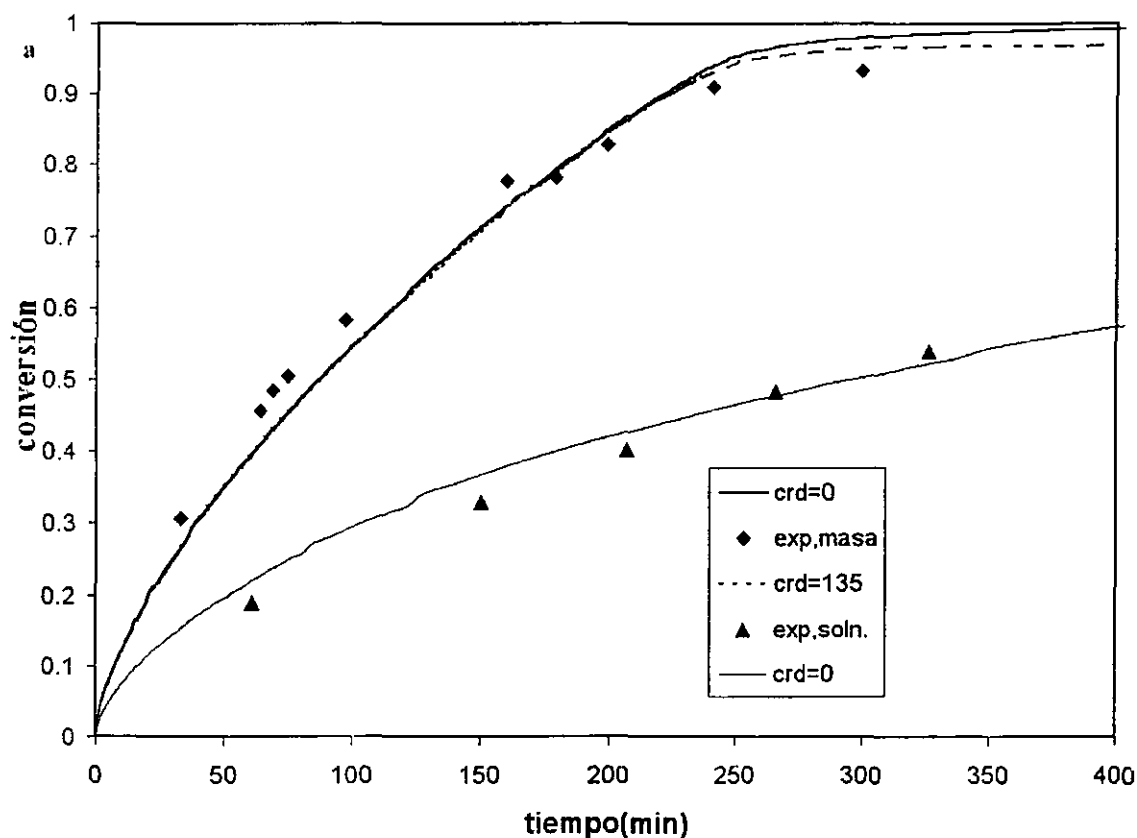


Figura 15 (a). Simulación de la homopolimerización tipo ATRP para estireno, en masa y en solución, de conversión vs. tiempo. Comparación Los parámetros cinéticos y difusionales para ambos casos aparecen en las Tablas 1 y 2, respectivamente.

La línea punteada muestra que cuando se considera el término de terminación difusiva ($crdk_p[M]$) en las constantes efectivas de terminación, k_{tcn} , k_{tcw} , k_{tdn} y k_{tdw} , el modelo reproduce mejor los dos últimos datos experimentales que en el caso en que no se considera dicho término.

Una vez teniendo los parámetros de volumen libre, se procedió a reproducir los datos experimentales para ATRP de estireno en solución. Los triángulos representan los

datos experimentales en solución, mientras que los rombos corresponden a los datos en polimerización en masa; en ellos se puede observar que el último punto presenta un decaimiento más pronunciado con respecto al modelo; se intentó mejorar el perfil calculado utilizando el valor de 135^9 para la constante de terminación residual difusiva, crd , la cual se explica con detalle en el capítulo 3. Este valor mejorará el perfil del modelo pero no se acerca lo suficiente a los datos experimentales.

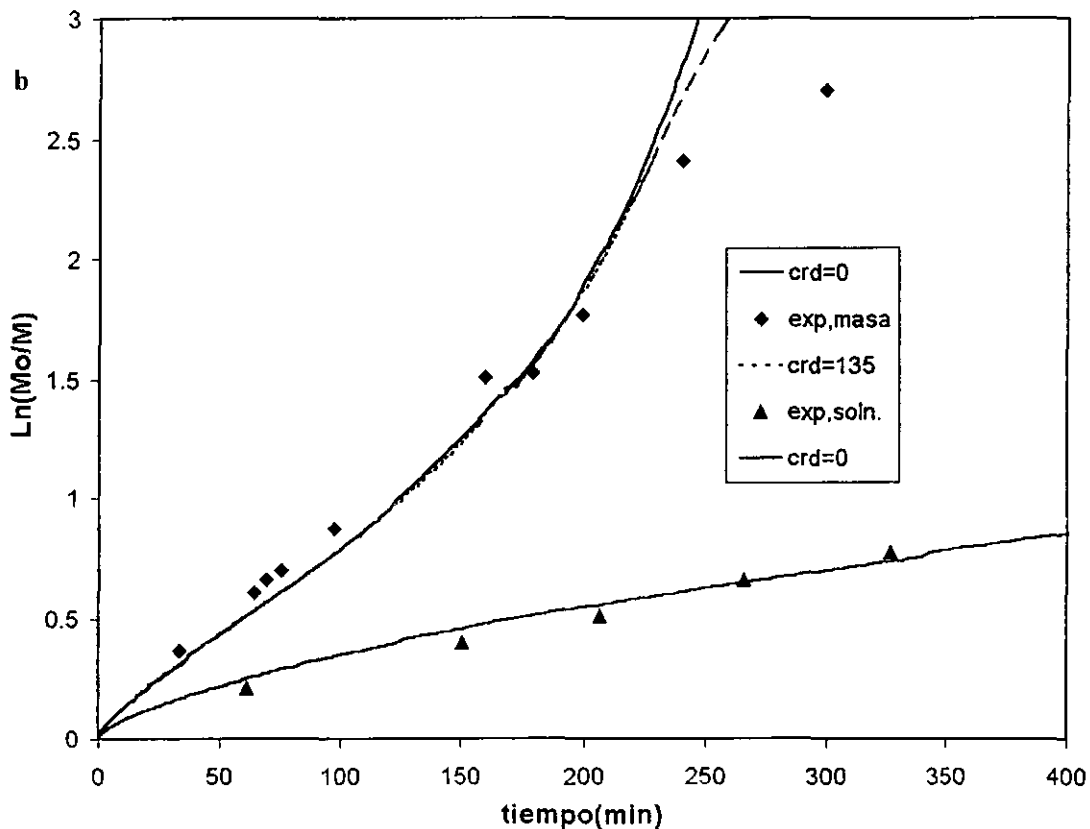


Figura 15 (b). Simulación de la homopolimerización tipo ATRP para estireno, en masa y en solución. Gráfica de $\ln([M]_0/[M])$ vs tiempo. Comparación con datos experimentales. Los parámetros cinéticos y difusionales para ambos casos aparecen en las Tablas 1 y 2, respectivamente.

Los datos presentados en la Figura 15 (b) son los mismos que los de la Figura 15 (a) sólo que ahora el eje de las ordenadas muestra otra forma de expresar el avance de reacción, no como conversión, sino como $\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = \ln\left(\frac{1}{1-x}\right)$ (ver capítulo 2), ya que en la mayoría de la literatura que trata sobre polimerización radicalica controlada, ésta es la manera en que se muestra la rapidez de reacción.

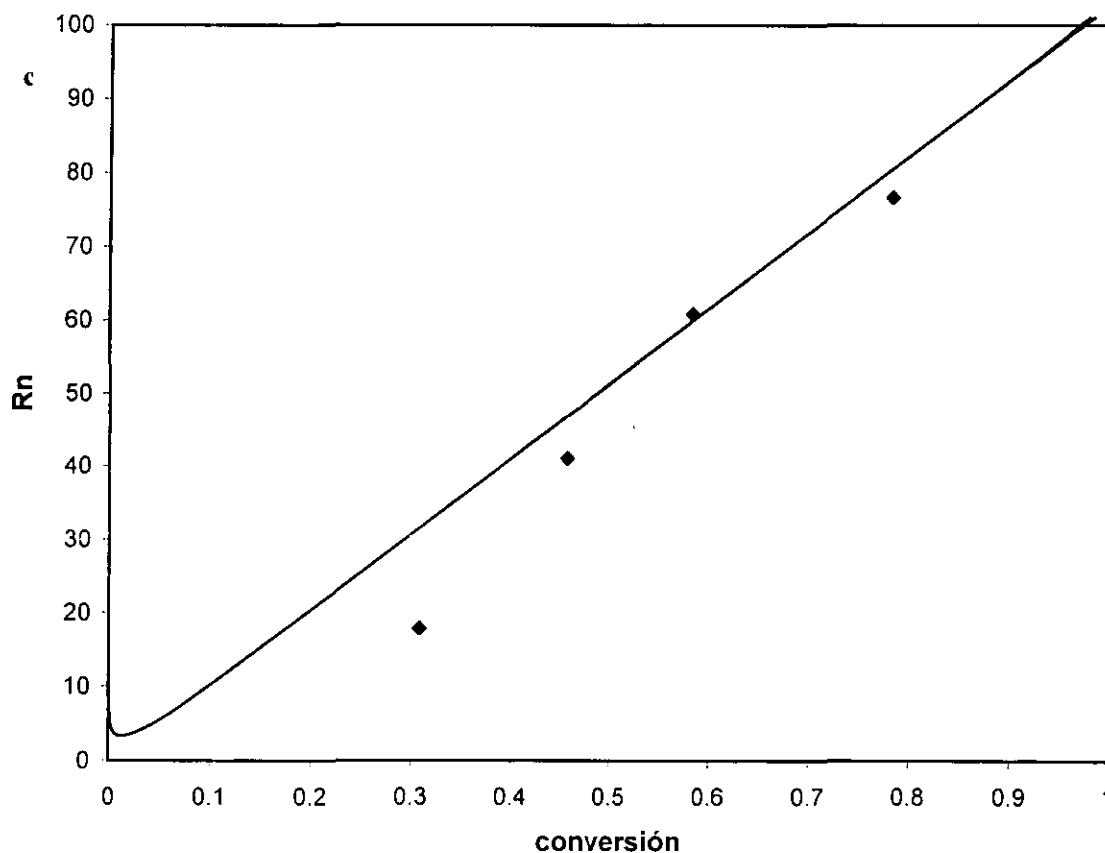


Figura 15 (c). Simulación de la homopolimerización en masa de estireno. R_n vs. conversión. Los parámetros cinéticos y difusionales aparecen en la Tabla 1.

En la Figura 15 (c) se aprecia el comportamiento del tamaño promedio de cadena en número, contra conversión. El primer punto experimental se aleja del modelo, aunque sin tener réplicas es difícil confirmar si el modelo es insuficiente para explicar el

comportamiento experimental. Los valores de polidispersidad contra conversión, tienen un mejor ajuste, como lo indica la Figura 15 (d).

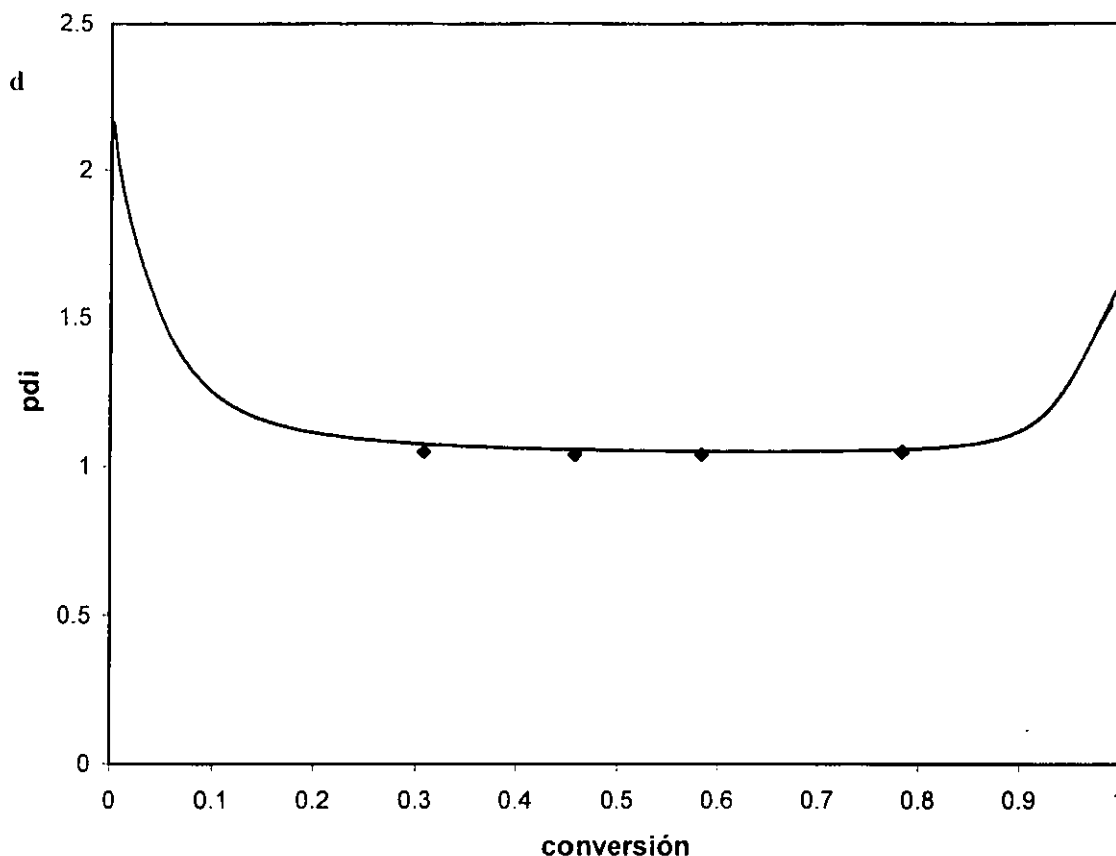


Figura 15 (d). Simulación de la homopolimerización en masa de estireno. pdi vs. conversión. Los parámetros cinéticos y difusionales aparecen en la Tabla 1.

La Figura 16 (a) muestra la evolución de las constantes efectivas del sistema, (k_{tn} , k_{tw} , k_p , k_f , y k_b). Como se mencionó con anterioridad, las reacciones más afectadas por la difusión son las de terminación. Por el valor de la polidispersidad cercano a uno, en la gráfica no se aprecia gran diferencia entre k_{tn} y k_{tw} ; sin embargo, los valores calculados por el modelo indican que $k_{tn} > k_{tw}$. La reacción de activación de la cadena durmiente es la siguiente en verse afectada por el efecto difusional. La propagación y activación decrecen moderadamente.

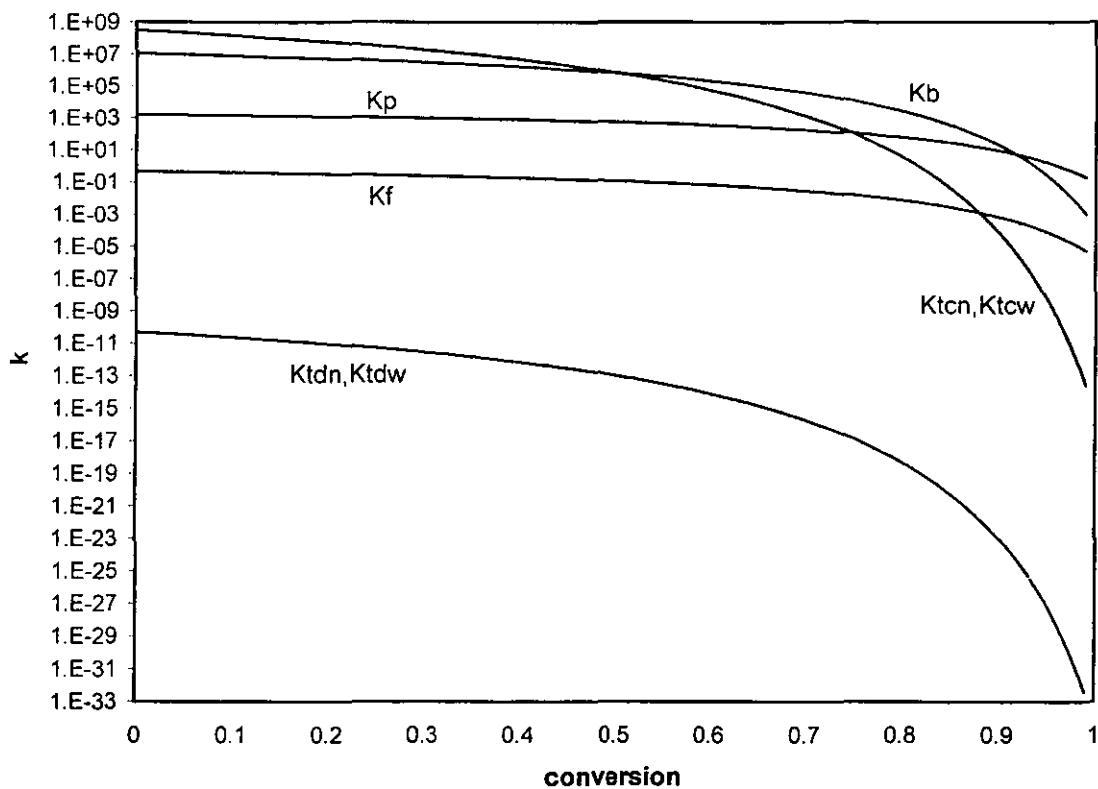


Figura 16 (a). Constantes efectivas de reacción para la homopolimerización de estireno en masa. Gráfica semi-log de k vs. conversión.

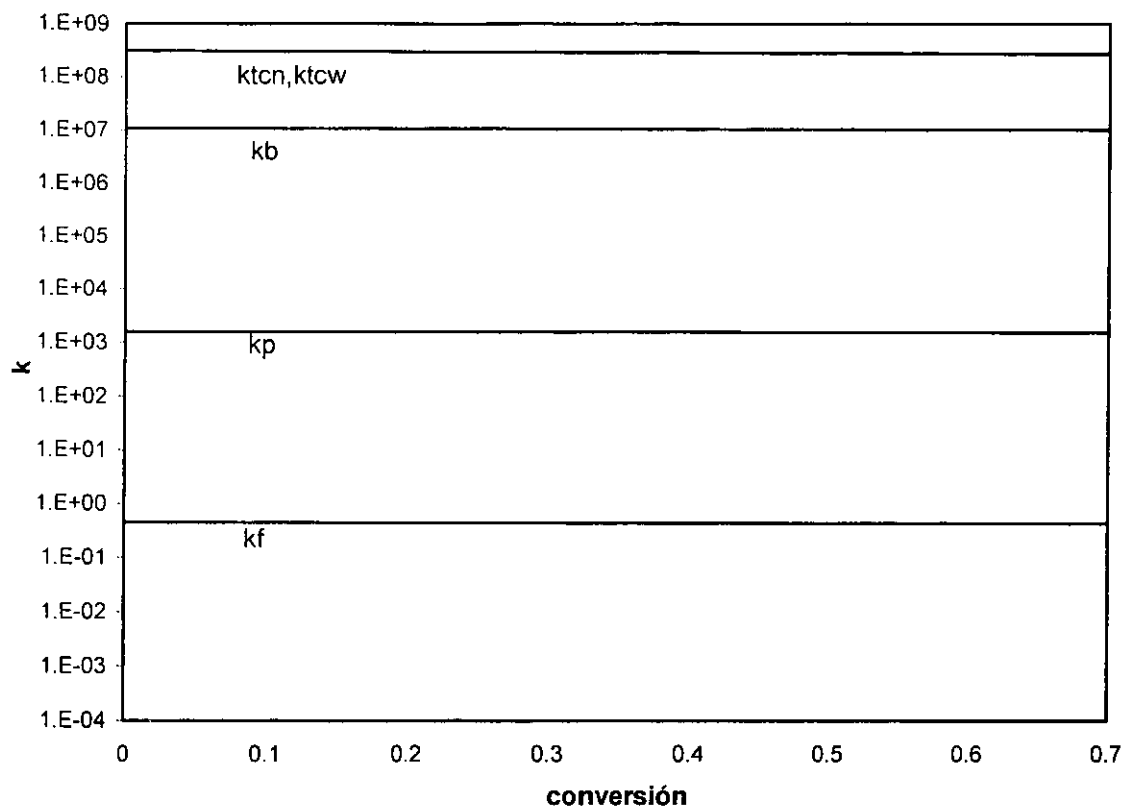


Figura 16 (b). Constantes efectivas de reacción para la homopolimerización de estireno en solución. Gráfica semi-log de k vs. conversión.

En el caso de la polimerización en solución, las constantes efectivas tienen una reducción poco apreciable, ya que el medio de reacción permite que el volumen libre sea mayor, que la viscosidad no aumente dramáticamente, y que los efectos difusionales no sean significativos; este comportamiento se muestra en la Figura 16 (b).

En la Tabla 2 se muestran los parámetros de la polimerización ATRP de estireno en solución.

Tabla 2. Parámetros y condiciones iniciales para ATRP de estireno en solución.

Parámetro	Valor	Referencia o comentarios
$[M]_0$ (M), Estireno	4.3	6
$[S]_0$ (M), Difetil éter	3.13	6 (50% v/v)
$[RX]_0$ (M), bromuro de 1-Feniletilo (1-PEBr)	0.045	6
$[C]_0$ (M), CuBr/2(dNbipy)	0.045	6, $[C]_0=[CuBr]_0=[dNbipy]_0/2$
T ($^{\circ}$ C)	110	6

4.2.2. ATRP en solución para metacrilato de metilo (MMA). En este caso hubo muchas complicaciones, ya que aunque se contaba con datos experimentales, se desconocían algunos parámetros, a las condiciones del experimento, tales como las constantes de terminación, la constante de desactivación del radical polimérico, k_b , y la de activación de la cadena durmiente, k_f . Por la falta de k_t medida experimentalmente, se tomaron k_{tc} y k_{td} de un trabajo previo de una simulación de entrecruzamiento de MMA con etilén-glicol dimetacrilato.³³ Tales valores se obtuvieron por el método de error en variables (EVM).

La constante de equilibrio de las reacciones de intercambio, $K_{cq} = \frac{k_f}{k_b}$, medida experimentalmente, se reporta en la literatura;⁸ sin embargo como no se tenía ningún valor tanto de k_b como de k_f , el estimado de los parámetros procedió de la siguiente manera: los primeros parámetros a ajustar por EVM fueron: k_f , β_t , β_p , β_r , y β_b . Después de repetidos intentos, el parámetro k_f no se desviaba mucho del estimado inicial, además de que no incluía a cero en su intervalo de confianza (lo contrario indica que el parámetro obtenido no

es estadísticamente confiable), lo cual nos permitió tomar otro parámetro para integrarlo al método EVM; con esto se procedió al ajuste de β_i , β_p , β_f , y β_b .

El número de parámetros a estimar se redujo a tres, y después de varios intentos se tomaba el que no cambiase mucho y cuyos intervalos de confianza no incluyeran al cero. Estos parámetros se reportan en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros y condiciones iniciales para ATRP de MMA en solución.

Parámetro	Valor	Referencia o comentarios
k_p (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1616	34
k_{tc0} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1×10^7	33
k_{td0} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	9.21×10^7	33
k_{tr0} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0.046	33
k_{t0} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0.37 +/- 0.041	EVM
k_{b0} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	5.286×10^5	$K_{eq}=k_f/k_b= 7 \times 10^{-7}$ (33)
β_p (adimensional)	0.65 +/- 0.32	Regresión, EVM
β_i (adimensional)	6.64 +/- 0.75 (4.0-7.0)	Regresión, EVM
β_f (adimensional)	5.0 +/- 0.023 (1.0-6.0)	Regresión, EVM
β_b (adimensional)	3.0 +/- 0.41 (2.5-5.5)	Regresión, EVM
β_{tr} (adimensional)	0.5	Valor arbitrario
$\alpha_m, \alpha_p, \alpha_s$ (°C ⁻¹)	0.001, 0.00048, 0.007(*)	33
T_{gm}, T_{gp}, T_{gs} (°C)	-106.0, 114.0, -103.0(*)	33
crd , L mol ⁻¹	0	

Tabla 3. continuación

Parámetro	Valor	Referencia o comentarios
$[M]_0$ (M), MMA	4.67	8
$[RX]_0$ (M), Cloruro de p-toluensulfonil	0.023	8
$[C]_0$ (M), CuBr/2(dNbipy)	0.0115	8
$[S]_0$ (M), Difenil éter	3.1315	8 (50% v/v)
T ($^{\circ}$ C)	90	8

La Figura 17 (a, b c) muestra la simulación hecha con los parámetros de la Tabla 3 y los datos experimentales para (a) $Ln \frac{[M]_0}{[M]}$ vs tiempo, (b) \bar{R}_n vs conversión y (c) pdi vs conversión.

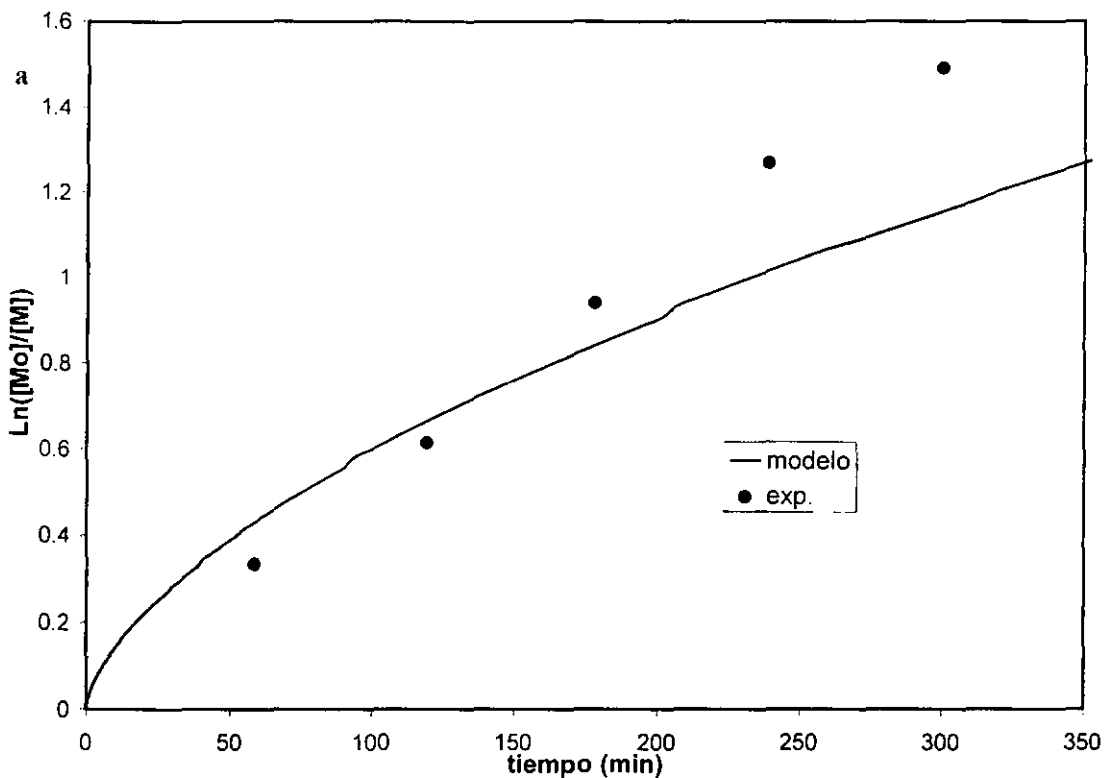


Figura 17 (a). Simulación de la polimerización tipo ATRP para metacrilato de metilo, en solución. Gráfica de $\ln([M]_0/[M])$ vs tiempo. Comparación con datos experimentales. Los parámetros cinéticos y difusionales aparecen en la Tabla 3.

La línea continua corresponde al modelo, mientras que los círculos son los datos experimentales. Se observa que el modelo está por arriba de los datos experimentales en la primera etapa de reacción y después pasa por debajo. La falta de réplicas y la poca cantidad de datos experimentales, hicieron que no fuera posible obtener mejores estimados de los parámetros del modelo.

En la Figura 17 (b) podemos observar que el modelo predice el comportamiento lineal de la longitud de cadena promedio en número, pero los datos experimentales muestran un comportamiento alejado del perfil simulado.

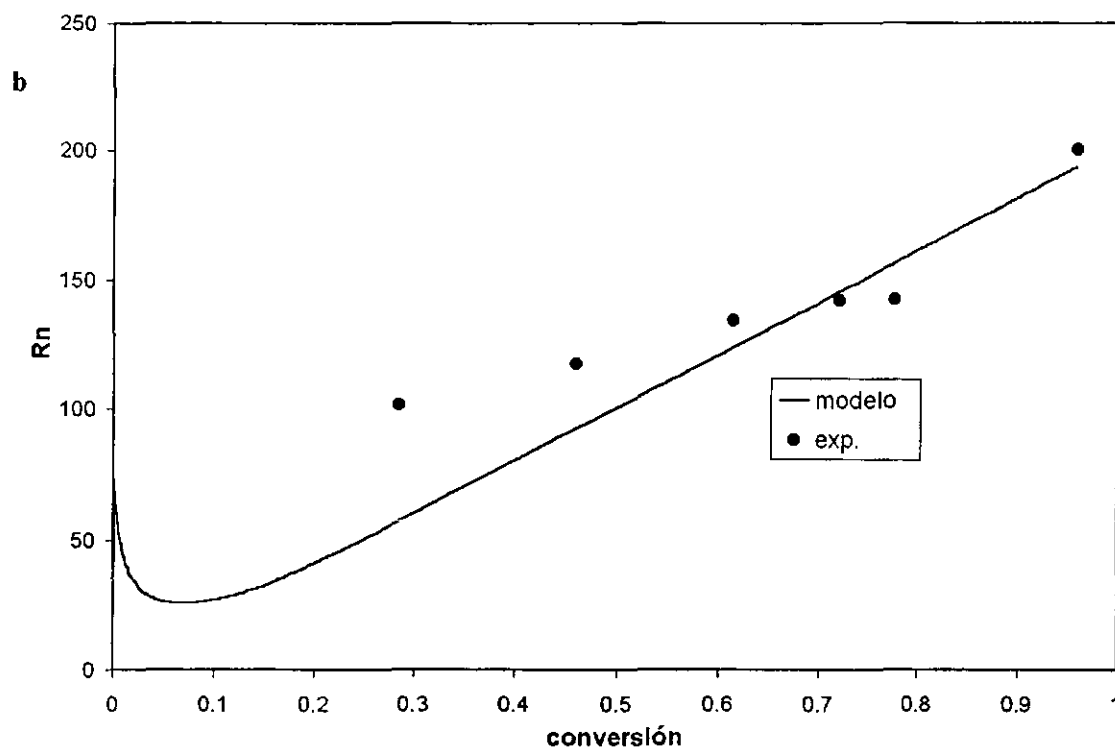


Figura 17 (b). Figura 15 (c). Simulación de la homopolimerización tipo ATRP en solución de metacrilato de metilo. R_n vs. conversión. Comparación con datos experimentales. Los parámetros cinéticos y difusionales aparecen en la Tabla 3.

El modelo se ajusta mejor a los valores experimentales de polidispersidad, pero sólo desde una conversión aproximada de 0.5, a bajas conversiones, la pdi calculada es menor que la experimental, de acuerdo con la Figura 17 (c).

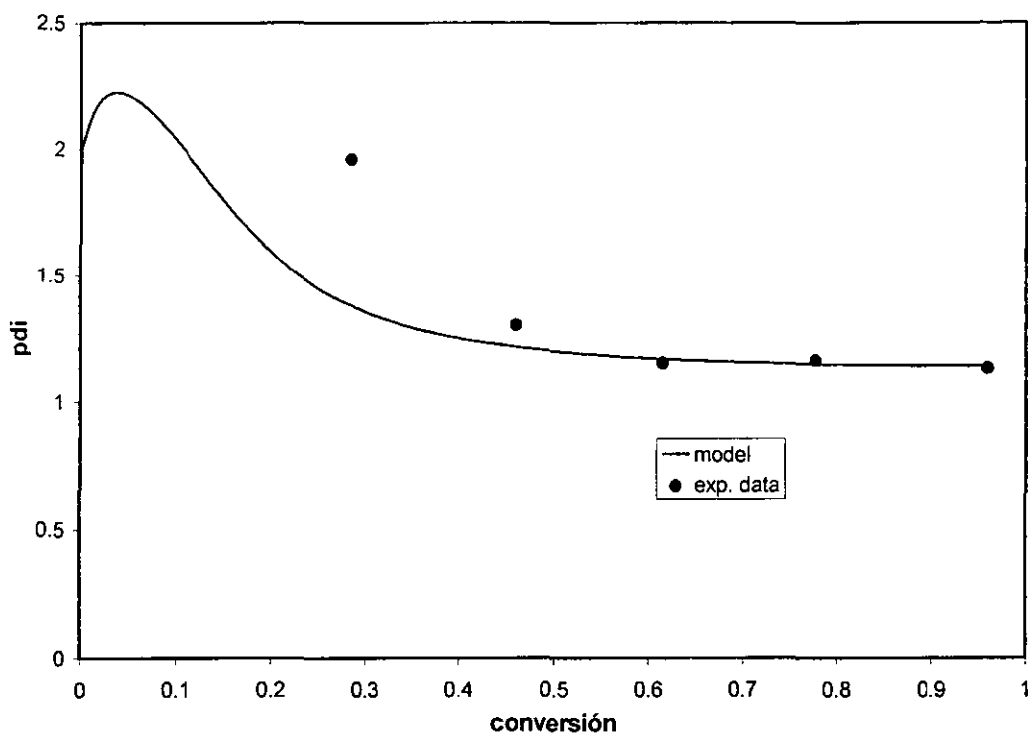


Figura 17 (c). Simulación de la homopolimerización tipo ATRP en solución de metacrilato de metilo. pDI vs. conversión. Comparación con datos experimentales. Los parámetros cinéticos y difusionales aparecen en la Tabla 1.

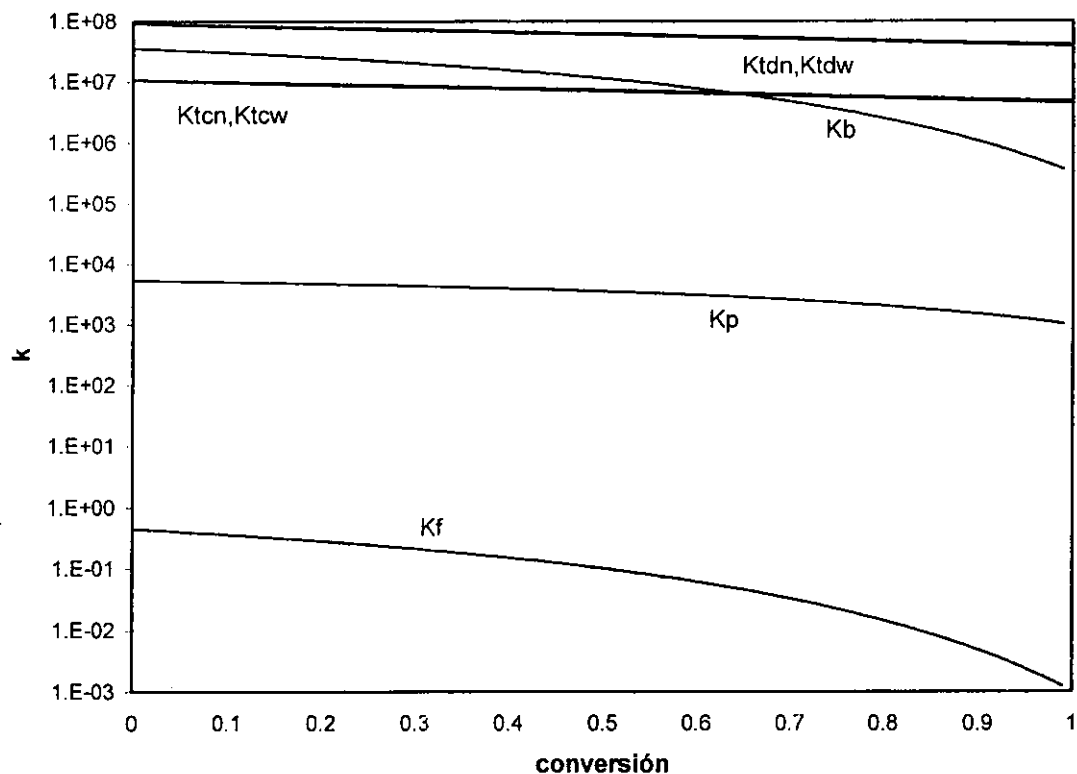


Figura 18. Constantes efectivas de reacción para la homopolimerización de metacrilato de metilo en solución. Gráfica semi-log de k vs. conversión.

En la Figura 18, se muestra la variación de las constantes cinéticas efectivas de reacción. Pese a que la polimerización fue en solución, las reacciones de activación - desactivación sí presentan efectos difusionales, lo cual se refleja en los valores altos de β_f y β_b , obtenidos por EVM (ver tabla 3). La naturaleza de la dependencia difusional de las reacciones de intercambio (activación - desactivación) aún carece de una explicación clara y la validación experimental es muy escasa por la relativa novedad del fenómeno. De acuerdo a las Figuras 13. (a) y 14 (a), para que el modelo no presente una disminución en la rapidez de consumo de monómero, podemos pensar en que la dependencia difusional de la desactivación, tenga que ser mayor, es decir, que la magnitud de β_b sea más grande de lo que nos dio la regresión, o que la dependencia difusional de la reacción de activación sea

menor, o sea, que β_f disminuya; o un tanto de ambas. Es necesario contar con más datos experimentales en intervalos más cortos y con más repeticiones del experimento para poder confirmar estas aseveraciones.

4.2.3. ATRP en masa para acrilato de metilo (MA). En este caso el ajuste de parámetros fue más difícil por la falta de valores confiables para k_p , k_t , k_f y k_b . Los valores de k_p y k_t no tienen congruencia, ya que varían demasiado en las distintas referencias bibliográficas.³⁵

Para calcular la constante de equilibrio, $K_{eq} = k_f/k_b$,⁷ a la temperatura del sistema, se utilizó el valor de k_p para acrilato de butilo;³⁶ dicha suposición se hizo considerando que ambos monómeros son ésteres del ácido acrílico, por lo que tienen una estructura similar, siendo la única diferencia el grupo alquilo que en el caso del butilo tiene tres átomos de carbono de más. Al igual que con el MMA, la falta de parámetros confiables y de más datos experimentales nos obligó a ajustar primero un conjunto de parámetros, β_t , β_f y β_b , para después tomar aquel que no variara demasiado y continuar con el ajuste de k_t y k_b . Los resultados se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Parámetros y condiciones iniciales para ATRP de MA en masa.

Parámetro	Valor	Referencia o comentarios
k_p (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	5333 (1742)	36
k_{tc0} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	3.254×10^6	35, 36
k_{td0} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	5.78×10^6	35
k_{tr0} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0.13	Valor arbitrario

Tabla 4. continuación.

Parámetro	Valor	Referencia o comentarios
k_{f0} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	0.45	Se asumió igual que para estireno
k_{b0} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	3.5714x10 ⁷ (1.166x10 ⁷)	7
β_p (adimensional)	0.1804 +/- 0.0913 (0.2379 +/- 0.042)	EVM
β_t (adimensional)	0.6633 +/- 0.1528 (1.728 +/- 0.33)	EVM
β_f (adimensional)	0.771 +/- 0.129 (0.79 +/- 0.143)	EVM
β_b (adimensional)	0.5	EVM
β_{tr} (adimensional)	0.1	Se le dio un valor razonable
crd. L mol ⁻¹	0	
$\alpha_m, \alpha_p, \alpha_s$ (°C ⁻¹)	0.001, 0.00048, 0.007	38
T_{gm}, T_{gp}, T_{gs} (°C)	-88.1, 93.5, -150.0	38
[M] ₀ (M), Metil acrilato	11.2	7
[RX] ₀ (M), 2-Bromopropionato	0.028	7
[C] ₀ (M), CuBr/2(dNbipy)	0.028	14
T (°C)	90	7

Los valores entre paréntesis en la Tabla 4 corresponden a la simulación denominada como "A" y los que no lo están corresponden a la curva "B", en la Figura 19, en donde se muestran los perfiles de, (a) $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$ vs. tiempo, (b) \bar{R}_n vs conversión, y (c) pdi vs conversión. En la Figura 19 (a) observamos que el modelo reproduce parte de los datos experimentales en la curva "A", pero la tendencia en los datos intermedios la describe mejor la curva "B"; se puede afirmar que la curva "A", reproduce mejor el comportamiento teórico viviente del sistema porque es una línea recta, sin embargo, algunos de los datos experimentales no se comportan de esta manera. Ello puede deberse a que la dependencia difusional de las reacciones de intercambio, β_f y β_b , no se haya reflejado adecuadamente, pero existe también la incertidumbre de las constantes cinéticas, que no eran muy confiables.

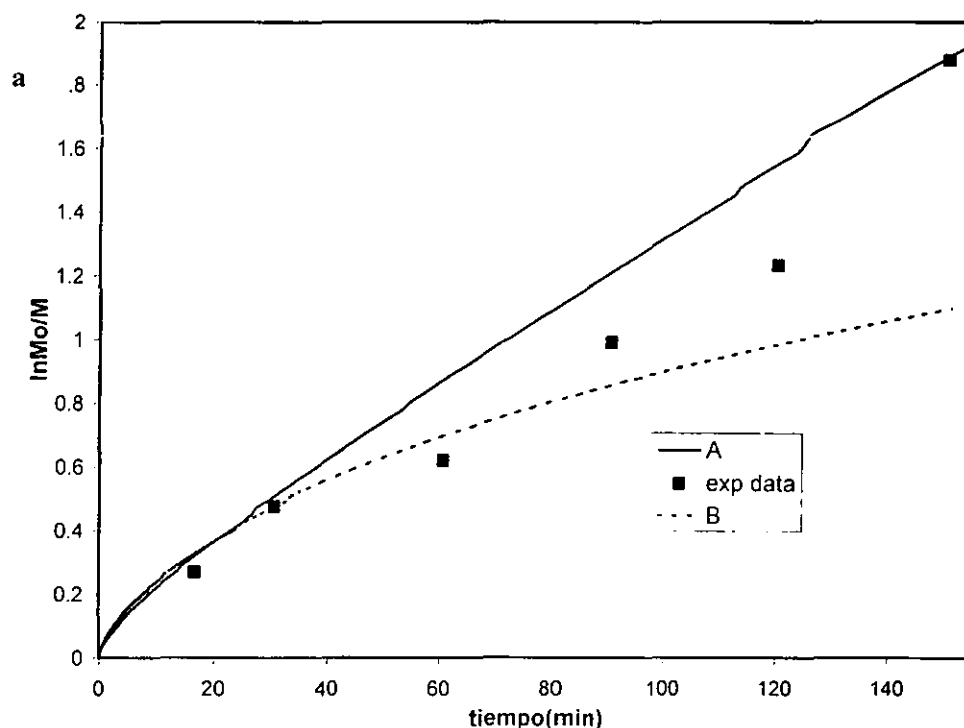


Figura 19 (a). Simulación de la polimerización tipo ATRP para metacrilato de metilo en masa. Gráfica de $\ln([M]_0/[M])$ vs tiempo. Comparación con datos experimentales. Los parámetros cinéticos y difusionales aparecen en la Tabla 4.

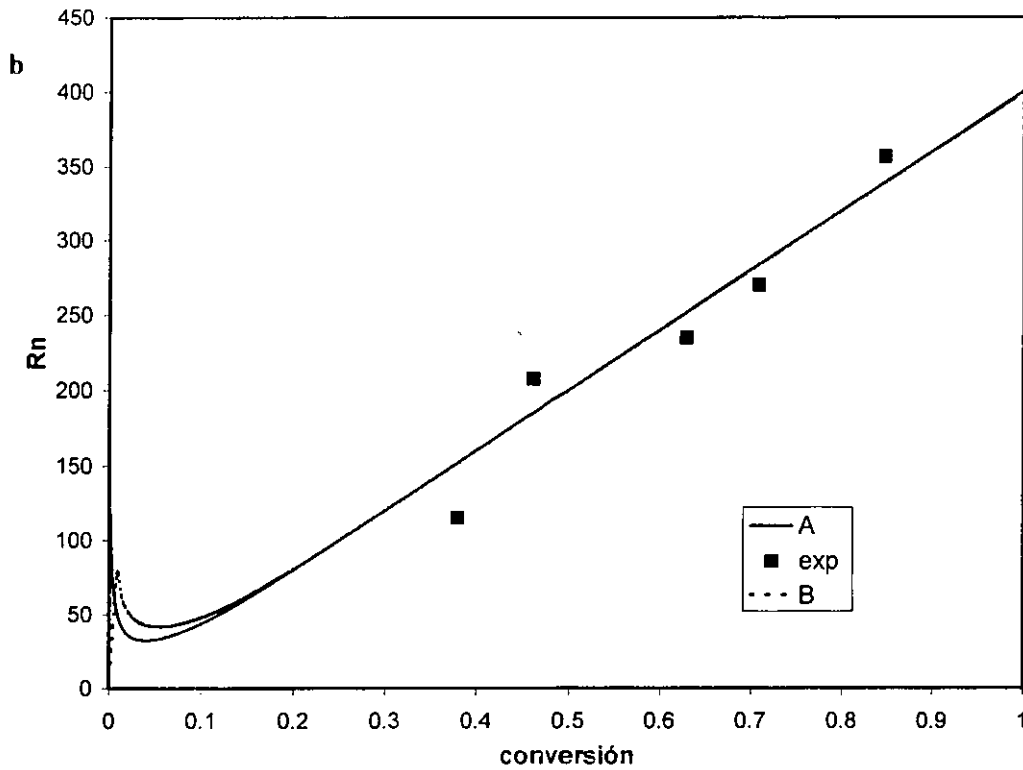


Figura 19 (b). Simulación de la homopolimerización tipo ATRP en masa de metacrilato de metilo. R_n vs. conversión. Comparación con datos experimentales. Los parámetros cinéticos y difusionales aparecen en la Tabla 4.

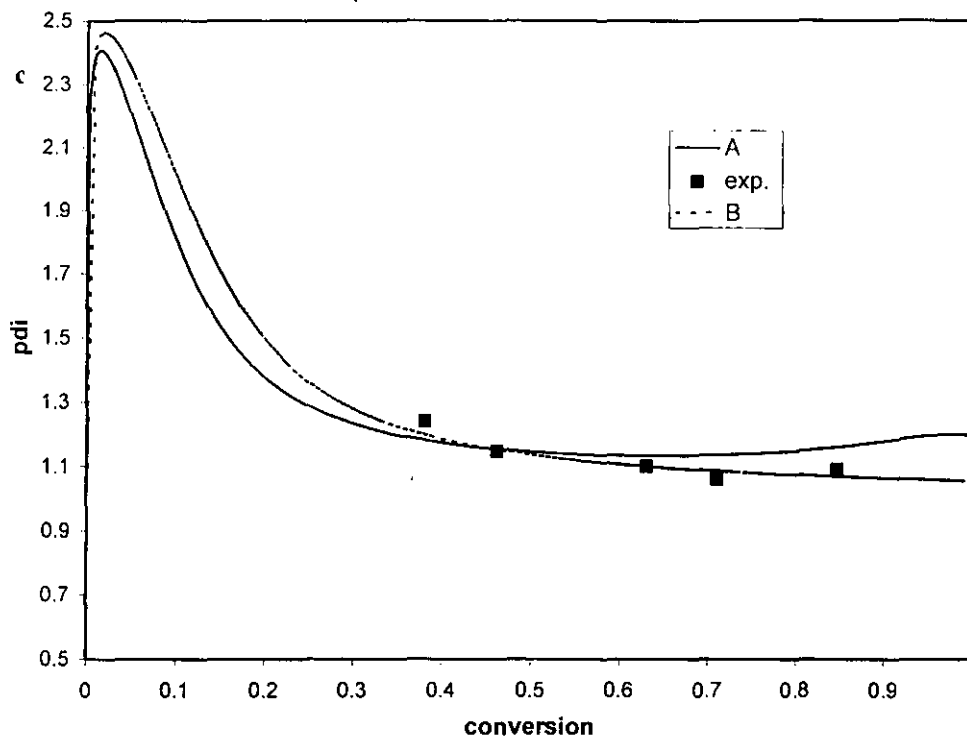


Figura 19 (c). Simulación de la homopolimerización tipo ARTP en masa de metacrilato de metilo. Gráfica de pDI vs. conversión. Los parámetros cinéticos y difusionales aparecen en la Tabla 4.

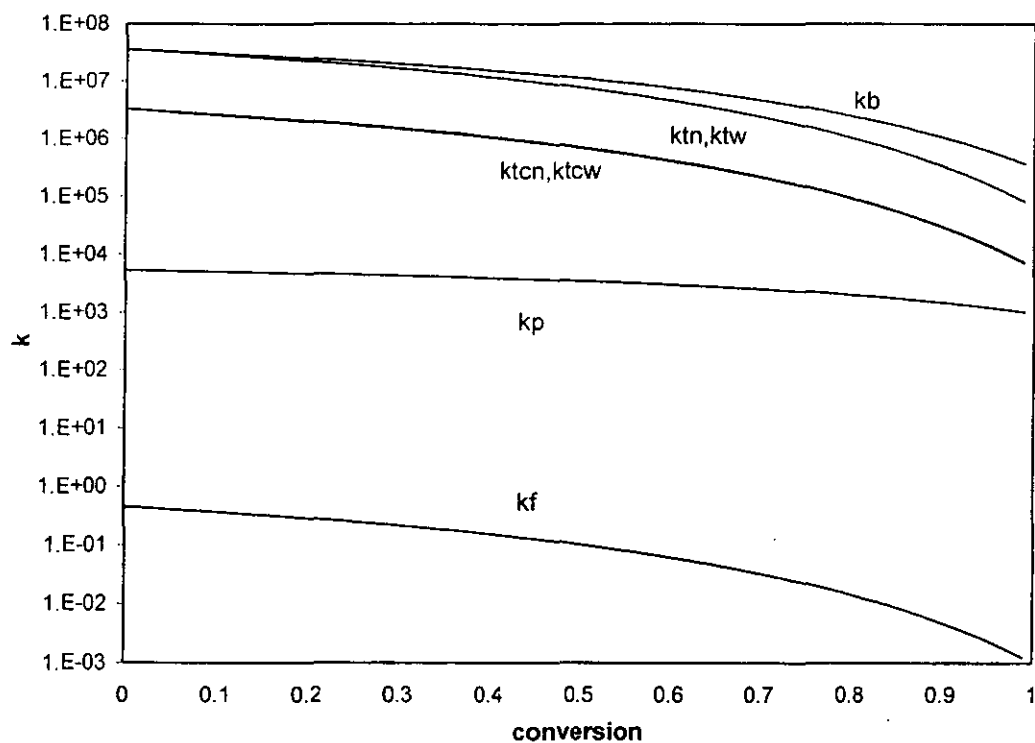


Figura 20. Constantes efectivas de reacción para la homopolimerización de acrilato de metilo en masa. Gráfica semilog de k vs. conversión.

4.2.4. Concentración de radicales poliméricos, $[RQ_0^\bullet]$. Como las simulaciones muestran una reproducción aceptable de los datos experimentales, se consideró analizar la evolución de la concentración total de radicales poliméricos en el sistema, momento cero ($[RQ_0^\bullet]$), con el tiempo. De esta manera, se puede observar por la Figura 20, que para ATRP de estireno en masa, se observa un aumento considerable a 50 minutos de haber empezado la reacción, por lo que la concentración estacionaria de radicales para este sistema se alcanza aproximadamente a 200 minutos de haber empezado la reacción; para los otros sistemas se observa que la concentración de radicales decrece; pero en ningún caso se puede considerar que se tenga una concentración estacionaria durante los primeros 150 minutos de reacción.

En una polimerización convencional por radicales libres, el acrilato de metilo muestra un gran efecto de auto-aceleración, en comparación con el estireno, y esto trae consigo un aumento en la concentración de radicales poliméricos; contrario a lo que muestra la Figura 20. Esta comparación sólo permanece a un nivel cualitativo, ya que en todos los sistemas se utilizaron diferentes tipos de iniciadores y disolventes, para el caso de estireno y metacrilato de metilo en solución, y la temperatura de polimerización del estireno fue mayor que para los casos de MMA y MA.

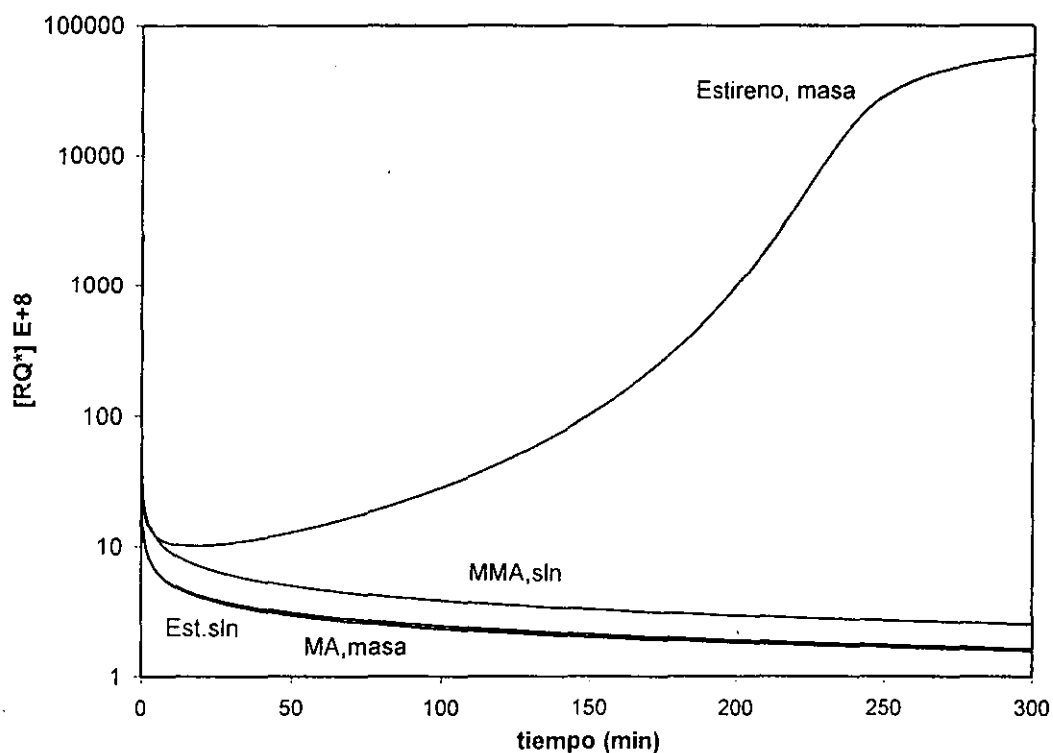


Figura 21. Comparación cualitativa de la evolución de la concentración total de radicales poliméricos, $[RQ\bullet]$, vs. tiempo para los cuatro sistemas de polimerización estudiados en este trabajo.

CONCLUSIONES.

De acuerdo a las observaciones de Matyjaszewski,^{1, 3, 14, 17} la polimerización radicalica "viviente" tipo ATRP es un buen método para controlar el crecimiento del peso molecular del polímero así como para obtener una polidispersidad cercana a uno.

Los resultados del análisis de sensibilidad de parámetros, y los datos experimentales tomados de la bibliografía, llegamos a las siguientes conclusiones:

1. El mecanismo y modelo propuestos para la polimerización radicalica viviente tipo ATRP, muestran que el sistema puede ser afectado por las reacciones de propagación, terminación y de la relación entre las reacciones de activación de la cadena durmiente y desactivación del radical polimérico (K_{eq}). Estas últimas afectan el carácter viviente del sistema, es decir, que puede aumentar la polidispersidad y que el peso molecular se comporte de forma proporcional con la conversión.

2. Además de las constantes cinéticas, se vio que la respuesta del modelo es muy sensible a los efectos difusionales; el efecto de auto - aceleración mejora el carácter viviente del sistema cuando las reacciones de activación - desactivación no dependen de la difusión; cuando si dependen de los efectos difusionales y además dependen también en la misma medida, es decir, $\beta_f = \beta_b$, el resultado es que aumenta el carácter viviente del sistema, pero si una reacción depende más que la otra, es decir, $\beta_f < \beta_b$ o viceversa, el sistema se aleja del carácter viviente a conversiones cercanas a 0.7. La naturaleza de la dependencia difusional de este par de reacciones es determinante para que el sistema se

comporte como viviente o "convencional". De hecho, son estas reacciones las que determinan la concentración de radicales poliméricos y, por tanto, el peso molecular y la conversión.

3. La dependencia difusional de la reacción de propagación reduce el carácter viviente del sistema.

4. La Figura 21 del capítulo 4 compara de forma cualitativa el comportamiento de los radicales poliméricos, $[RQ\bullet]$, se puede afirmar que para todos los sistemas experimentales, ATRP de estireno, MA y MMA, aparentemente la concentración estacionaria de radicales poliméricos se establece después de un intervalo de tiempo, porque existe un cambio apreciable en la concentración de éstos para todos los sistemas en bajas conversiones, y en el caso de estireno en masa también para conversiones altas, aunque es necesario hacer mediciones experimentales a otras temperaturas, y con diferentes sistemas de iniciación.

5. De acuerdo a la reproducción de datos experimentales, que fue razonable aún cuando no se contaba con los parámetros adecuados, el modelo puede servir como una herramienta que nos auxilie en diseño de experimentos, como una aplicación inmediata.

A1

NOMENCLATURA.

A1.1. Constantes cinéticas.

k_{des} Constante cinética de descomposición del iniciador

k_p^0 Constante cinética de propagación. * $L mol^{-1}s^{-1}$

k_b^0 Constante cinética de la reacción de desactivación del radical polimérico. $L mol^{-1}s^{-1}$

k_f^0 Constante cinética de la reacción de activación del radical durmiente. $L mol^{-1}s^{-1}$

k_{tc}^0 Constante cinética de terminación por acoplamiento. $L mol^{-1}s^{-1}$

k_{td}^0 Constante cinética de terminación por dismutación. $L mol^{-1}s^{-1}$

k_{tr}^0 Constante cinética aparente de la reacción de transferencia a una molécula pequeña. s^{-1}

($k_{tr}^0 = k_{tr0}[T]$), donde k_{tr0} es la constante de reacción en $L mol^{-1}s^{-1}$ y $[T]$ es la

concentración de monómero, disolvente o agente de transferencia, si lo hay, en $L mol^{-1}$)

k_{tcn} Constante cinética efectiva de la reacción de terminación por acoplamiento (promedio en número). $L mol^{-1}s^{-1}$

k_{tdn} Constante cinética efectiva de la reacción de terminación por dismutación (promedio en número). $L mol^{-1}s^{-1}$

* El subíndice 0 indica que se trata de la constante que no considera efecto difusional.

k_{icw} Constante cinética efectiva de la reacción de terminación por acoplamiento (promedio en peso). $L mol^{-1} s^{-1}$

k_{idw} Constante cinética efectiva de la reacción de terminación por dismutación (promedio en número). $L mol^{-1} s^{-1}$

k_p Constante efectiva de la reacción de propagación. $L mol^{-1} s^{-1}$

k_b Constante efectiva de la reacción de desactivación del radical polimérico. $L mol^{-1} s^{-1}$

k_f Constante efectiva de la reacción de activación de la cadena durmiente. $L mol^{-1} s^{-1}$

k_{tp} Constante cinética de terminación por reacción difusiva (constante cinética de terminación residual). $L mol^{-1} s^{-1}$

crd Factor de proporcionalidad para la terminación por reacción-difusión. $L mol^{-1}$

A1.2. Parámetros difusionales y variables del volumen libre.

β_p Parámetro difusional de la reacción de propagación

β_b Parámetro difusional de la reacción de desactivación del radical polimérico

β_f Parámetro difusional para reacción de activación de la cadena durmiente

β_t Parámetro difusional para las reacciones de terminación, acoplamiento y dismutación, como se trata de una reacción entre dos moléculas de cadena larga, se considera el mismo valor para ambas.

β_{tr} Parámetro difusional para la reacción de transferencia, al comparar los datos experimentales con el modelo, se le dio un valor arbitrario de 0.5 en todos los casos.

V_i Volumen de la especie i : monómero, polímero y disolvente (si lo hay)

V_t Volumen total del sistema (se considera constante)

α_i Coeficiente de expansión térmica de la especie i ($\alpha = 1/V_0 (dV/dT)_p$).

T_{gi} Temperatura de transición vítrea de la especie i .

v_f Fracción de volumen libre del sistema.

A1.3. Concentraciones de las especies ($L \text{ mol}^{-1}$)

A1.3.1. Concentraciones iniciales.

$[M]_0$ Concentración inicial de monómero.

$[C]_0$ Concentración inicial de catalizador.

$[RX]_0$ Concentración inicial de iniciador.

A1.3.2. Concentraciones al tiempo t

$[M]$ Concentración de monómero

$[C]$ Concentración de catalizador

$[RX]$ Concentración de iniciador, cuyo estado de oxidación es n (C^n)

$[XC]$ Concentración de catalizador, en estado de oxidación mayor (C^{n+1})

$[RMi\bullet]$ Concentración de radicales poliméricos de tamaño i .

$[RMiX]$ Concentración de cadenas durmientes de tamaño i .

$[RMi]$ Concentración de cadenas inactivas (muertas) de tamaño i , por dismutación y transferencia de cadena.

$[RMiR]$ Concentración de cadenas inactivas (muertas) de tamaño i , por acoplamiento.

$[R\bullet]$ Concentración de radicales primarios

$[RX]$ Concentración de iniciador

A1.4. Definiciones de los momentos

$[RQ_j\bullet]$ Momento j de las cadenas activas.

[RQ_jX] Momento j de las cadenas durmientes.

[RQ_j] Momento j de cadenas inactivas (muertas), por dismutación y transferencia de cadena.

[RQ_jR] Momento j de cadenas inactivas (muertas), por acoplamiento.

A1.5. Variables modificadas, ecuación (51) Cap. 4.

ϕ^\bullet Concentración adimensional de radicales primarios

ϕ Concentración adimensional de iniciador

ϕ^\bullet Momento cero adimensional de radicales poliméricos.

ϕ Momento cero adimensional de cadenas durmientes.

ϕ_d Momento cero adimensional de cadenas inactivas por dismutación.

ϕ_c Momento cero adimensional de cadenas inactivas por acoplamiento.

q^\bullet Momento uno adimensional de radicales poliméricos.

q Momento uno adimensional de cadenas durmientes.

q_d Momento uno adimensional de cadenas inactivas por dismutación .

q_c Momento uno adimensional de cadenas inactivas por acoplamiento.

ω Suma de los momentos dos de todas las especies anteriores normalizada .

Ψ Concentración adimensional inicial de monómero.

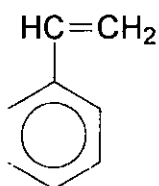
θ Concentración adimensional inicial de catalizador.

dy Variable independiente (variable de integración).

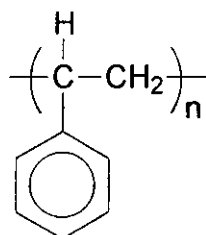
A2.

ESRSTRUCTURAS QUÍMICAS.

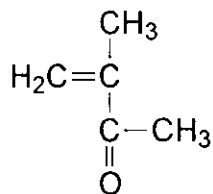
A2.1. Monómeros y Polímeros.



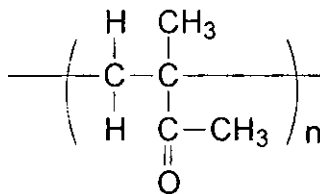
Estireno



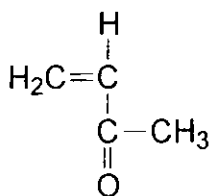
Poliestireno



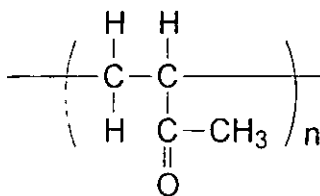
Metacrilato de Metilo (MMA)



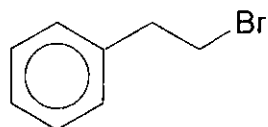
Poli(metacrilato de metilo) (PMMA)



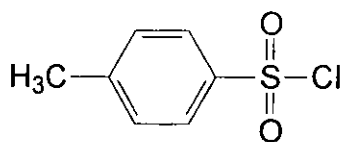
Acrilato de Metilo (MA)



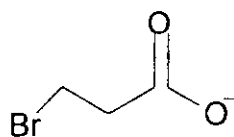
Poli(acrilato de metilo)

A2.2. Sistemas de iniciación.**Iniciadores.**

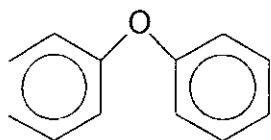
Bromuro de 1-fenil-etilo (1-PEBr)



Cloruro de p-toluen-sulfonilo

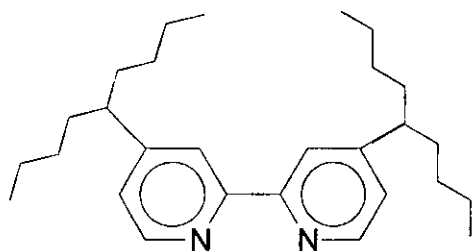


2-bromo-propionato

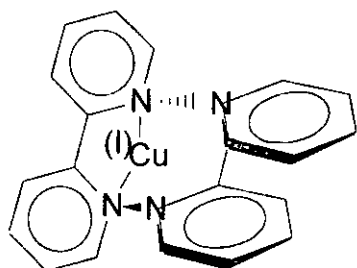
Disolvente

Éter difenílico (difenil éter)

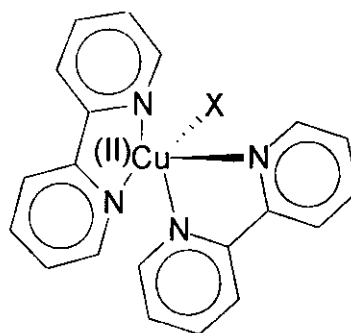
Ligante.



4,4'-di(5-nonyl)-2,2'-bipiridina (dNbipy)



Catalizador acompletejado (M_t^n)^{1,40}



Catalizador oxidado (M_t^{n+1})^{1,40}

Análisis de la hipótesis del estado estacionario en radicales primarios.

Para poder justificar el uso de la hipótesis del estado estacionario en radicales primarios, $\frac{d\varphi^*}{dy} \approx 0$, en el modelo al cual denominaremos como *ssh*, se procedió a resolverlo ahora utilizando la ecuación 2(a), del capítulo 3, este es el modelo *nssh*, y comparar las simulaciones contra las obtenidas utilizando la ecuación 2(b) (modelo *ssh*). Los parámetros usados en ambas simulaciones son los correspondientes a los que se obtuvieron para el sistema de estireno en masa y que aparecen en la tabla 1 del capítulo 4, con la constante *crd* igual a cero. Es necesario hacer la siguiente aclaración: los parámetros difusionales, β_p , β_b , β_f , y β_t , se ajustaron utilizando el modelo *ssh*, con los datos experimentales; la simulación obtenida por el modelo *nssh* se hizo con los parámetros antes mencionados. Si observamos la Figura A3.1 las simulaciones obtenidas por ambos modelos reproducen los mismos resultados en los intervalos de conversión y de tiempo (variable $[RX]_0 t$), por lo que podemos asegurarnos de que no difieren significativamente los resultados utilizando el modelo *ssh*. Por el contrario, si las simulaciones hubiesen sido distintas, no podríamos decir cuál modelo es mejor, con esta forma de comparación; por que los parámetros difusionales corresponden al ajuste del modelo *ssh*.

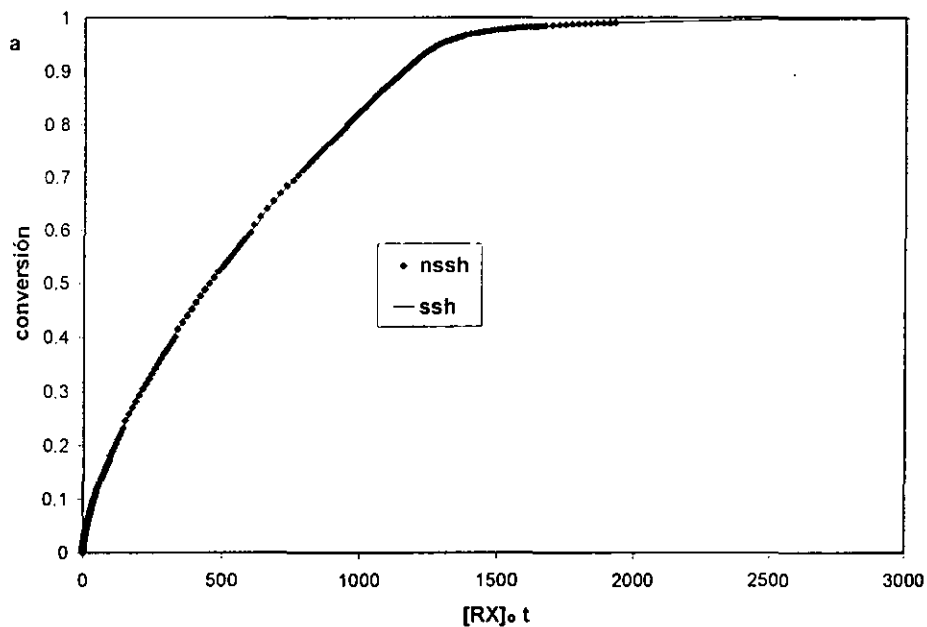


Figura A3.1. (a)

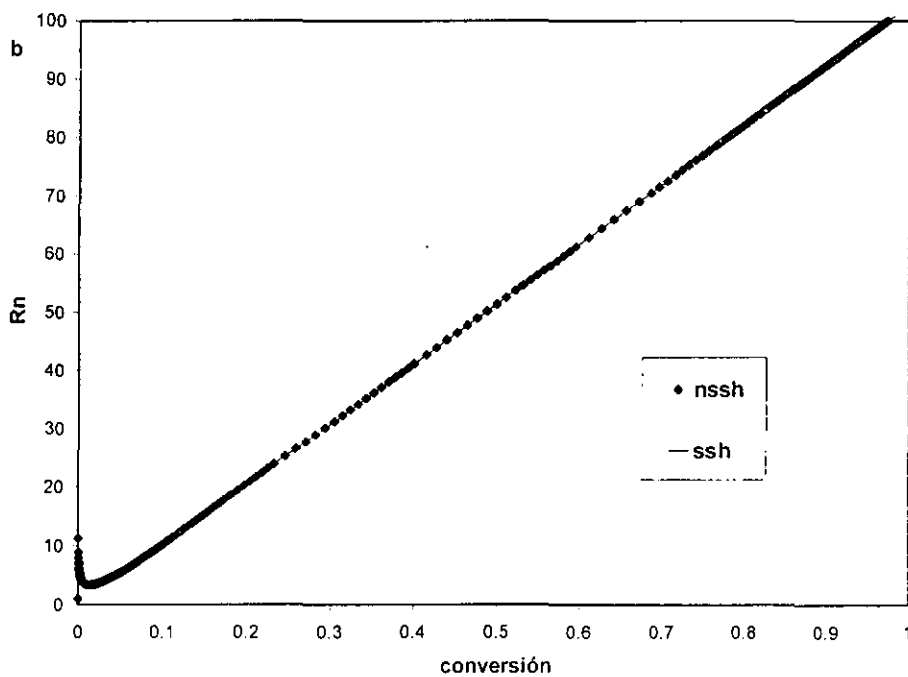


Figura A3.1. (b)

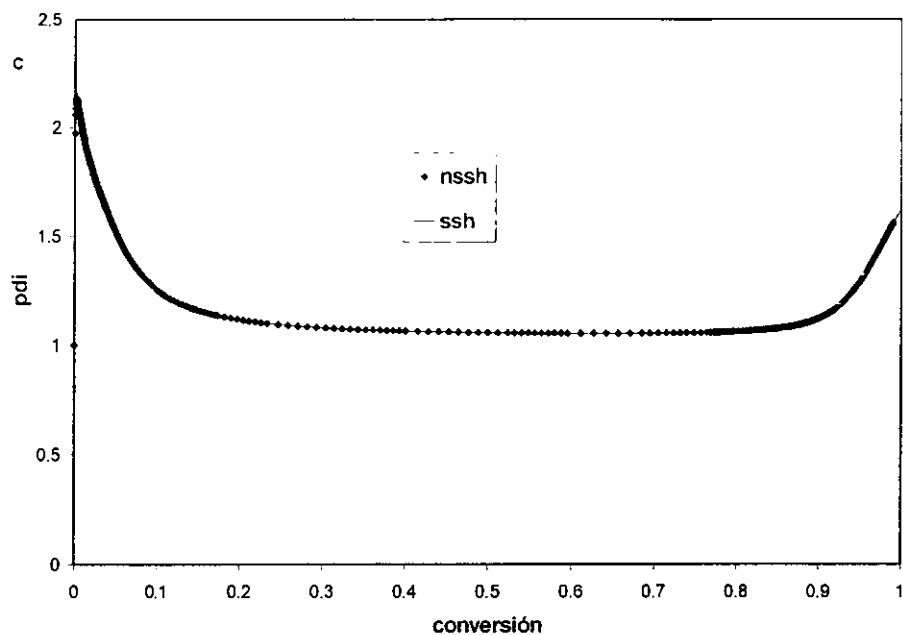


Figura A3.1. (c)

Figura A3.1. Comparación de los modelos *ssh* y *nssh*, en (a) conversión vs. $[RX]_0 t$, (b) \bar{R}_n vs. conversión y (c) pdi vs. conversión, en la polimerización ATRP de estireno en masa.

Efectos difusionales cuando $\beta_b = \beta_f$.

De acuerdo al análisis del capítulo 4, cuando los parámetros de las reacciones de intercambio, β_b y β_f , son iguales, el carácter viviente del sistema mejora cuando ambos aumentan sin embargo, a primera instancia no es claro a qué se debe este efecto. Antes de empezar con el análisis, bien vale la pena enfatizar que las reacciones de activación y desactivación de las cadenas establecen el crecimiento controlado de los radicales poliméricos.

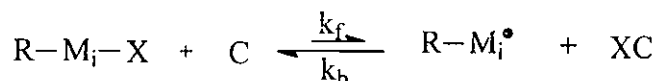


Figura A4.1. Esquema de las reacciones de intercambio.

Si observamos la Figura A4.1. podemos ver que la desactivación de los radicales es la reacción que evita que estos reaccionen por propagación y/o terminación, y la activación tiene que ser más lenta para que no haya muchos radicales en el sistema. En la Figura A4.2. se observa el desarrollo de las cadenas durmientes cuando los parámetros difusionales respectivos de las reacciones de activación-desactivación son iguales.

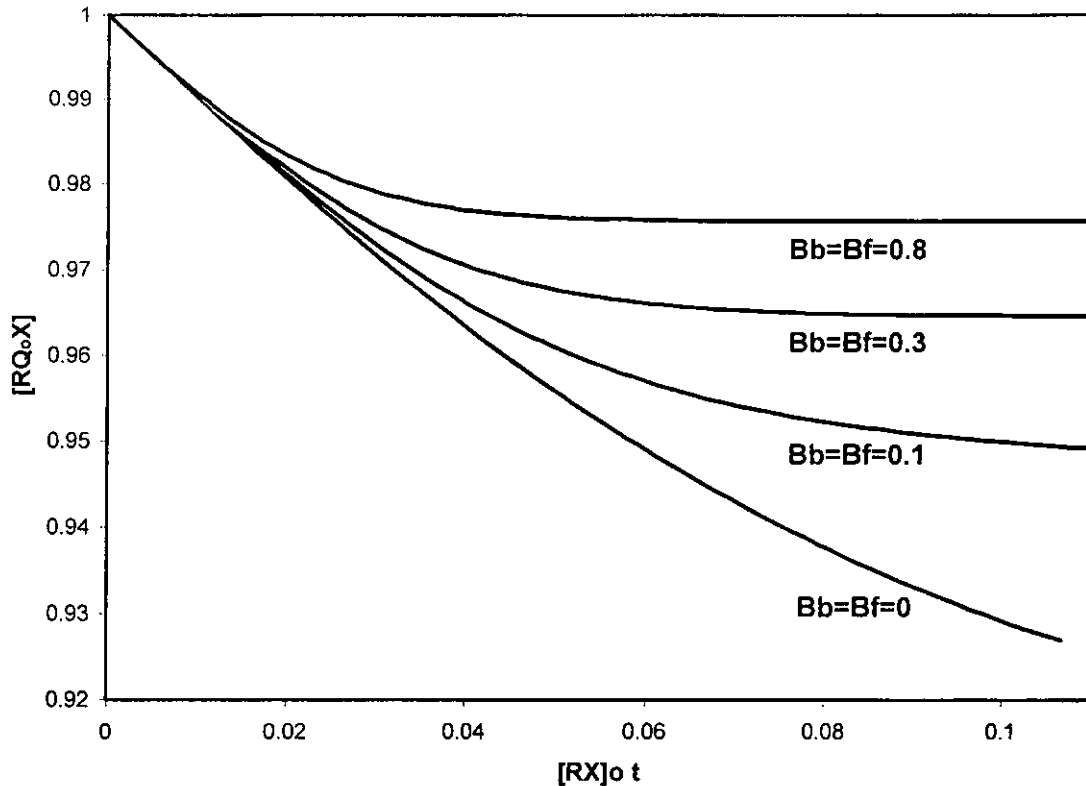


Figura A4.2. Concentración de cadenas durmientes (momento cero) cuando $\beta_b = \beta_f$.

Si no hay efectos difusionales, $\beta_b = \beta_f = 0$, las cadenas durmientes disminuyen por que no hay restricciones para que se activen, por lo que constantemente se producen radicales poliméricos, por activación de los radicales primarios y de las cadenas durmientes; la presencia de radicales, como se ha venido discutiendo trae consigo un crecimiento desordenado de las cadenas (ver Figura 5, del capítulo 4). Por el contrario, si ambas reacciones tienen efectos difusionales, en la Figura A4.2. la concentración de cadenas durmientes se incrementa al incrementar los efectos difusionales, ya que la activación de las mismas no se da con la misma facilidad que sin efectos difusionales, lo que hace que la concentración de radicales poliméricos no aumente, Figura A4.3. Si

recordamos que el propósito de una polimerización radicalica controlada es tener preferentemente a las cadenas en estado durmiente, para que cada vez que se activen, regresen de nuevo a dicho estado y así controlar el crecimiento. Nótese que cuando $\beta_b = \beta_f$, un aumento en la concentración de cadenas durmientes, implica una disminución en los radicales poliméricos y viceversa.

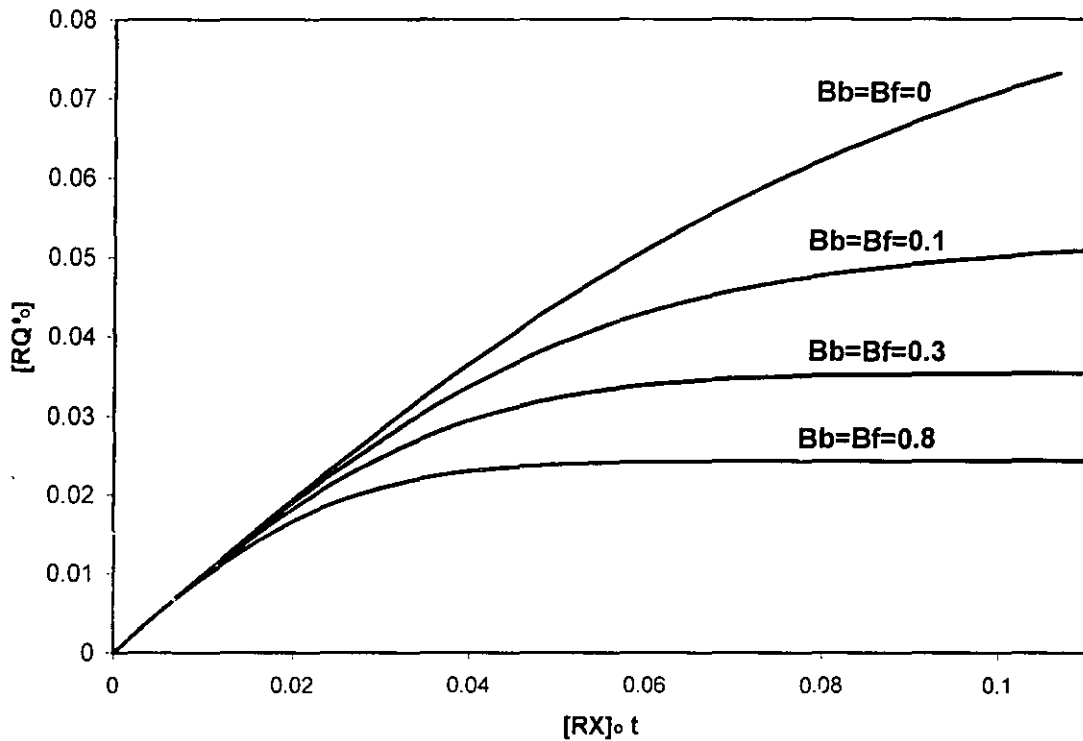


Figura A4.2. Concentración de radicales poliméricos (momento cero) cuando $\beta_b = \beta_f$.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Matyjaszewski, K. En *Controlled Radical Polymerization*, ACS. Symp. Ser., Matyjaszewski, Ed; ACS, Washington, D.C. 685, p.285. **1997**.
2. Colombiani, D. *Prog. Polym. Sci.*, 22, p. 1649-1720, **1997**.
3. Matyjaszewski, K. En *Controlled/Living Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K., Ed.; ACS Symposium Series 768: Washington, p 2. **2000**.
4. Zhu, S. *Macromol. Theory. Simul.*, 8, p. 29, **1999**.
5. Vivaldo-Lima, E.; Hamielec, A. E.; Wood, P. E. *Polym. React. Eng.*, 1 & 2, p. 87, **1994**.
6. Matyjaszewsky, K. ; Patten, T.E. ; Xia, J. *Am. Chem. Soc.* , 119, p. 674, **1997**.
7. Davis, A. K.; Paik, H-J.; Matyjaszewsky K. *Macromolecules*, 32, p.1767, **1999**.
8. Wang, J.L.; Grimaud, T. ; Matyjaszewsky, K. *Macromolecules*, 30, p. 6507, **1997**.
9. Vivaldo-Lima, E.; Hamielec, A. E.; Wood, P. E. *Polym. React. Eng.*, 1 & 2, p. 17, **1994**
10. Delgadillo-Velázquez, O.; Vivaldo-Lima, E.; Quintero-Ortega, I. A.; Zhu, S., enviado a *AICHE Journal*.
11. Delgadillo-Velázquez, O.; Vivaldo-Lima, E.; Quintero-Ortega, I. A.; Zhu, S; “*Effects of Difusión Controlled Reactions on Atom-Transfer Radical Polimerizations*”, por presentar en el microsimsposio “*Modeling of Novel Polymerization Process*”, dentro de la “*7th. Polymer Pacific Conference*”, Oaxaca, México, Diciembre de **2001**.

12. Szwarc, M. *Nature*, 176, p. 1168, 1956.
13. Butté, A.; Storti, G. Morbidelli M. *Chem. Eng. Sci.*, 54, p. 3225, 1999.
14. Wang, J. S. ; Gretza, D. ; Matyjaszewsky, K. *Abstr. Pap. Amer. Chem. Soc.* , 1995
15. Matyjaszewsky, K. ; Wang, J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 117, p. 5614, 1995.
16. Wang, J. S. ; Matyjaszewsky, K. *Macromolecules*, 28, 7901, 1995.
17. Wang, J. S. ; Matyjaszewsky, K. *Abstr. Pap. Amer. Chem. Soc.* , 1995.
18. Matyjaszewsky, K. ; Gaynor, S.C., *Polymeric Materials Science and Engineering*,
1999.
19. Matyjaszewsky, K. ; Kajiwara, A. *Macromolecules*, 31, p. 5695, 1998.
20. Matyjaszewsky, K.; Lin, C. H. *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 47, p. 221, 1991.
21. Curran, D.P. En *Comprehensive Organic Synthesis*, Trost, B.M., Fleming, I. , Eds.;
Pergamon: Oxford, U.K. , vol. 4, p. 715, 1991.
22. Patten, T. E; Xia, J.; Abernathy, T.; Matyjaszewsky, K. *Science* 272,
p.866, 1996.
23. Perec, V.; Barboui, B; Neumann, A; Ronda, J. C.; Zhao. M. *Macromolecules*,
29, p. 3665, 1996.
24. Dotson, N.A.; Galván, R.; Laurence, R. L.; Tirrel, M. En *Polymerization Process
Modeling*; Wiley-VCH: New York, 1996.
25. Ray, W. H. *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem.* C8(1) p. 1-56, 1972.
26. Rudin, A. En *The elements of Polymer Science and Engineering, An Introducing Text
for Engineers and Scintists*, 2nd Ed. Academic Press: New York. 1982.
27. Yu, Q.; Zeng, F.; Zhu, S. *Macromolecules*, 34, p. 1612, 2001.
28. Buback, M.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Klumperman, B.; Kuchta, F.-D.;
Manders, B. G.; O'Driscoll, K. F.; Russell, G. T.; Schweer, J. *Macromol.*

- Chem. Phys.*, 196, p. 3267, **1995**.
29. Buback, M.; Kuchta, F.-D. *Macromol. Chem. Phys.*, 198, p. 1455, **1997**.
30. Berger, K. C.; Meyerhoff, G. En *Rate Constants for Radical Polymerization* En *Polymer Handbook*; Brandup, J., Immergut, E. H., Eds.; Wiley: New York, p II/67, **1989**.
31. Ohno, K.; Goto, A.; Fukuda, T.; Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules.*, 31, p. 2699, **1998**.
32. Goto, A.; Fukuda, T. *Macromol. Rapid Commun.*, 20, p. 633, **1999**.
33. García Pérez R.; "Modelamiento de la cinética y pesos moleculares en la copolimerización con entrecruzamiento de metacrilato de metilo - etilén glicol dimetacrilato". Tesis de licenciatura, U.N.A.M., Facultad de química, octubre **2000**.
34. Gilbert, R. G., *Pure Appl. Chem.*, 68, p.1491, **1996**.
35. Gao. J. ; Penlidis. A. *J.M.S. –Rev. Macromol. Chem. Phys.* , C36(2), p. 199, **1996**.
36. Davis, K. A.; Paik, H.-J.; Matyjasweski, K. *Macromolecules*, 32, p. 1767, **1999**.
37. Matheson, M. S.; Auer, E. E.; Bevilacqua, E. B.; Hart, E. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5395, **1951**
38. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A.; Abe, A.; Bloch, D., Eds., *Polymer Handbook*; Wiley: N.Y., **1999**.
39. Metcalf, M; Reid, J. En *Fortran 90/95 Explained*; Oxford University Press: Oxford, **1996**.
40. . Matyjaszewski, K. En *Controlled/Living Radical Polymerization, ACS. Symp. Ser.*, Matyjaszewski, Ed; ACS, Washington, D.C. 768, p.211. **2000**.