



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE TERPOLIMERIZACIÓN DE  
ESTIRENO, METACRILATO DE METILO Y ANHÍDRIDO  
MALEICO.

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**INGENIERO QUÍMICO**  
P R E S E N T A  
**CELESTINO SILVA HERNÁNDEZ**

ASESOR: DR. ELIGIO PASTOR RIVERO MARTÍNEZ



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



**DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO**  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
PRESENTE

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Estudio de la Cinética de Terpolimerización de Estireno, Metacrilato de Metilo y Anhídrido Maleico.

que presenta el pasante: Celestino Silva Hernández  
con número de cuenta: 09732823-4 para obtener el título de:  
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 18 de Agosto de 2004

- PRESIDENTE IQ. Fernando Orozco Ferreyra
- VOCAL IQ. Ariel Bautista Salgado
- SECRETARIO Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez
- PRIMER SUPLENTE MC. Ricardo Paramont Hernández García
- SEGUNDO SUPLENTE IQ. Gilberto Atilano Amaya Ventura

## *AGRADECIMIENTOS*

---

---

**MADRE (Maria de los Ángeles Hernández Castro):** Por tu paciencia, cariño, ternura, el gran apoyo en toda tu vida con todo tu amor y en los momentos de angustia siempre estas ahí en comprender y en dar la solución a dicho problema y las ganas de siempre salir adelante.

**Padre (Q. Celestino Silva Hernández):** Por la máxima dedicación que tienes para que salga adelante, el gran apoyo, enseñarme a defenderme en la vida, como también el ayudarme en situaciones de sobrepresión y desesperación por la meta de alguna actividad ya que siempre me dedicas tu tiempo en situaciones difíciles para salir adelante.

**Hermano (Lic. Juan Silva Hernández):** Mi compañero de toda mi vida en situaciones buenas y en las situaciones malas, pero lo más importante estamos unidos a sobre pasar cualquier obstáculo y luchar por ser unos buenos profesionistas y hasta más.

**Lizette Dueñas Bustos:** Mi mejor compañera en toda la carrera, siempre estando en los momentos buenos y malos, además la convivencia y la unión durante toda la carrera me hiciste conocerte más como en persona y profesionalista, como consecuencia ver mi lado positivo y mi lado negativo, y siempre estaré agradecido de todo lo bonito que vivimos como compañero y pareja durante toda la carrera.

**Abuelita (Cecilia Castro Martínez):** Con tu gran ejemplo que me diste es el estar siempre alegre y la buena elaboración y dedicación hacia alguna actividad y sobre todo la paciencia.

**Abuelita (Esperanza Escalona Suárez):** Por el buen consejo de luchar en la vida y por corregir mis errores grandes o pequeños y este consejo como otros siempre lo seguiré aunque ya no estés con nosotros (En memoria de mi abuelita que en paz descansa).

**Abuelito (Juan Hernández Romero):** Siempre estuviste en mi corazón, y tus consejos que se mencionaban durante toda mi vida me han dado buenos resultados y siempre te recordaré (En memoria de mi abuelito que en paz descansa).

**Abuelito (Celestino Silva Hernández):** Por sus consejos y conocimientos de la carrera fueron muy útiles como también la manera de cómo luchar en la vida.

**Tíos (Mercedes Olguín Campos y Justo Silva Hernández):** En estar siempre conmigo y la dedicación, el apoyo en cuestiones de hogar y las grandes experiencias que tienen en sus vidas proyectándola en mi vida para evitar grandes errores; pero también los admiro tanto por tener esas grandes ganas de vivir.



## *AGRADECIMIENTOS*

---

---

**Director de tesis (Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez):** Por su dedicación y desempeño en todo el trabajo de la tesis y como la compañía de profesor en toda la carrera.

**Al LEM (Laboratorio Experimental Multidisciplinario):** A todo el LEM por haberme apoyado en muchas cosas para el buen desempeño profesional desde las pequeña ayuda hasta los grandes esfuerzos para apoyarme en el buen cumplimiento de todas mis metas ya que toda mi carrera estuve en el LEM y agradezco mucho a todos los participantes y en particular a mis profesores que integran este laboratorio.

**A todos mis profesores de la facultad:** Los que me apoyaron durante toda la carrera y también la convivencia en el trabajo de equipo, por su buen desempeño y de la actividad diaria.

**Primos, tíos y sobrinos:** Por la convivencia de todos ustedes y sentirme siempre en estar acompañado en la vida.

## ÍNDICE

<b><u>OBJETIVO Y ALCANCE</u></b>	1
<b><u>INTRODUCCIÓN</u></b>	2
<b><u>CAPÍTULO 1 CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES</u></b>	4
1.1 Polímeros y Polimerización	4
1.2 Cinética de Polimerización por Radicales Libres	14
1.3 Copolimerización	23
<b><u>CAPÍTULO 2 FENÓMENOS DIFUSIONALES INHERENTES</u></b>	32
2.1 Difusión de Radicales Primarios y Efecto Jaula	33
2.2 Difusión de Macrorradicales y Efecto Gel	35
2.3 Efectos Difusionales en las Reacciones de Propagación y Transferencia	44
<b><u>CAPÍTULO 3 PARTICIPACIÓN DE COMPLEJOS</u></b>	46
3.1 Formación de Complejos de Tipo Donador Aceptor de Electrones	48
3.2 Modelo de Participación del Complejo	53
3.3 Composición de Copolímeros	58
3.4 Velocidad de Copolimerización	61
<b><u>CAPÍTULO 4 ESTUDIO EXPERIMENTAL</u></b>	68
4.1 Procedimiento Experimental	68
4.2 Plan Experimental	71
<b><u>CAPÍTULO 5 RESULTADOS</u></b>	72
5.1 Resultados Obtenidos	72
5.2 Interpretación y Análisis de los Resultados	77
5.3 Discusión de los Resultados	88
<b><u>CONCLUSIONES</u></b>	89
<b><u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u></b>	90

## **OBJETIVOS**

Los objetivos consisten principalmente en tratar de comprender la naturaleza de las reacciones de terpolimerización de anhídrido maleico, estireno y metil metacrilato, mediante la determinación aproximada de:

1) Las constantes cinéticas, 2) la posible influencia de la concentración de complejos sobre la velocidad de polimerización y 3) la detección de fenómenos difusionales que afecten la velocidad de polimerización.

## **ALCANCE**

Lograr un avance en el desarrollo de la caracterización de la cinética de terpolimerización y establecer las bases para posteriores estudios que conlleven a una determinación completa de las constantes cinéticas, las constantes de acomplejación, las relaciones de reactividad y los parámetros de los fenómenos difusionales presentes, tomando en cuenta que solo es un estudio del comportamiento cinético.

## INTRODUCCIÓN

El estudio de las reacciones de copolimerización entre dos o más monómeros ha recibido una gran atención, debido a la diversidad de estructuras que pueden ser formadas mediante la modificación de las condiciones de reacción y la proporción de los monómeros en la alimentación. Esta flexibilidad permite producir polímeros con determinadas propiedades químicas, físicas y mecánicas, apropiadas para su uso final. Sin embargo, es necesario conocer como se llevan a cabo las reacciones para poder sintetizar los polímeros con las características deseadas. Es conveniente aclarar que la relación de condiciones de síntesis y las propiedades es muy compleja y en este trabajo solo se indagará algunos aspectos de la cinética.

El presente trabajo se enfoca al estudio teórico y experimental de la cinética de terpolimerización de sistemas que involucran al anhídrido maleico. Estos sistemas tienen gran importancia porque el anhídrido maleico proporciona propiedades de interés a los polímeros como son: mayor estabilidad térmica, fotosensibilidad, actividad biológica (actividad antitumoral y antiviral estas investigaciones por lo regular están patentadas), entre otras. Además, la inserción de grupos funcionales en la cadena polimérica permite efectuar reacciones posteriores de modificación de los polímeros. En la literatura se menciona que existen varios miles de patentes de copolímeros de anhídrido maleico, lo que destaca su uso potencial.

El anhídrido maleico, como todos los monómeros 1,2 disustituídos, es un monómero que no homopolimeriza fácilmente, bajo condiciones comunes de polimerización, pero reacciona fácilmente con otros monómeros como el estireno, para formar copolímeros del tipo alternado ya que tienen mayor utilidad este tipo de estructuras. Debido a la diferencia de polaridad, sobre el doble enlace, entre los dos monómeros, éstos forman complejos del tipo donador aceptor de electrones. La copolimerización se lleva a cabo, muy probablemente, con la participación de estos complejos durante la etapa de propagación. El estudio formal de estos sistemas de copolimerización comenzó a principios de la década de los setentas con los trabajos de Seiner y Litt [1] quienes postularon el modelo de participación del complejo para explicar el carácter alternado de estos copolímeros. Sin embargo, desde entonces ha habido una gran discusión en torno a la participación de los complejos; algunos autores consideran que aun cuando el complejo se forme, éste no se adiciona a las cadenas en crecimiento.

En este trabajo de tesis se estudia en particular la cinética de terpolimerización de estireno, metacrilato de metilo y anhídrido maleico. Es conveniente mencionar que en la literatura existen muy pocos trabajos sobre la terpolimerización de sistemas con formación de complejos y prácticamente ninguno sobre la cinética del sistema estireno, metacrilato de metilo y anhídrido maleico.

El trabajo se estructura de la siguiente manera: el capítulo 1 trata los sistemas generales de las polimerizaciones y los tipos de polimerización, la cinética por radicales libres como sus pasos (iniciación, propagación transferencia y de terminación) y la teoría de la copolimerización. En el capítulo 2 se mencionan los tres fenómenos difusionales inherentes que son el efecto jaula, efecto gel y el efecto vítreo que se presentan en los pasos de la polimerización.

La importancia de la participación del complejo en sistemas alternados se tratan en el capítulo 3 consistiendo en la formación del complejo, el modelo de complejos tipo donador y aceptor de electrones y la composición de copolímeros como la velocidad de este. El capítulo 4 comprende el estudio experimental consistiendo en el procedimiento y el plan experimental. Y por último el análisis de estos resultados como es el caso de la obtención de la conversión la identificación de los grupos funcionales y el estudio de la cinética y la discusión de los resultados se desarrollan en el capítulo 5.

# CAPÍTULO 1

## GENERALIDADES DE LA POLIMERIZACIÓN

### 1.1 POLÍMEROS Y POLIMERIZACIÓN

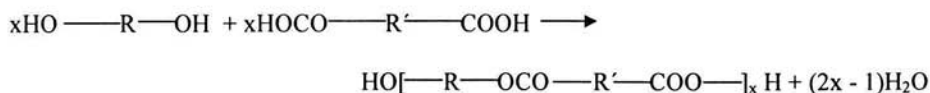
Tanto las macromoléculas naturales, como las hechas por el hombre, deben su gran tamaño al hecho de que son polímeros, es decir, cada una está formada por muchísimas unidades más simples, idénticas entre sí o, al menos químicamente muy similares unidas en forma regular. Se forman por un proceso conocido como polimerización, o sea, la unión de muchas moléculas pequeñas para generar otras muy grandes. Los compuestos simples que dan origen a los polímeros se denominan monómeros.

En 1929 W. H. Carothers sugirió una clasificación de polímeros en dos grupos:

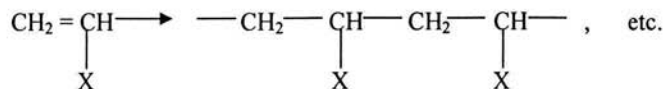
- \* polímeros de condensación
- \* polímeros de adición.

Los polímeros de condensación son aquellos que en sus fórmulas moleculares les faltan algunos átomos que estaban presentes en los monómeros.

Por ejemplo, la formación de un poliéster por la reacción típica de condensación entre monómeros bifuncionales con la eliminación de agua, es:



Los polímeros de adición son aquellos en los cuales no se eliminan pequeñas moléculas como en el caso de la polimerización por condensación. Los grupos de polímeros de adición más importantes incluyen los obtenidos a partir de monómeros vinílicos insaturados, de acuerdo a la siguiente reacción:



La clasificación de Carother fue posteriormente corregida por Flory quien se basó en el mecanismo mediante el cual se forma los dos tipos de polímeros.

Los polímeros de condensación se forman comúnmente por el mecanismo intermolecular en el que reaccionan los grupos reactivos *por etapas*; mientras que los polímeros de adición se forman a partir de reacciones *en cadena* que involucran algún tipo de centro activo.

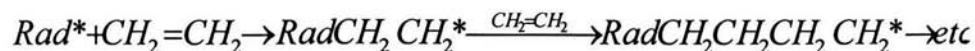
Algunas de las consecuencias de las diferencias entre los mecanismos en cadena y en etapas se dan en la tabla 1.1

**Tabla 1.1. Diferencias entre la polimerización en cadena y la polimerización por etapas [2].**

POLIMERIZACIÓN EN CADENA	POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS
<ul style="list-style-type: none"> <li>* El crecimiento de la cadena sólo se da añadiendo los monómeros uno a uno.</li> <li>* La concentración de los monómeros disminuye continuamente conforme la reacción se lleva a cabo.</li> <li>* Los polímeros se forman con un alto peso molecular desde el comienzo de la reacción y el peso molecular cambia poco durante la reacción.</li> <li>* Largos tiempos dan altos rendimientos pero afectan poco al peso molecular del polímero.</li> <li>* La mezcla de reacción contiene sólo monómeros, altos polímeros y aproximadamente <math>10^{-8}</math> partes de cadenas en crecimiento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Cualquier par de moléculas presentes pueden reaccionar.</li> <li>* El monómero desaparece al inicio de la reacción: a <math>DP^1</math> 10, el monómero permanece en menos de 1%.</li> <li>* El peso molecular de los polímeros se va elevando continuamente a lo largo de la reacción.</li> <li>* Se requieren largos tiempos de reacción para obtener polímeros de alto peso molecular.</li> <li>* Para cualquier grado de avance de la reacción todas las especies moleculares están presentes en una distribución calculable.</li> </ul>

### Polimerización por reacción en cadena.

Consiste en una serie de reacciones, cada una de las cuales consume una partícula reactiva y genera otra similar, de modo que cada reacción individual depende de otra previa. Las partículas reactivas pueden ser radicales libres, cationes o aniones. Un ejemplo típico es la polimerización del etileno. En éste, las partículas que propagan la cadena de reacciones son radicales libres los cuales reaccionan sucesivamente con etileno de acuerdo a la siguiente reacción:



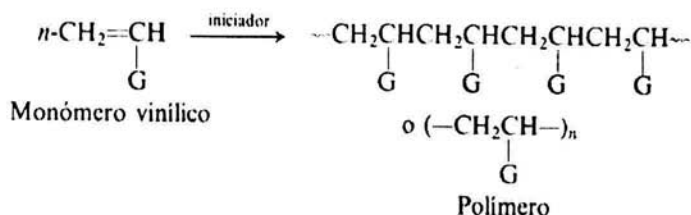
Como puede observarse; los radicales libres se agregan a una molécula de monómero para formar un nuevo radical libre más grande.

<sup>1</sup> Grado de Polimerización

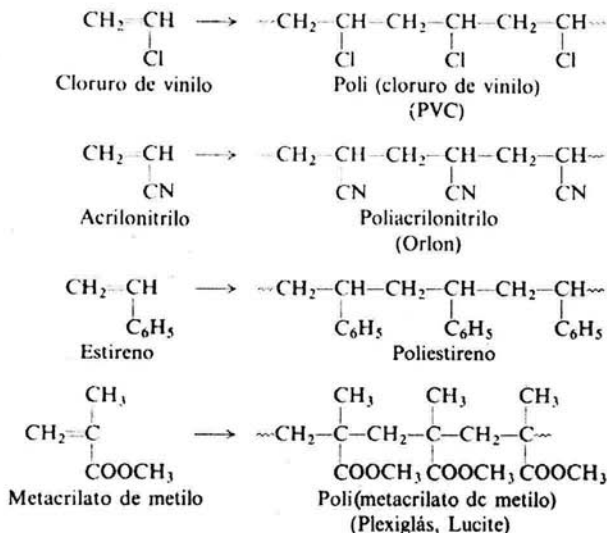
## Algunos tipos de polimerización por reacción en cadena (adición).

### Polimerización vinílica por radicales libres

La polimerización del etileno y de los etilenos sustituidos se da bajo condiciones en que se generan radicales libres, a partir pequeñas cantidades de un iniciador, tal como un peróxido.

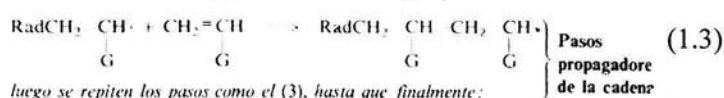
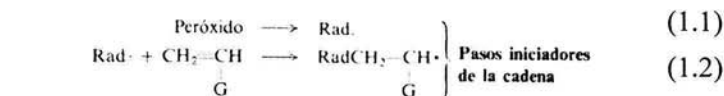


La reacción se realiza en los carbonos con doble enlace -los grupos vinílicos- por lo que se denomina *polimerización vinílica*. Se puede usar una amplia variedad de monómeros con *grupos colgantes* (G) diferentes unidos a la cadena de polímero, como por ejemplo;

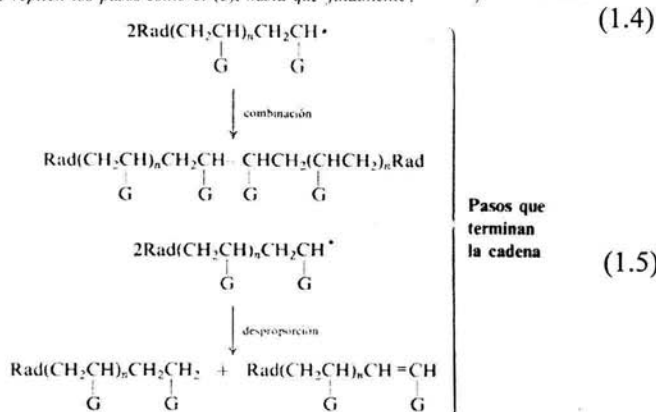


La polimerización implica la adición de radicales libres al doble enlace del monómero: en donde primero sucede la adición del radical libre generado con el iniciador y luego la adición de la molécula creciente del polímero. Esto constituye desde luego un ejemplo de una polimerización por reacción en cadena.





*luego se repiten los pasos como el (3), hasta que finalmente:*



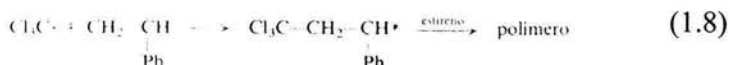
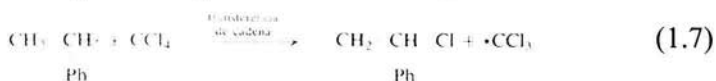
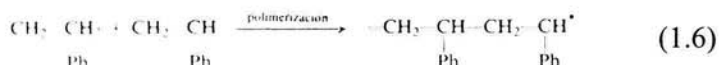
El consumo de un radical libre es acompañado en cada paso por la formación de otro, más grande. En un instante determinado, se interrumpe la cadena debido a que sólo se consumen radicales libres sin generar otros más; dando lugar a la **Combinación o Desproporción** de dos radicales.

Al agregar ciertos compuestos, se puede modificar drásticamente el proceso de polimerización. Por ejemplo, en la polimerización de estireno en presencia de tetracloruro de carbono, el estireno polimeriza con la misma rapidez que en su ausencia pero el poliestireno resultante tiene un peso molecular promedio inferior, conteniendo pequeñas cantidades de cloro. Esto constituye un ejemplo de **transferencia de cadenas**, o sea la terminación de una cadena de polimerización (1.7), con la iniciación simultánea de otra (1.8).

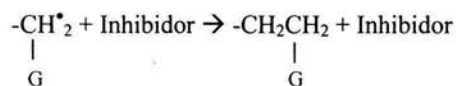
El monómero de estireno se adiciona al radical en crecimiento (1.6) para continuar la reacción en cadena. A continuación, el radical sustrae un átomo del agente de transferencia (1.7), para terminar la cadena de la polimerización original y generar a la vez una partícula nueva ( $\cdot\text{CCl}_3$ ), la que inicia una nueva cadena de polimerización (1.8).

No se afecta la rapidez de la polimerización debido a que es remplazada una reacción en cadena, ya que se reduce el número promedio de pasos propagadores de la cadena en cada reacción, disminuyendo el peso molecular promedio del polímero.

De tal forma que compite el agente de transferencia con el monómero por los radicales en crecimiento, llamándose a esto constante de transferencia y que es la razón entre las constantes de rapidez para (1.7) y (1.6),  $k_{\text{transferencia}} / k_{\text{polimerización}}$ , siendo esto una medida de la efectividad del agente de transferencia para reducir el peso molecular del polímero.

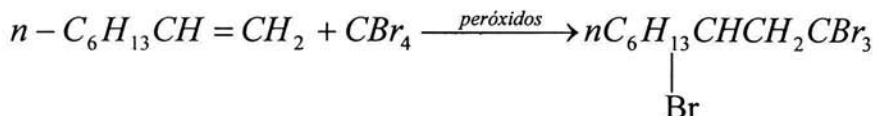


Un compuesto o sustancia agregada en las etapas de la polimerización puede reaccionar con el radical libre en crecimiento para generar otro radical libre que no es suficientemente reactivo como para adicionarse al monómero; por lo que queda interrumpida una reacción en cadena y no se comienza ninguna nueva; tal sustancia es llamada **inhibidor**<sup>2</sup>. Muchas aminas, fenoles y quinonas actúan como inhibidores. Aunque no se conoce su modo exacto de adición, parece claro que se convierten en radicales libres que no se adicionan al monómero; en cambio pueden combinarse entre sí o desproporcionarse, o bien unirse a otro radical en crecimiento, con lo que detiene una segunda reacción en cadena.



Pueden interferir con el proceso de polimerización ciertas sustancias que actúan como agentes de transferencia o inhibidores, aunque estén presentes sólo en trazas, como impurezas. Por esta razón los monómeros manufacturados que se emplean, son productos orgánicos industriales estrictamente puros.

Un ejemplo en donde el alqueno es de reactividad baja y el agente de transferencia en cambio es muy reactivo, la polimerización sencillamente no se lleva a cabo. En tal situación sólo se observa la adición del "agente de transferencia" al doble enlace.

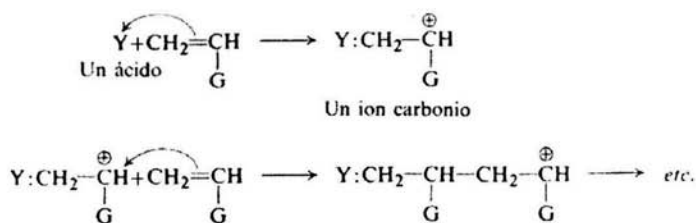


<sup>2</sup> No es reactivo: no puede iniciar una cadena nueva

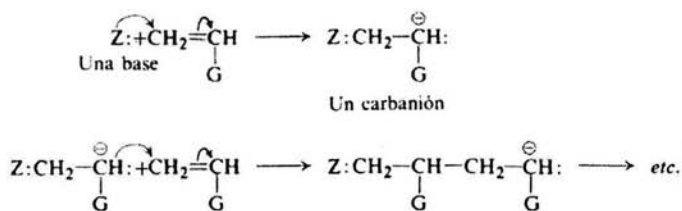
## Polimerización iónica. Polímeros vivos

La reacción de polimerización en cadena puede proceder con iones, en vez de radicales libres, como iniciadores; siendo cationes (ácidos) o aniones (bases).

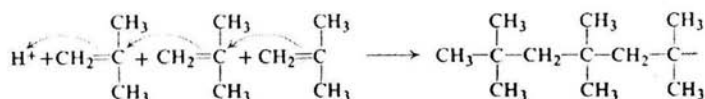
### Polimerización Catiónica



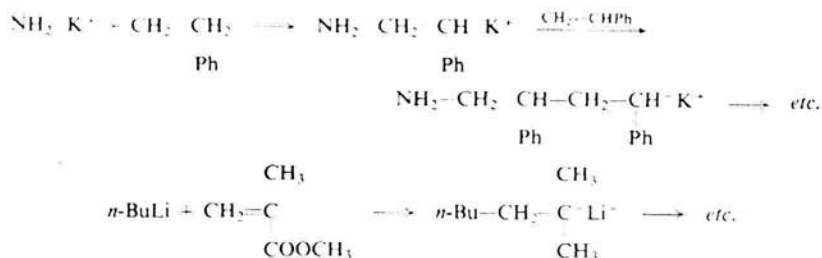
### Polimerización Aniónica



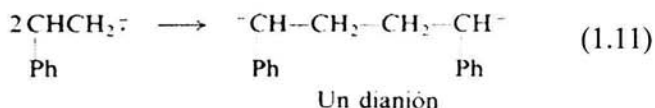
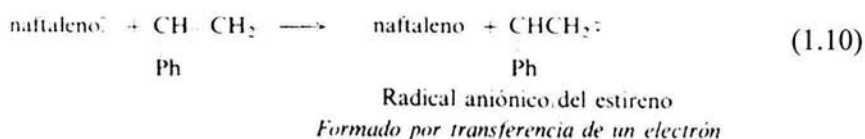
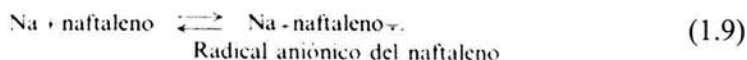
La **polimerización catiónica** es iniciada por *ácidos*. El isobutileno, por ejemplo, se polimeriza catiónicamente para dar un material pegajoso que se emplea en adhesivos. Su copolimerización con un poco de isopreno produce el *caucho butílico* que se usa para fabricar cámaras y forros para neumáticos. Se pueden emplear varios ácidos: ácido sulfúrico,  $\text{AlCl}_3$  o  $\text{BF}_3$  con trazas de agua.



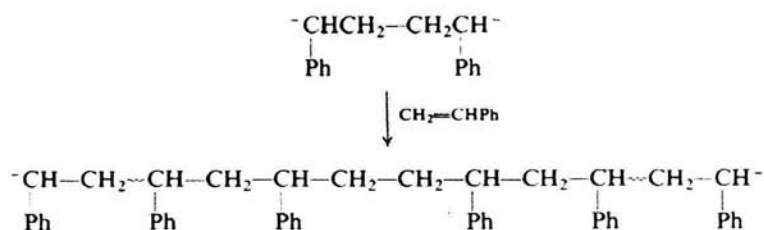
La **polimerización aniónica** se inicia con bases:  $\text{Li}^+ \text{NH}_2^-$ , por ejemplo, o compuestos organometálicos, tales como el n-butillio; así,



Se pueden emplear metales activos, como Na o Li; en estos casos la iniciación es algo más complicada, como en la polimerización del estireno por la acción del sodio metálico y el naftaleno. Un átomo de sodio transfiere un electrón al naftaleno (1.9) para formar un radical aniónico que dona el electrón al estireno (1.10) para generar el radical aniónico del estireno, el cual dimeriza, como lo hacen muchos otros radicales libres (1.11).



El dianión resultante es el verdadero iniciador, que comienza a crecer por ambos extremos:



En 1956, Michael Szwarc, publicó las observaciones siguientes. Cuando se trató una muestra de estireno con un poco de iniciador de sodio y naftaleno, se produjo una polimerización rápida que se completó al cabo de unos pocos segundos.

Al agregar más estireno, éste también se polimerizó; las determinaciones viscosímetras indicaron que el peso molecular del poliestireno era ahora mayor que antes.

### Polimerización por coordinación

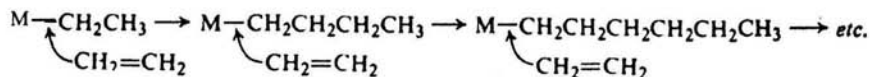
Cuando se habla de iones orgánicos como propagadores de cadenas, se debe considerar que cada uno de ellos debe estar equilibrado por un ión de carga opuesta, el *contraión*. Un carbanión en desarrollo, por ejemplo, se encuentra asociado más o menos firmemente con un catión metálico, como  $\text{Li}^+$  o  $\text{Na}^+$ . Estos pares iónicos o agregados incluso más grandes pueden desarrollar funciones importantes en la polimerización. Si la unión entre el centro reactivo y el metal es apreciablemente covalente, se dice que el proceso es una *polimerización por coordinación*. La cadena orgánica creciente no es un anión verdadero, sino que su reactividad se debe a su *carácter aniónico*.

Hasta 1953, casi toda la polimerización vinílica de importancia comercial era por medio de radicales libres. Desde entonces, sin embargo, la polimerización iónica ha revolucionado el campo, principalmente en la forma de la polimerización por coordinación. Siguiendo los descubrimientos de Karl Ziegler, del Instituto Max Planck para las investigaciones del Carbón, y de Giulio Natta, del Instituto Politécnico de Milán, quienes recibieron conjuntamente el Premio Nobel por estos trabajos en 1963, se han desarrollado catalizadores que permiten un control del proceso de la polimerización hasta un grado que nunca había sido posible.

Estos catalizadores de Ziegler-Natta son complejos de halogenuros de metales de transición con compuestos organometálicos, un ejemplo típico es: el trietilaluminio-tricloruro de titanio. La reacción comprende una adición nucleofílica al doble enlace carbono-carbono del monómero, siendo el nucleófilo el grupo orgánico con carácter aniónico del compuesto organometálico creciente.

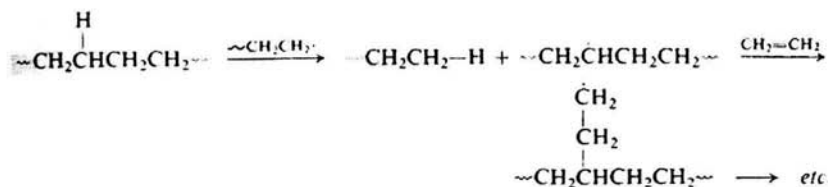
Puede ser que el metal de transición tenga además la función de complejarse con los electrones  $\pi$  del monómero, con lo que sujeta a éste en el lugar de la reacción.

La polimerización resulta ser así una inserción de moléculas de alqueno en el enlace entre el metal y el grupo alquilo creciente, como se aprecia en el ejemplo de la formación de polietileno:



La polimerización con catalizadores Ziegler-Natta tiene dos ventajas importantes sobre la polimerización por radicales libres: (a) origina moléculas *lineales*; y (b) permite un *control estereoquímico*.

El polietileno que se obtiene por el proceso de radicales libres tiene una estructura fuertemente ramificada, la que se debe a una transferencia de cadenas de tipo especial, en la que el agente de transferencia *es una molécula de polímero*, donde se separa un átomo de hidrógeno en alguna parte de la cadena del polímero, lugar en que crece una ramificación, como se observa en el siguiente esquema:



En cambio, el polietileno hecho con el proceso por coordinación es virtualmente no ramificado. Estas moléculas lineales se pueden empaquetar muy bien, por lo que se dice que el polímero tiene un *alto grado de cristalinidad*; el resultado es un polietileno con mayor punto de fusión y una densidad más alta que el polietileno producido por radicales libres (*de baja densidad*), y que además tiene una resistencia mecánica mucho mayor.

[Un segundo aspecto de gran importancia de la polimerización por coordinación es el *control estereoquímico*. El propileno, por ejemplo, podría polimerizar con cualquiera de tres arreglos (figura 1.1). En el proceso de polimerización por radicales libres se obtienen polímeros atácticos, mientras que en el proceso de polimerización por coordinación usando catalizadores del tipo Ziegler-Natta es posible sintetizar polímeros con alto grado de tacticidad.

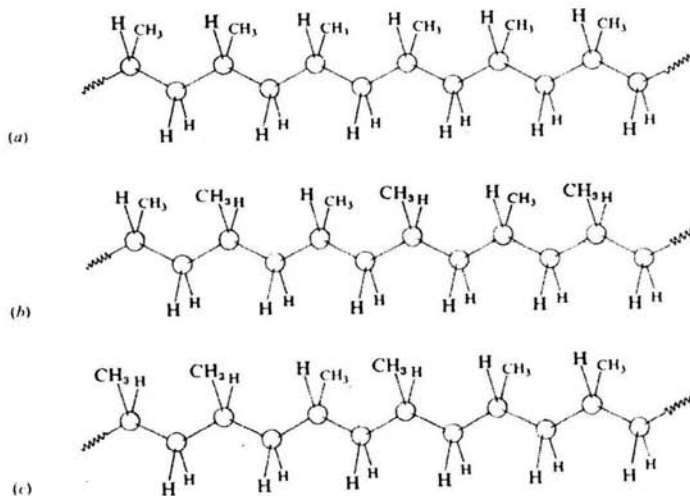


Figura 1.1 Polipropileno. (a) Isotáctica. (b) Sindiotáctica, (c) Atáctica[3].

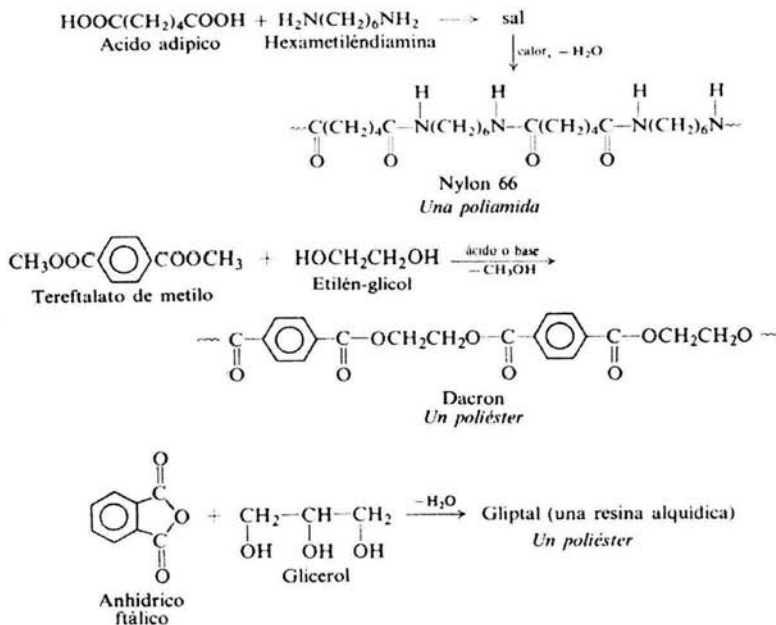
## Polimerización por reacción en etapas

Consiste en una serie de reacciones, en donde cada una de ellas es esencialmente independiente de la anterior, es decir, el polímero que se forma se debe a que el monómero reacciona con más de un grupo funcional. Por ejemplo un glicol reacciona con un ácido dicarboxílico para formar un éster; pero cada unidad de éster simple aún contiene un grupo que puede reaccionar con otro grupo funcional y da como consecuencia una molécula más grande, la cual a su vez puede seguir reaccionado y así sucesivamente.

### Algunos tipos de polimerización por etapas (condensación)

Algunos ejemplos de polímeros de condensación son las proteínas y la celulosa. El tipo de productos formados en una reacción por condensación es determinado por la funcionalidad del monómero, esto se debe a un número promedio de funciones reactivas de grupos por moléculas de monómeros. La monofuncionalidad de los monómeros da polímeros lineales. Los monómeros polifuncionales, con más de dos grupos funcionales por molécula dan lugar a polímeros ramificados ó entrecruzados.

Otros ejemplos como los ácidos carboxílicos reaccionan con aminas para dar amidas y con alcohol para formar ésteres. Cuando un ácido que contiene más de un grupo  $-COOH$  reacciona con una amina con más de un grupo  $-NH_2$ , o con un alcohol con más de  $-OH$ , resultan *poliamidas* y *poliésteres*; por ejemplo:



## 1.2 CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES

### Polimerización por vía radicales libres

La polimerización se lleva a cabo en tres pasos:

- Iniciación.
- Propagación o el crecimiento de la cadena activa (radical libre) por la secuencia de adición de monómeros.
- Terminación de la cadena activa lo cual produce moléculas de polímero. .

### Iniciación

La iniciación es la primera etapa de la polimerización por vía radical libre y consiste en dos pasos. La disociación de un iniciador para generar dos radicales primarios, seguido por la sencilla adición de la molécula del radical al monómero (paso de la asociación). La disociación del iniciador (I-I) da dos moléculas de radicales libres (I\*), la reacción de disociación se puede representar de la siguiente manera:



Donde  $k_d$  es la constante de disociación. Esta constante de disociación puede expresarse por la ecuación de Arrhenius para tomar en cuenta la dependencia con la temperatura.

$$K_d = A \exp(-E_a / RT) \quad (1.13)$$

Donde  $E_a$  es la energía de activación para la disociación. El coeficiente cinético depende fuertemente de la temperatura. Diferentes iniciadores varían con la naturaleza del solvente usado en la polimerización (Ver tabla 1.2).

Los iniciadores son componentes que contienen un grupo lábil. El enlace de este grupo se puede romper por la radiación de calor, como también por rayos ultravioleta o gamma. Un ejemplo importante de la descomposición de un iniciador para formar radicales libres se ilustra a continuación con el peróxido de benzoilo.

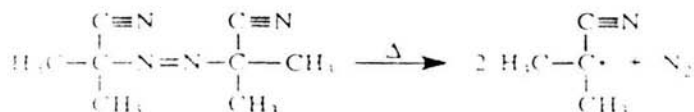




**Tabla 1.2.** Las constantes de la velocidad de disociación para algunos iniciadores en solución [4].

Iniciador	Solvente	T (°C)	K <sub>d</sub> (s <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (kJ mol <sup>-1</sup> )
Peróxido de Benzoilo	Benceno	30	4.8*10 <sup>-8</sup>	116
		70	1.38*10 <sup>-5</sup>	
	Tolueno	30	4.94*10 <sup>-8</sup>	121
		70	1.10*10 <sup>-5</sup>	
AIBN <sup>3</sup>	Benceno	40	5.44*10 <sup>-7</sup>	128
		70	3.17*10 <sup>-5</sup>	
	Tolueno	70	4.0*10 <sup>-5</sup>	121

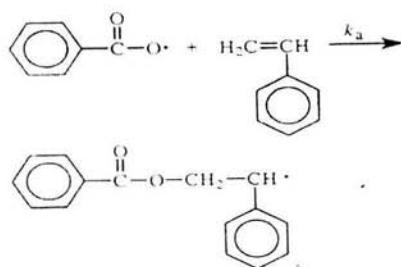
Otro grupo importante de iniciadores lo constituyen los compuestos del tipo azo (R-N=N-R). El ejemplo más representativo de este grupo es el (AIBN), la descomposición térmica del AIBN produce dos radicales de cianoisopropil y una molécula de nitrógeno de acuerdo a la siguiente reacción, en donde la descomposición del azo-bis-isobutyronitrilo se lleva a cabo de la siguiente manera



En el segundo paso de la iniciación (asociación) una molécula de monómero (M) captura radical del iniciador. La adición se puede representar como:



Donde la  $k_a$  es la constante de asociación del monómero. En el caso específico de la polimerización del estireno por el peróxido de benzoilo, la adición ocurre como:



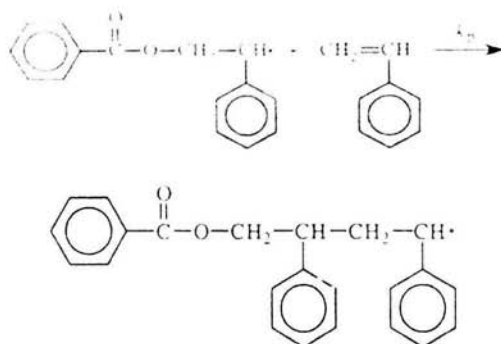
<sup>3</sup> 2,2'-azobis(isobutyronitrilo)

## Propagación

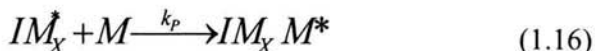
El siguiente paso llamado propagación, consiste en la adición del monómero al radical libre, de acuerdo a la siguiente reacción:



Donde la  $k_p$  es la constante de propagación. Por ejemplo en la adición del estireno con peróxido de benzoilo como iniciador, el primer paso de la propagación es:



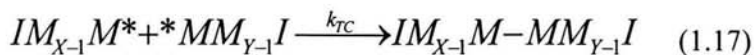
Al adicionar el monómero se van uniendo en cadena durante toda la etapa de la propagación, esto se representa de una manera general por la reacción:



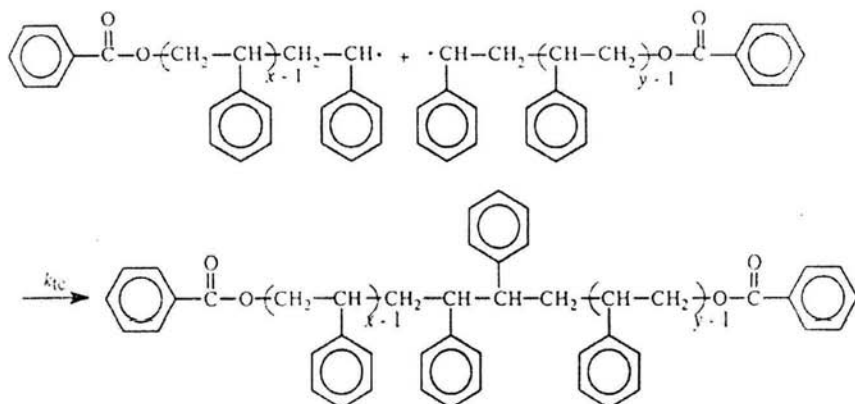
En esta reacción la "x" representa el número de monómeros que están unidos a la cadena macromolecular.

## Terminación

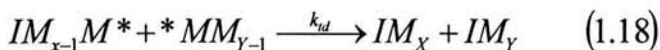
La propagación continuará hasta que algún proceso de terminación ocurra. La terminación de dos radicales libres de grado de polimerización 'x' y 'y', se lleva a cabo por un mecanismo bimolecular de terminación. La terminación puede ocurrir por **combinación** para dar una simple cadena de grado de polimerización 'x + y' mediante la formación de un enlace covalente entre las dos cadenas del radical que se combinan. Esto se ilustra por la reacción siguiente:



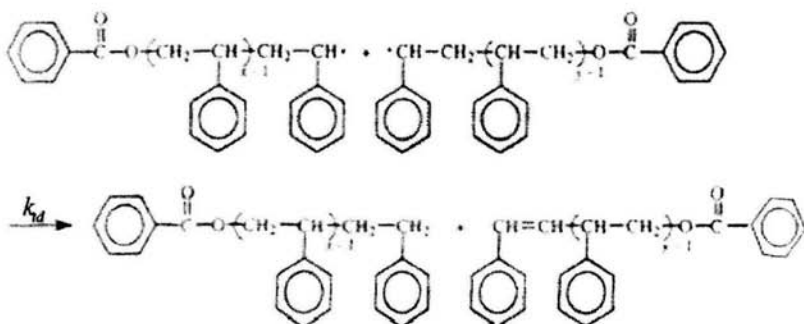
Un ejemplo es la polimerización del estireno, donde la terminación por combinación se da de la siguiente manera:



Por otra parte también se considera que la terminación pueda ocurrir por medio de una reacción de **desproporción** en la cual se obtienen dos cadenas terminales, por las moléculas del estireno. En este caso una cadena terminal tiene un grupo de carbón insaturado mientras que la otra cadena al final se satura completamente. En ambos casos de terminación, se plantea una cadena terminal (terminación por desproporción), o ambas terminales (terminación por combinación) conteniendo la iniciación del grupo radical libre de la molécula del iniciador. En el caso de terminación por combinación, el grupo peróxido de benzoilo cubre ambas terminales de la cadena. Esto indica la importante diferencia entre un iniciador verdadero, el cual vuelve a incorporarse en la cadena terminada y la polimerización catalítica la cual promueve la polimerización, pero es totalmente recuperada al final de esta.



Por ejemplo en la polimerización del estireno, la terminación por desproporción se da de la siguiente manera:

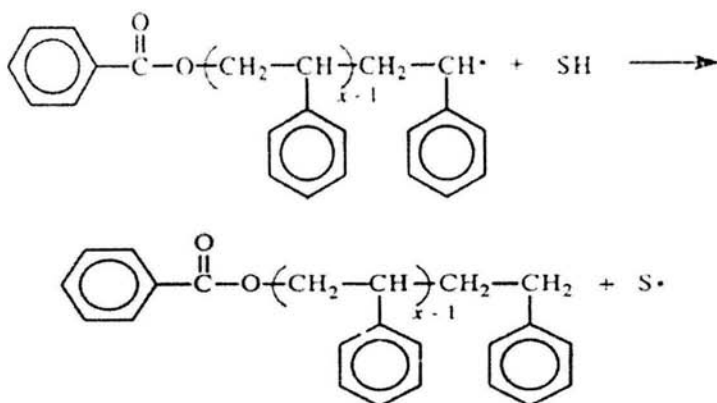


## Transferencia

Además de la terminación por combinación y desproporción, otro mecanismo de terminación es por **transferencia de cadena**; el cual ocurre por la adición del hidrógeno desde un iniciador, monómero, polímero, o una molécula de solvente. Se representara la transferencia del hidrógeno por esta reacción:



En donde se observa que SH es un solvente o cualquier otra molécula con un hidrógeno que reacciona, por ejemplo, en el caso del iniciador peróxido de benzoilo en la polimerización del estireno, en terminación por transferencia de cadena ocurre de la siguiente manera:



Como se puede observar en la reacción anterior, el agente de transferencia (SH) se convierte en un radical libre, el cual puede agregar unidades de monómero.

Algunos ejemplos de constantes de velocidad de propagación y terminación son dados en la Tabla 1.3. Ambos  $k_p$  y  $k_t$  muestran una fuerte dependencia de la temperatura, así ilustrado por los datos del estireno.

Las constantes de velocidad pueden variar diversos órdenes de magnitud dependiendo el tipo del monómero (varía con la naturaleza química del grupo sustituyente del monómero).

## Ecuaciones de Velocidad

La velocidad completa de polimerización ( $R_0$ ) en una polimerización por radicales libres es la velocidad de propagación ( $R_p$ ), la cual es obtenida por la ecuación:

$$R_0 \equiv R_p = k_p [IM_x^*] [M] \quad (1.20)$$

Esta expresión hace la suposición de que todos los radicales libres tienen la misma reactividad en reacciones de propagación, sin importar su tamaño. La velocidad de propagación de radicales libres es muy grande; bajo condiciones típicas, un polímero puede tener peso molecular de 10 millones formándose tan solo en 0.1 segundos.

**Tabla 1.3.** Representación de valores de constantes de velocidad de propagación ( $k_p$ ) y terminación ( $k_t$ ) [4].

Monómero	T (°C)	$k_p$	$k_t$
		L (mol s) <sup>-1</sup>	L (mol s) <sup>-1</sup>
Estireno	25	44	48
	30	55	51
	60	176	72
Acetato de vinilo	25	1012	59
Cloruro de vinilo	25	3130	2300
Cloruro de vinildieno	25	8.6	0.175
Acilonitrilo	25	52	5
Etileno	83	470	1050
Metilmetacrilato	60	513	47

Un problema de la ecuación de la velocidad de polimerización es que al momento de obtener la velocidad de polimerización la concentración del radical  $[IM^*_x]$  normalmente no se conoce. Para resolver este problema, la concentración de radical  $[IM^*_x]$  puede ser determinada asumiendo un estado estacionario (constante) sobre la mayor parte del proceso de polimerización. Desde que los radicales se forman en el paso de la iniciación y se consumen en el paso de la terminación, la condición del estado estacionario (constante) se puede expresar como:

$$R_i = R_t \quad (1.21)$$

Como descrito previamente, el proceso de iniciación implica dos pasos separados:

- (1) La disociación del iniciador
- (2) Y la asociación del monómero.

La velocidad global de iniciación es controlada por el paso más lento, el cual es la disociación del iniciador. La velocidad de disociación, expresada como la rapidez de desaparición de iniciador es obtenida por la expresión siguiente:

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d [I] \quad (1.22)$$

Donde  $[I]$  se usa representando la concentración del iniciador (I-I).

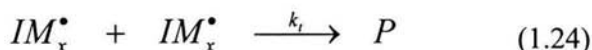
Para obtener una expresión para la velocidad de polimerización, es necesario considerar sólo los radicales del iniciador que se agregan al monómero y por lo tanto contribuyen a la polimerización. Algunos radicales del iniciador se unen con otros radicales o se descomponen parcialmente en productos no iniciadores.

Entonces se deduce que solo una fracción,  $f$ , de los radicales formados es efectiva, al contribuir al proceso de polimerización. La eficiencia del iniciador está en el rango de 30% a 80% (por ejemplo, la eficiencia para AIBN es de 60% sobre una gran variedad de concentración de monómeros). La fracción efectiva de radicales de iniciador puede entonces introducirse y la expresión de velocidad de iniciación es:

$$R_i = 2fk_d[I] \quad (1.23)$$

El factor de 2 aparece en la ecuación de la velocidad de iniciación debido al hecho que dos radicales se producen en cada paso de la disociación.

La velocidad de terminación es la suma de las velocidades de desaparición de radicales por reacciones de terminación por combinación y desproporción. Sin pérdida de generalidad, la terminación por combinación y desproporción se puede expresar como:



Donde  $P$  representa al polímero desactivado y la constante de velocidad de terminación,  $k_t$ , es la suma de las constantes individuales de la velocidad de terminación por combinación y desproporción ( $k_t = k_{tc} + k_{td}$ ). Por lo tanto la ecuación de velocidad de terminación se puede escribir en la reacción general de la terminación.

$$R_t = -\frac{d[IM_x^\bullet]}{dt} = 2k_t[IM_x^\bullet]^2 \quad (1.25)$$

El factor 2 es porque dos radicales desaparecen en cada paso de la terminación. Considerando la ecuación de estado estacionario y las ecuaciones de velocidad de iniciación y terminación, la expresión para la concentración del radical, es:

$$[IM_x^\bullet] = \left( \frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} \quad (1.26)$$

Finalmente la sustitución de esta última ecuación<sup>4</sup> de velocidad de polimerización proporciona lo siguiente en función de  $R_0$ .

$$R_0 = k_p \left( \frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad (1.27)$$

Esta ecuación muestra que la velocidad de polimerización es proporcional a la concentración del monómero y a la raíz cuadrada de la concentración del iniciador.

El grado de polimerización promedio en cualquier tiempo puede obtenerse por la relación entre la velocidad de propagación y la velocidad de terminación:

$$\overline{X}_n = \frac{R_p}{R_t} \quad (1.28)$$

En la cual, aplicando la suposición de estado estacionario, queda como:

$$\overline{X}_n = \frac{k_p [M]}{2(k_t f k_d [I])^{1/2}} \quad (1.29)$$

<sup>4</sup> Es importante mencionar que la ecuación para  $R_0$  da la velocidad de polimerización a un tiempo arbitrario  $t$  cuando la concentración de iniciador y monómero son:  $[I]$  y  $[M]$  a ese tiempo. Estas concentraciones se sabe que difieren de la concentración inicial en la polimerización. Las relaciones entre  $[I]$  y  $[I_0]$  y entre  $[M]$  y  $[M_0]$  son obtenidas por la ecuación de velocidad. Por ejemplo la concentración del iniciador es obtenida por medio de la velocidad de disociación: La nueva ecuación integrada de un " $t=0$ " a tiempos dados " $t$ "

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

donde:

$$[I] = [I]_0 \exp(-k_d t)$$

Similarmente la concentración del monómero es obtenida por el paso de propagación (ecuación 1.16) así:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [IM_x^*] [M]$$

En la cual integrando nos da:

$$[M] = [M]_0 \exp(-k_p [IM_x^*] t)$$

En las derivaciones de la ecuación (1.25) se ha considerado sólo la terminación por combinación y desproporción.

La terminación por transferencia de cadena puede afectar solamente el grado de polimerización (ecuación 1.28).

La ecuación (1.28) debe ser modificada para incluir esta contribución de la velocidad de terminación. Así el proceso de transferencia de cadena incrementa la velocidad global de terminación.

Por lo tanto el grado de polimerización debe decrecer según la ecuación (1.28). Pudiendo escribir el grado de polimerización promedio en el caso de terminación por los tres mecanismos de terminación

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_{tc} + R_{td} + R_{tr}} \quad (1.30)$$

Donde  $R_{tr}$  es la velocidad de terminación por transferencia de cadena que se obtiene de la ecuación (1.19) y se representa de la siguiente manera:

$$R_{tr} = k_{tr} [IM_x^*] [SH] \quad (1.31)$$

Reestructurando la ecuación (1.30) y substituyendo la ecuación de velocidad para  $R_{tr}$  de la ecuación (1.31) y la  $R_p$  de la ecuación (1.20), el grado de polimerización se puede expresar como:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_0} + C \left( \frac{[SH]}{[M]} \right) \quad (1.32)$$

Donde  $(\bar{X}_n)_0$  es el grado de polimerización en la ausencia de la transferencia de cadena en la ecuación (1.30) y  $C$  es el coeficiente de transferencia de cadena, definido como:

$$C = \frac{k_{tr}}{k_p} \quad (1.33)$$

Valores representativos de las constantes de la transferencia de cadena para varios monómeros comunes y agentes de transferencia de cadena (iniciador, monómero, polímero, solvente, o aditivo) son dados en la Tabla 1.4

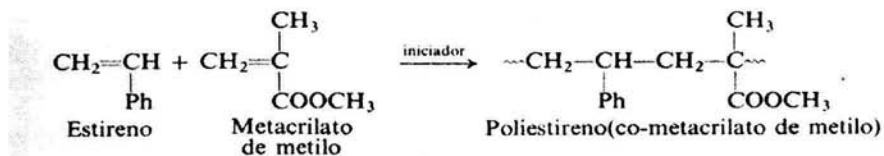


Tabla 1.4. Valores de las constantes de transferencia de cadena [4].

Monómero	Agente de transferencia en cadena	T (°C)	C*10 <sup>4</sup>
Estireno	Estireno	25	0.279
		50	0.35 - 0.78
	Poliestireno	50	1.9 - 16.6
	Peróxido de benzoilo	50	0.13
	Tolueno	60	0.125
Metacrilato de metilo	metacrilato de metilo	30	0.1107
		70	0.2
	poli(metacrilato de metilo )	50	0.22 -1000
	Peróxido de Benzoilo	50	0.01
	Tolueno	60	0.17

### 1.3 COPOLIMERIZACIÓN

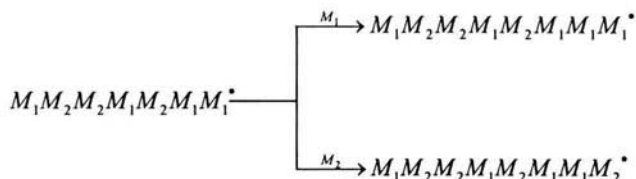
Hasta el momento solamente se ha tratado la polimerización de un solo monómero para formar un homopolímero, es decir, un polímero hecho de unidades idénticas, salvo, por supuesto, en los dos extremos de la macromolécula. Ahora bien, si se procede a la polimerización de dos (o más) monómeros, se obtiene un copolímero, o sea, un polímero que contiene dos (o más) tipos de unidades monómeras en la misma molécula. Por ejemplo:



Por copolimerización se pueden obtener materiales con propiedades que difieren de las de ambos homopolímeros. Se considera el estireno como ejemplo, si se polimeriza solo, resulta un buen aislante eléctrico que, moldeado adecuadamente, proporciona partes integrantes de radios, televisores y automóviles.

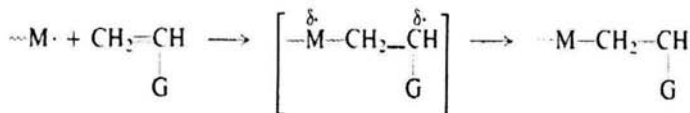
Su copolimerización con butadieno (30%) agrega tenacidad; con acrilonitrilo (20-30%), aumenta la resistencia al impacto y a los hidrocarburos; con anhídrido maleico, resulta un material que es soluble en agua por hidrólisis, por lo que se le emplea como dispersante. El copolímero, en el cual predomina el butadieno (75% butadieno, 25% estireno) es un elastómero, siendo desde la Segunda Guerra Mundial el principal sustituto del caucho que se manufactura en los Estados Unidos.

Se explicará el proceso de copolimerización más detenidamente. Se considera la polimerización vinílica por radicales libres de dos monómeros,  $M_1$  y  $M_2$ ; el radical libre que crece puede reaccionar con cualquiera de los dos monómeros, en cada paso, para continuar la reacción en cadena, de acuerdo al siguiente esquema:



Es importante considerar en primer lugar la concentración relativa de los dos monómeros; cuanto mayor es la concentración de un monómero determinado, tanto mayor será la probabilidad de que sea incorporado a la cadena y tanto más grande será la abundancia de sus unidades en el producto final.

Luego están las *reactividades* relativas de los monómeros frente a la adición de radicales libres: en general, será tanto más importante la probabilidad de incorporación en el polímero, cuanto mayor sea la reactividad del monómero. Se sabe que la reactividad del doble enlace carbono-carbono en la adición de radicales libres es afectada por la estabilidad del radical nuevo que se forma; los factores que tienden a estabilizar al producto radicalico también tienden a hacerlo con el radical libre inicial en el estado de transición, de modo que el radical libre más estable tiende a formarse más rápidamente. Ahora bien, la estabilidad de un radical libre depende del acomodo del electrón impar. El grupo sustituyente (El grupo G en la reacción que se muestra abajo) puede estabilizar al radical por deslocalización: por ejemplo, el grupo fenilo del estireno, por medio de la generación de un radical bencílico; el grupo vinílico del 1,3 butadieno, a través de la formación de un radical alílico; el grupo  $-\text{COOCH}_3$  del metacrilato de metilo, por medio de un radical cuyo oxígeno acílico ayuda a llevar el electrón impar.



El tipo de copolímero que se podría obtener, con base en lo comentado hasta este punto, se puede ilustrar con la copolimerización del estireno ( $M_1$ ) y butadieno ( $M_2$ ). La reacción puede proceder por medio de cualquiera de los dos radicales en desarrollo: uno que termina con una unidad estireno ( $\sim\text{M}_1^*$ ), o bien, uno que termina con una unidad butadieno ( $\sim\text{M}_2^*$ ). Cualquiera de estos radicales se puede unir a cualquiera de los monómeros para generar un copolímero cuyas unidades estireno y butadieno se hallan distribuidas *al azar* a lo largo de la molécula:



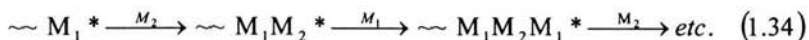
Con estos monómeros en particular, la copolimerización es efectivamente al azar. Ahora bien, sucede que el butadieno es aproximadamente de 1 a 4 veces más reactivo frente a los dos tipos de radicales libres que el estireno, de modo que si las concentraciones de monómeros fueran iguales, tenderían a predominar las unidades butadieno en el producto. Además, y puesto que se consume más rápidamente el butadieno, las concentraciones relativas de los monómeros cambiarían a medida que la reacción avanza, con lo que también cambiaría la composición del polímero que se está produciendo.

Se pueden compensar estos efectos ajustando la proporción de monómeros que se alimentan al reactor; es efectivamente posible la producción de copolímeros de cualquier composición deseada, si se controla la proporción en la carga.

De hecho, es poco frecuente la copolimerización verdaderamente al azar, tal como se observa para el caso del estireno y el butadieno. La copolimerización presenta, en general, una tendencia más o menos importante a la *alternación* de las unidades monómeras. Un caso extremo lo constituye el del estilbena (1,2-difenileno) y el anhídrido maleico, los cuales copolimerizan con una alternación absolutamente regular de las unidades: se obtiene un copolímero 50:50, cualquiera que sea la razón de alimentación.



Esto significa que un radical en desarrollo que termina con una unidad tiende a adicionarse al monómero *opuesto*. Es evidente que la reactividad de un monómero *depende* de la naturaleza del radical que lo ataca.



El anhídrido maleico es mucho más reactivo que el estilbena ante radicales que terminan con una unidad estilbena y el estilbena es mucho más reactivo que el anhídrido maleico ante el otro tipo de radical (individualmente, estos dos compuestos sólo se autopolimerizan con extrema dificultad). Una tendencia menos pronunciada -y más típica- hacia la alternación, la presentan el estireno y el metacrilato de metilo; en este caso, frente a cualquiera de los radicales (por ejemplo,  $\sim M_1^*$ ), el monómero "opuesto" ( $M_2$ ) es alrededor de dos veces más reactivo que el "mismo" monómero ( $M_1$ ).

La tendencia a la copolimerización alternante fue establecida sobre una base cuantitativa por R. Mayo[5], del Instituto de Investigaciones de Stanford, y Cheves Walling[5], de la Universidad de Utah, mientras trabajaban en los laboratorios de la U. S. Rubber Company. Sus investigaciones fueron fundamentales para el desarrollo de la química de los radicales libres; por primera vez se demostró claramente la dependencia de la reactividad con la naturaleza del radical atacante, lo que condujo directamente al concepto de los *factores polares*, los cuales no solamente operan en la copolimerización por radicales libres, sino en reacciones de todo tipo de los radicales libres.

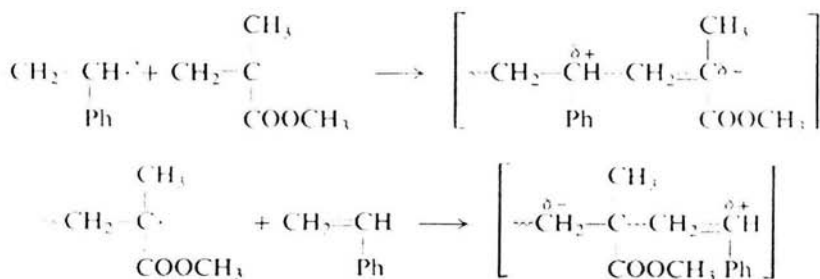
La interpretación de Mayo y Walling[6] fue básicamente la siguiente. Aunque los radicales libres son neutros, presentan cierta tendencia a ganar o perder electrones, por lo que presentan algún carácter de reactivos electrofílicos o nucleofílicos.

Los estados de transición para sus reacciones pueden ser polares, en los que la parte radicalica puede adquirir una carga parcial negativa o positiva a expensas del sustrato, el alqueno, en el caso de adición.

En la copolimerización, un sustituyente generalmente ejerce el mismo efecto polar -atracción o liberación de electrones sobre el radical libre y sobre el alqueno (monómero) del cual derivó el radical.

Una atracción electrónica hace electrofílico al radical libre pero también deja menos apto para proporcionar electrones al alqueno, electrones que el radical "busca". En consecuencia, el radical libre se adicionará preferentemente a un monómero que contenga un grupo liberador de electrones. En forma análoga, un radical nucleofílico que contiene un grupo liberador de electrones elegirá un monómero que contenga un sustituyente que atrae electrones.

El estireno y el metacrilato de metilo tienden a alternarse porque sus sustituyentes son de polaridad opuesta: el grupo  $-\text{COOCH}_3$  de metacrilato tiende a atraer electrones; en el estireno, el grupo fenilo tiende a liberarlos (por resonancia). Por lo tanto, se estabilizan los estados de transición para la adición a los monómeros opuestos:



Recientemente se ha puesto en duda el concepto de los estados de transición polares, al menos para las reacciones en las que se sustrae hidrógeno, como en la halogenación. Se ha sugerido que en estos casos los grupos atractores o liberadores de electrones afectan la reactividad simplemente porque fortalecen o debilitan los enlaces de los hidrógenos del sustrato.

Si se definen los efectos polares sobre las reacciones de radicales libres como efectos que se deben a una atracción o liberación electrónica y no que sean debidos al acomodo del electrón impar entonces no cabe duda acerca de su existencia; lo que deja campo a la duda es la *interpretación* de tales efectos.

Se debe tener presente que los efectos polares se *superponen* a los que se deben a la deslocalización del electrón impar. Así por ejemplo, tanto el estireno, como el butadieno, son sumamente reactivos ante cualquier radical, puesto que el estado de transición contiene un radical libre bencílico o alílico incipiente.

Se pueden obtener copolímeros no solamente a partir de dos monómeros sino también con tres, cuatro o más. No sólo se pueden hacer por reacción en cadena con radicales libres sino también por cualquiera de los otros métodos de polimerización que se han descrito previamente: iónico, de coordinación o en reacción por etapas. Las unidades monómeras se pueden distribuir de varias formas, lo que depende de la técnica empleada. En los *copolímeros en bloque*, se alternan secciones compuestas de un monómero con secciones formadas por el otro:

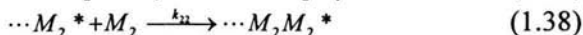
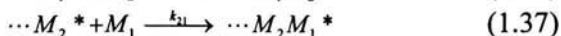
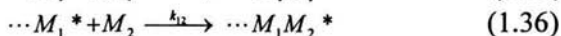


En los *copolímeros injertados*, se injerta una ramificación de un tipo en la cadena del otro tipo:



### Ecuaciones cinéticas en la copolimerización por radicales libres

En una copolimerización por radicales libres de dos monómeros, son posibles cuatro pasos de propagación, que son mostrados en las ecuaciones (1.35) - (1.38). Donde en cada paso de la propagación tiene su propia constante de velocidad  $k_{ij}$ ; el primer subíndice  $i$  identifica al monómero al final de la cadena de propagación ( $\sim\sim M_i^*$ ) y el segundo subíndice  $j$  identifica al monómero adicionado. Las velocidades de desaparición de los monómeros  $M_1$  y  $M_2$  pueden ser obtenidas por los pasos individuales en los que  $M_1$  y  $M_2$  son consumidos.



Las ecuaciones de velocidades son por lo tanto:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[\dots M_1^*][M_1] + k_{21}[\dots M_2^*][M_1] \quad (1.39)$$

Y

$$- \frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [\cdots M_1^*][M_2] + k_{22} [\cdots M_2^*][M_2] \quad (1.40)$$

En el caso del terpolímero (tres monómeros). El número de pasos de la propagación podría incrementar de cuatro a nueve y de esto se obtienen tres ecuaciones de velocidad a considerar. Durante la copolimerización es importante poder predecir cómo varía la composición del copolímero como una función de la reactividad del comonómero y la concentración en cualquier tiempo. Al disminuir el monómero aumenta la estructura del copolímero y cualquier cambio relativo en la composición de la mezcla del comonómero, se refleja en la composición del copolímero formado al instante. El cambio relativo en la composición del comonómero está dado por las ecuaciones de copolimerización instantánea. Se obtiene el cociente de la ecuación (1.39) y de la ecuación (1.40), dando lo siguiente:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] k_{11} [\cdots M_1^*] + k_{21} [\cdots M_2^*]}{[M_2] k_{12} [\cdots M_1^*] + k_{22} [\cdots M_2^*]} \quad (1.41)$$

Esta ecuación puede ser expresada en una forma más concisa y útil mediante la razón de reactividad de un monómero. Las razones de reactividades de monómeros 1 y 2 son definidas así:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (1.42)$$

y

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (1.43)$$

Con respecto a ( $r_1$ ) es simplemente la relación entre la constante de velocidad de propagación para la adición de  $M_1$  (homopolimerización) y la constante de adición de  $M_2$  (copolimerización) en una reacción de propagación de la cadena del radical cuya última unidad es de monómero 1 ( $\cdots M_1$ ). De manera similar, la razón de reactividad para el monómero 2 ( $r_2$ ) es la relación de las constantes de velocidad de propagación para la adición de  $M_2$  (homopolimerización) y la adición de  $M_1$  (copolimerización) en una reacción de propagación de la cadena del radical con monómero 2 al final del radical ( $\cdots M_2$ ). De las definiciones de las razones de reactividad, debe ser claro que, cuando ambas razones de reactividad se igualan a uno, no hay preferencia en la incorporación del monómero en la cadena ( $k_{11} = k_{12}$  y  $k_{22} = k_{21}$ ). Esto significa que la secuencia de monómeros en el copolímero es completamente al azar. Un ejemplo de copolimerización casi al azar o ideal es el estireno y 4-cloroestireno. Por otro lado, cuando ambas razones de reactividad son cero ( $k_{11} = k_{22} = 0$ ), la secuencia de monómeros en el copolímero es perfectamente alternada; la copolimerización del estireno y anhídrido maleico se aproxima a este último caso.

Cuando ambas razones de reactividad son mucho más grandes que la unidad ( $k_{ii} \gg k_{ij}$ ), se puede producir solo la homopolimerización o bloques de un mismo monómero en la copolimerización. Las razones de reactividad han sido determinadas por muchas combinaciones de monómeros importantes que han sido tabulados en varias fuentes de referencia, tal como el *POLYMER HANDBOOK*. Algunos valores se representan en la tabla 1.5. Las razones de reactividad para los pares de monómero menos comunes pueden ser calculadas por medio del esquema **Q-e** propuesto por Alfrey y Price[7]. En este enfoque, las constantes de velocidad de propagación  $k_{ij}$ , se representan de la siguiente manera:

$$k_{ij} = P_i Q_j \exp(-e_i e_j) \quad (1.44)$$

Donde  $P_i$  es la reactividad del radical  $M_i^*$ ,  $Q_j$  es la reactividad del monómero  $M_j$ , y  $e$  es la polaridad del radical  $M_i^*$  ó  $M_j^*$ . Siguiendo la definición de la razón de las reactividades de las ecuaciones (1.42) y (1.43) se tiene:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \left( \frac{Q_1}{Q_2} \right) \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (1.45)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \left( \frac{Q_2}{Q_1} \right) \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (1.46)$$

**Tabla 1.5.** Ejemplos de razones de reactividad en copolimerización por radical libre[4].

Monómero 1	Monómero 2	r1	r2
Etileno	Acetato de vinilo	0.13	1.23
	Monóxido de Carbono	0.025	0.004
	Propileno	3.2	0.62
Estireno	Acilonitrilo	0.29	0.02
	Butadieno	0.82	1.3
	Benceno de divinilo	0.26	1.18
	Anhidrido Maleico	0.097	0.001
	Metacrilato de Metilo	0.585	0.478
	4-Cloruro de estireno	0.816	1.062
	Cloruro de vinildieno	1.7	0.11
Cloruro de vinilo	Cloruro de vinildieno	0.205	3.068

Los valores de  $Q$  y  $e$  también han sido tabulados para muchos monómeros. La tabla 1.6 da los valores de algunos monómeros importantes comercialmente. En el caso del estireno, uno de los más comunes comonómeros, los valores de  $Q$  y  $e$  son asignados 1.0 y -0.8, respectivamente.

En general el valor de la razón de reactividad es independiente de la naturaleza del iniciador y de solvente en la copolimerización por radicales libres; sin embargo, depende débilmente de la temperatura.

**Tabla 1.6.** Los valores de  $q$ - $e$  de la copolimerización por radical libre[4].

Monómero	Q	e
Acrilamida	0.23	0.54
Acrylonitrilo	0.48	1.23
Butadieno	1.7	-0.5
Etileno	0.016	0.05
Isobutileno	0.023	-1.2
Isopreno	1.99	-0.55
Anhídrido Maleico	0.86	3.69
Acido Metacrílico	0.98	0.62
Metacrilato de Metilo	0.78	0.4
Pirrolidona de N-vinil	0.088	-1.62
Estireno	1	-0.8
Acetato de vinilo	0.026	-0.88
Cloruro de vinilo	0.056	0.16
Cloruro de vinilidieno	0.31	0.34

Una limitación de la ecuación (1.41) de copolimerización es el uso de la concentración del radical en la cadena, la cual usualmente no se conoce. Usando las definiciones de las razones de reactividad y asumiendo una concentración de estado estacionario del radical para cualquier  $\dots M_1^* y \dots M_2^*$  durante la propagación, la ecuación (1.40) de composición instantánea del copolímero fue derivada por Mayo y Lewis[6]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \left( r_1 [M_1] + [M_2] \right)}{[M_2] \left( [M_1] + r_2 [M_2] \right)} \quad (1.47)$$

La velocidad relativa de desaparición del monómero es igual a la velocidad relativa de la incorporación del monómero, la ecuación (1.47) se puede usar para estimar la composición del copolímero cuando las razones de reactividad son conocidas. Por otro lado conociendo la concentración de los monómeros y la composición del copolímero se pueden obtener los valores experimentales de las razones de reactividad. Una forma equivalente a la ecuación (1.47) puede ser obtenida utilizando las fracciones de cada monómero en la alimentación y la fracción de un tipo de monómero en el copolímero. Para esta propuesta, la fracción molar del monómero 1 en la mezcla es definida de la siguiente manera:

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (1.48)$$



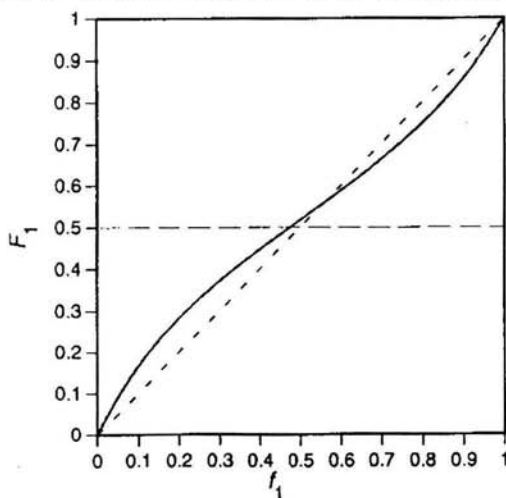
Donde  $f_1 + f_2 = 1$ : De forma similar la fracción molar del monómero 1,  $F_1$ , en el copolímero se define como:

$$F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (1.49)$$

Donde  $F_1 + F_2 = 1$ . Si el numerador y el denominador de la ecuación (1.49) se dividen entre  $d[M_2]$ , se usan las ecuaciones (1.47) y (1.48) dando la siguiente relación:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (1.50)$$

Una ilustración de varias relaciones posibles entre  $f_1$  y  $F_1$  se da en la figura 1.2 indicando que  $F_1 = f_1$  cuando  $r_1=r_2=1$  para el caso de la copolimerización ideal o perfectamente aleatoria ilustrada por la línea (- - -). La inspección de la ecuación (1.50) también indica que  $F_1=0.5$  cuando  $r_1=r_2=0$ . Esto indica que la secuencia del copolímero es siempre alternada y es, por lo tanto, independiente de la concentración de monómeros. Este caso es ilustrado por la línea (- -) en la figura 1.2. Un ejemplo común de una copolimerización, no precisamente alternante, es la de estireno y metil etil metacrilato representada por la curva de la figura 1.2.



**Figura 1.2.** La fracción molar del monómero 1 en el copolímero, ( $F_1$ ) contra la fracción molar del monómero 1 en la alimentación ( $f_1$ ) [4].

- 1) En un caso ideal ( $r_1 = r_2 = 1$ ) es representado por (- - -).
- 2) En otro caso alternando ( $r_1 = r_2 = 0$ ) representado por (- -).
- 3) En por último una copolimerización particularmente alternada (La copolimerización de estireno y metil etil metacrilato, donde  $r_1 = 0.585$  y  $r_2 = 0.478$ ) se representan por la línea recta.

## CAPÍTULO 2

### FENÓMENOS DIFUSIONALES INHERENTES

Las reacciones de polimerización descritas en el capítulo anterior se llevan a cabo en condiciones en que los fenómenos de difusión pueden controlar las velocidades de algunas de las reacciones elementales. Estos fenómenos son muy importantes por que modifican la velocidad de reacción y las propiedades de los productos obtenidos. De hecho a altas conversiones casi todas las reacciones elementales pueden convertirse en reacciones controladas por difusión. Dentro de estas reacciones se incluyen las de terminación de macrorradicales, propagación e iniciación. Estas reacciones controladas por difusión han sido relacionadas con los fenómenos conocidos como efecto gel, efecto vítreo y efecto jaula, respectivamente.

El efecto jaula es la representación de una esfera de compuestos que no participan en la polimerización pero impiden el paso del iniciador como radical hacia el monómero en la etapa de iniciación.

El efecto gel o también conocido como efecto Trommsdorff-Norrish ha sido atribuido al decremento de la constante de velocidad de terminación causado por la disminución en la movilidad de las cadenas de macrorradicales en otras palabras el efecto gel es la presentación en tres etapas de la terminación como es el movimiento traslacional de los centros activos, el movimiento de segmentos de los grupos de carbomo que esta constituidos en la cadena larga y por último el enlace químico de dos grupos activos. La importancia de este fenómeno radica en que afecta profundamente las propiedades del producto final, debido a un ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares. El efecto gel puede causar, además, la indeseable condición de una elevación descontrolada de la temperatura del reactor. Por otro lado, los efectos jaula y vítreo se presentan en una polimerización en masa a muy alta conversión, bajo condiciones en que la alta concentración de polímero obstaculiza el movimiento de los radicales primarios y el monómero.

Y por último se presenta el efecto vítreo que se define como la congelación de los centros activos teniendo la propiedad de un vidrio (parcialmente no existe ningún movimiento) que es donde ya básicamente no existe ningún movimiento que este se sitúa en muy altas conversiones.

A continuación se revisa cada uno de estos efectos y su influencia en la velocidad de polimerización.

---

## 2.1 DIFUSIÓN DE RADICALES PRIMARIOS Y EFECTO JAULA.

---

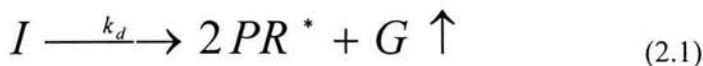
La reacción de iniciación en una polimerización por radicales libres involucra la descomposición de la moléculas del iniciador para generar radicales primarios muy activos capaces de iniciar nuevas cadenas de polímero. Sin embargo, debido a que estos radicales primarios son generados en pares y éstos se encuentran muy cerca uno de otro, existe una alta probabilidad de que reaccionen entre sí. Sólo los radicales que logran difundirse para alejarse uno de otro pueden reaccionar con moléculas de monómeros para iniciar la polimerización. La fracción de radicales primarios que logran iniciar la polimerización se conoce como eficiencia del iniciador,  $f$ , el cual puede tomar valores entre 0 y 1.

El concepto de jaula de radicales primarios, el cual se refiere a las moléculas vecinas circundantes (radicales crecientes, cadenas de polímeros, moléculas de solventes) que actúan como una jaula que impide el libre escape de los radicales, fue primeramente introducido por Frank y Rabinowitch[8]. El valor de la eficiencia del iniciador está ligado a los fenómenos de difusión de escape de la jaula. En un gran número de artículos se ha tomado este factor de eficiencia como un parámetro constante. Si el factor de eficiencia es o no constante en la polimerización es aún un tema de discusión. Sin embargo, algunos autores han mostrado que la eficiencia disminuye ligeramente a conversiones altas debido al incremento de la viscosidad en el medio de reacción. Recientes resultados experimentales muestran que la eficiencia del iniciador puede cambiar dramáticamente con la conversión del monómero al modificarse las propiedades físicas y de transporte del medio de reacción.

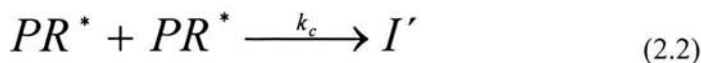
Los primeros modelos teóricos para predecir la eficiencia del iniciador se basaron en la cinética química de las reacciones en lugar de los fenómenos de difusión. Arai y Saito[9] fueron los primeros en señalar la importancia de los fenómenos de difusión. Ellos emplearon la teoría generalizada del volumen libre para calcular la variación del coeficiente de difusión de radicales primarios en el medio de la reacción. Stickler[10] estudió la cinética de la polimerización del sistema  $B_2O_2$  /MMA cerca de su punto de transición vítrea y se encontró que la eficiencia del iniciador varió en el rango 0.1-0.2. En 1985, Ito [11] desarrolló un modelo para describir el efecto jaula en la polimerización por radicales libres y propuso una ecuación para estimar la eficiencia del iniciador. Una teoría elaborada para describir el decremento de la eficiencia del iniciador a altas conversiones fue presentador por Russell et al[12]. Ellos fueron capaces de calcular  $f$  a partir de datos experimentales y demostraron que  $f$  es independiente de la concentración del iniciador, aunque ésta depende del tipo de iniciador. Ellos también señalaron que  $f$  podría disminuir en muchos órdenes de magnitud más allá de una conversión crítica. Zhu y Hamielec[13] utilizaron los datos experimentales de Balke para mostrar la existencia de un cambio dramático de la eficiencia del iniciador cerca del punto de transición vítrea de la mezcla de reacción.

Recientemente, Achilias y Kiparissides[8] han propuesto un modelo para predecir la variación de la eficiencia del iniciador durante el curso de una polimerización. En este modelo la descomposición térmica del iniciador se establece de acuerdo al siguiente mecanismo.

*Iniciación del radical primario*



*Desactivación del radical primario*



*Iniciación de la cadena polimérica*



Todas las reacciones son consideradas elementales e irreversibles. De acuerdo con el concepto de jaula, las moléculas alrededor de los radicales primarios  $PR^*$  forman una celda que inhibe su difusión. Como resultado, sólo una fracción de los radicales generados tiene éxito en escapar de la jaula para comenzar las nuevas cadenas poliméricas. La velocidad de difusión de los radicales primarios depende del coeficiente de difusión,  $D_1$ , la viscosidad y la temperatura del medio de reacción. El modelo que plantean los autores consiste en dos esferas concéntricas de radio  $r_1$  y  $r_2$  ya que el  $r_2 = 2r_1$  (Ver figura 2.1). Se supone que a los radicales primarios sólo son generados en la en la esfera de radio  $r_1$ , que se encuentra dentro de la esfera de difusión más grande de radio  $r_2$ . La concentración de radicales primarios dentro de la esfera interior es  $[PR^*]$  y fuera de las esferas es  $[PR^*]'$ . La mínima distancia que los radicales primarios deben viajar para escapar de la jaula es  $r_1 = r_2 - r_1$ . Suponiendo difusión en estado estacionario, la velocidad de difusión de los radicales primarios, desde la esfera interior hacia el exterior de la jaula, es igual a la velocidad de la reacción de iniciación (ecuación 2.4).

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f_0} + \frac{r_2^3 k_{i0} [M]}{3 r_1 f_0 D_1} \quad (2.4)$$

donde:

$f_0$  eficiencia del iniciador al inicio de la polimerización (a tiempo igual a cero)

$f$  eficiencia del iniciador, la cual varía con la conversión.

$r_1$  radio de la esfera menor.

$r_2$  radio de la esfera mayor.

$[M]$  concentración del monómero.

$D_1$  coeficiente de difusión del radical primario.

$k_{i0}$  constante cinética del radical primario y del monómero.

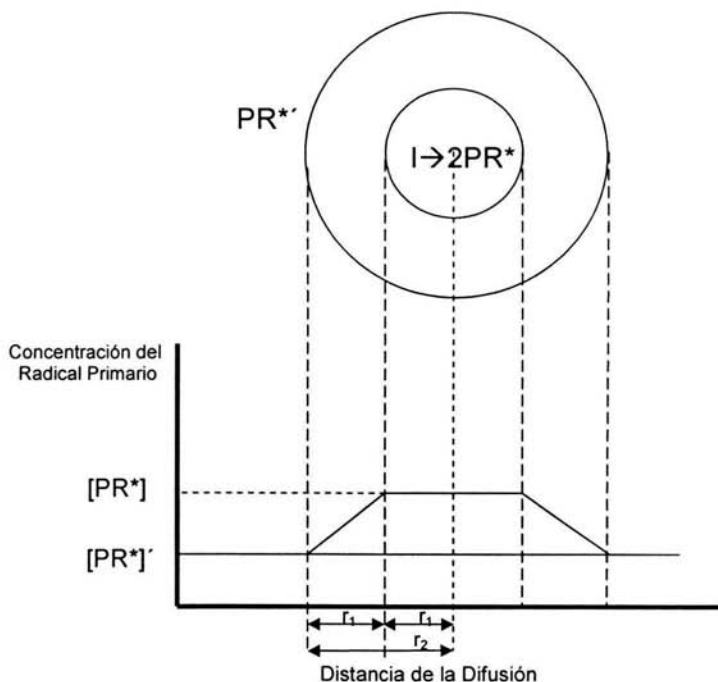
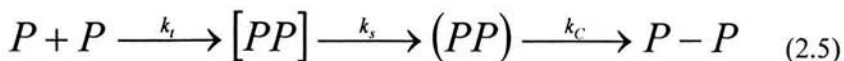


Figura 2.1. Representación esquemática del efecto jaula[8].

## 2.2 DIFUSIÓN DE MACRORADICALES Y EFECTO GEL.

Antes de que la reacción de terminación entre dos radicales se lleve a cabo, los radicales deberán difundirse para lograr que los centros reactivos se encuentren cerca el uno del otro. Se ha planteado que el proceso de terminación se lleva a cabo en tres etapas, las cuales son: acercamiento y colisión de los radicales por un proceso de difusión de translación, acercamiento de los centros reactivos por medio del movimiento de los segmentos de la cadena macromolecular y finalmente la reacción bimolecular de terminación. Estas etapas, mostradas esquemáticamente en la figura 2.2, fueron descritas primero por Benson y North[14], lo que estableció las bases necesarias para describir el complejo comportamiento del proceso de terminación en la polimerización por radicales libres.





**Figura 2.2** Efecto gel[8].

Donde las constantes de velocidad con subíndice  $t$ ,  $s$  y  $C$  corresponde a las constantes de velocidad para los procesos de difusión translacional, difusión segmentada y reacción química, respectivamente.

En el proceso descrito, las etapas de difusión controlan la velocidad de la reacción de terminación. El tipo de difusión que controla depende de las características del medio, especialmente de la concentración de polímero. Cuando la concentración de polímero es baja el proceso de difusión segmentada controla la velocidad de terminación. Al proceder la polimerización, la concentración de polímero aumenta y la difusión de translación se convierte en la etapa controlante.

El problema de describir los fenómenos físicos de difusión implica el conocer la forma como se difunde un macrorradical como una entidad completa y cómo se mueven sus segmentos; ambos movimientos en un medio que contiene polímero con una determinada distribución de pesos moleculares. Todos los factores que puedan ejercer alguna influencia en la movilidad de los radicales afectaran los valores observados del coeficiente de terminación. Dentro de estos factores se pueden citar la capacidad como disolvente del medio de reacción; en un medio que es un buen solvente de los macrorradicales, éstos adoptarán una configuración más distendida mientras que en un medio que es un solvente pobre, el macrorradical adoptará una forma más compacta similar a una esfera rígida. El movimiento de estas dos formas es completamente diferente.

Algunos otros factores que afectan la velocidad de terminación son: viscosidad del medio, interacciones polímero-polímero, polímero-monomero o polímero-solvente, flexibilidad de las cadenas macromoleculares, dinámica de enredamiento entre macrorradicales y polímero, fracción peso de polímero y temperatura, entre otras. Una gran cantidad de trabajos han sido publicados que tratan el problema de la difusión de macrorradicales, estos trabajos han sido recientemente revisados por Kock y otros[15]. Estos trabajos han mostrado que el proceso de terminación es complejo y aun no completamente entendido, además de la existencia de grandes discrepancias entre diferentes autores.

La descripción adecuada del proceso de terminación tiene una importancia práctica considerable debido a la necesidad de predecir y controlar el llamado efecto gel que se presenta en algunas polimerizaciones a alta conversión. Este efecto consiste en un incremento continuo de la velocidad de polimerización, el cual ha sido explicado en función de la restricción al movimiento de los radicales, ocasionado por la alta concentración de polímero en el medio.

Algunos autores han dividido una polimerización en masa típica en varias etapas, estas son: 1.- etapa de baja conversión en la que el valor de  $k_t$  se mantiene cercanamente constante; 2.- etapa de media y alta conversión en la que se presenta el efecto gel; y 3.- etapa de muy alta conversión en la que los macrorradicales están prácticamente inmovilizados. A continuación se presenta una descripción de cada una de estas etapas.

### $k_t$ a bajas conversiones

Las constantes de terminación reportadas en compilaciones corresponden a las  $k_t$  de esta etapa. La forma como se determina comúnmente esta constante es a partir de dos clases de experimentos. Uno en condiciones de estado estacionario con una concentración constante de radicales para obtener la relación  $k_p^2/k_t$ , la cual aparece frecuentemente en cualquier descripción de la cinética de polimerización por radicales libres. Otro experimento se realiza en condiciones de concentración no estacionaria de radicales para obtener por separado cada una de las anteriores constantes. Algunas técnicas han sido usadas en experimentos llevados bajo condiciones de estado no estacionario para medir el tiempo de vida de los radicales. Quizás la técnica mejor conocida es la del sector rotatorio, el cual depende de la iniciación fotoquímica intermitente de polimerización, en donde el periodo de iluminación es corto comparado con el tiempo necesario para obtener las condiciones del régimen estacionario (permanente). En el experimento del sector rotatorio, el tiempo de vida media de los radicales está dado por:

$$\tau = k_p [M] / k_t R_p \quad (2.6)$$

Trabajos recientes miden esta cantidad directamente por resonancia de spin del electrón (ESR).

Los experimentos en régimen no estacionario han producido datos de  $k_t$  que exhiben enormes dispersiones, lo cual puede ser corroborado fácilmente en cualquier compilación de constantes cinéticas. En la figura 2.3 muestra una colección de valores de constantes de velocidad de terminación para estireno. Es probable que la dispersión sea causada, por lo menos en parte, por la existencia de una dependencia de  $k_t$  de la longitud de cadena de los radicales. La determinación de tiempo de vida es dada por un conjunto de condiciones y la medida de  $k_p^2/k_t$  bajo otro conjunto, donde la longitud de cadena es diferente. La dependencia de la constante de terminación de la longitud de cadena es mostrada en la figura 2.4, en este caso la técnica experimental utilizada involucra la determinación de las constantes en un solo experimento.

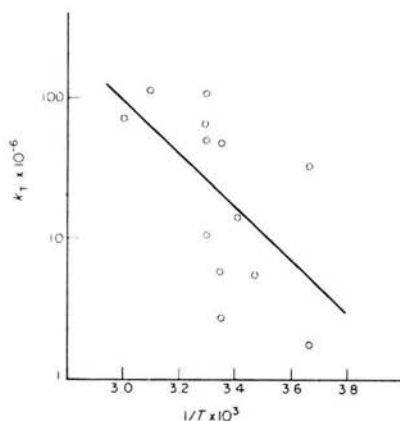


Figura 2.3. Datos de  $k_t$  en la gráfica de Arrhenius[8].

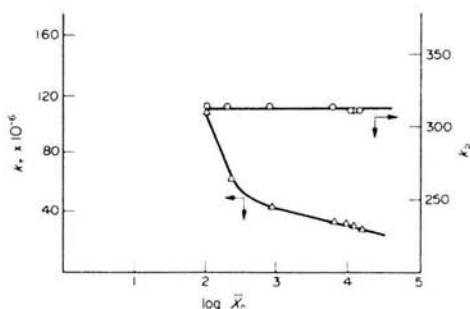


Figura 2.4. Efecto de longitud de la cadena en  $k_p$  y  $k_t$  para metacrilato de metilo[8].

Una descripción teórica de la dependencia de  $k_t$  con la longitud de cadena puede ser encontrada en el trabajo de Mahabadi y O’Driscoll[16] del modelo que se incluye en la ecuación (2.5) y considerando la flexibilidad de la cadena y su tamaño, excluyendo los efectos de volumen e interacciones del solvente y polímero, ellos mostraron que el promedio de las constantes de velocidad en terminación está definida por

$$k_t = \sum_{n=1}^r \sum_{m=1}^r (k_{t(n,m)} [P_n][P_m] / [P]) \tag{2.7}$$

y se podría describir como un producto de dos funciones

$$k_t = F_1 F_2 \tag{2.8}$$



En donde  $F_1$  es una función del coeficiente de fricción  $\varepsilon$ , y de la temperatura y  $F_2$  es una función del coeficiente de expansión  $\alpha$ , y la longitud de las dos cadenas de reacción  $N_i$  y  $N_j$

$$F_1 \sim T / \varepsilon \tag{2.9}$$

Asumiendo que  $N_i=N_j=X_n$  estas ecuaciones predicen la dependencia con el tamaño de los radicales, como:

$$k_t \sim x_n^a \tag{2.10}$$

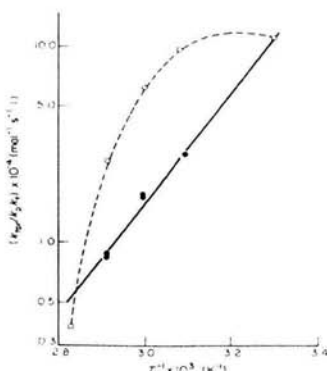
donde:

$x$  = promedio de longitud de cadena

$n$  = el número de monómeros

$a$ = constante

La constante “a” es pronosticada de -0.5 para cadenas cortas (longitud 100 o menos), y de -0.1 para cadenas largas (longitud >1000). Estas ecuaciones predicen también el efecto de la viscosidad del solvente que afectan a  $\varepsilon$  y la calidad del solvente. Otro ejemplo de la posible importancia de la dependencia de  $k_t$  de la longitud de la cadena, se muestra en la figura 2.5. Esta figura muestra la terminación de radicales primarios en la polimerización de estireno considerando y sin considerar la dependencia del tamaño de los radicales. La curvatura de la línea, cuando no se considera esta dependencia, fue originalmente atribuida a la presencia de terminación por desproporción de estireno (actualmente se sabe y es generalmente aceptado que la terminación en la polimerización de estireno se lleva a cabo sólo por combinación). En la gráfica la línea muestra que cuando la dependencia de la longitud de la cadena es incluida no se necesita recurrir a la terminación por desproporción.



**Figura 2.5.** Variación calculada de la constante característica para la terminación primaria de radicales en la polimerización de estireno en experimentos con longitud de cadena variable (○) y constante (●)[8].

La movilidad de los macrorradicales durante el curso de una polimerización disminuye por lo que los valores observados de la constante de terminación de igual manera disminuyen. Sin embargo, un efecto particularmente interesante ocurre en la región de baja conversión causado por la modificación de la calidad del solvente.

Rosen[8] mostró experimentalmente que cantidades pequeñas de polímeros en solución, como ocurre a conversiones bajas, el valor de  $k_t$  se incrementa. El razonó que el polímero en solución causa que los radicales se encuentren en un solvente que es termodinámicamente más débil comparado con los mismos radicales en solvente puros. En consecuencia las cadenas de macrorradicales se enrollarían más y la difusión segmentada tendría un volumen pequeño por explorar ocasionando una mayor velocidad de terminación. Este efecto ha sido verificado experimentalmente en muchos sistemas sin embargo el incremento del valor de  $k_t$  es pequeño rara vez mayor al 5 o 10%.

Lo más importante de las conclusiones en el tratamiento teórico del proceso de terminación, en la región de baja conversión, se resume en los siguientes puntos: (i) cualquier factor que modifique el coeficiente de fricción segmentada repercute en el valor de  $k_t$ ; (ii) cualquier factor que cause un decremento en el tamaño de enrollamiento de los macrorradicales produce un incremento de  $k_t$ ; y (iii) cualquier estudio cinético cuidadoso, en el cual cambia la longitud de la cadena o el carácter del solvente, debe tomar en consideración los efectos incluidos en los dos puntos anteriores.

### **$k_t$ en conversiones intermedias: el efecto gel**

Durante el llamado efecto gel, en la segunda etapa de una polimerización típica, la alta concentración de polímero ocasiona un aumento de la viscosidad del medio, restringiendo la movilidad de los radicales y en consecuencia disminuyendo la velocidad de terminación. La velocidad de polimerización aumenta significativamente al existir una mayor concentración de radicales libres. Asimismo, durante esta etapa la cantidad de polímero y su peso molecular aumentan considerablemente ocasionando a su vez una mayor viscosidad del medio. La distribución de pesos moleculares también se modifica hacia una distribución más ancha; en algunas ocasiones, cuando la aceleración de la polimerización es muy pronunciada, se pueden llegar a formar distribuciones bimodales.

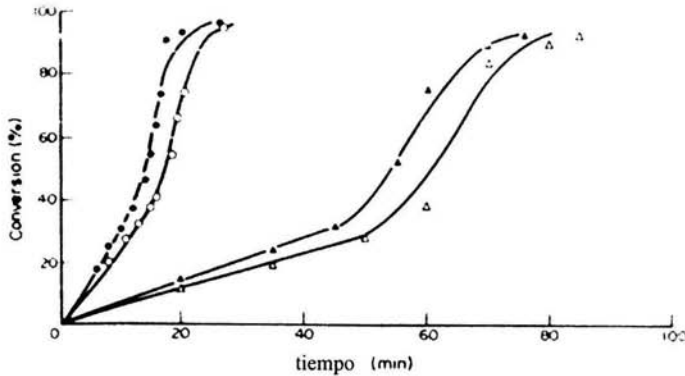
El inicio del efecto gel es comúnmente considerado como la porción de una polimerización en masa o en solución donde se incrementa la velocidad y el peso molecular del polímero. Un modelo general del efecto gel debe ser capaz de describir no sólo el incremento continuo de la velocidad de polimerización sino también el cambio de la distribución de pesos moleculares. Para ubicar el punto de inicio del efecto gel, algunos autores han trazado graficas simples de conversiones contra tiempo; otros han usado la desviación de linealidad de una gráfica de  $\ln(R_p)/[M]$ . También se ha sugerido que el mínimo de la velocidad en función de la conversión puede ser considerado como el inicio del efecto gel.

Burnett y Duncan [17] fueron los primeros en postular una serie de ecuaciones que describen el efecto gel. Ellos sugirieron la existencia de una concentración crítica de polímero, ya que es dependiente del peso molecular del polímero, en donde las cadenas quedan inmóviles e incapaces de terminar unas con otras. Este modelo aproximado produce ecuaciones simples, las cuales concuerdan con observaciones experimentales.

Quince años después Cárdenas y O'Driscoll [18] postularon que a cierta concentración existen dos tipos de poblaciones de radicales: una población de cadenas lo suficientemente grandes para estar en un estado conocido como enredamiento y por lo tanto inmóviles y otra población de cadenas suficientemente pequeñas para tener movimiento libre. La transición entre los dos tamaños de cadenas fue establecida con un concepto usado en mediciones de viscosidad, de una constante crítica  $K_c$  igual al producto de la concentración y la longitud de cadena y que determina si un macrorradical se encuentra en el estado de enredamiento. Ellos plantearon que la constante de terminación es igual a un promedio geométrico entre las constantes de terminación para las especies no enredadas y las enredadas. Su modelo fue satisfactorio para describir el comportamiento de la velocidad de polimerización y el peso molecular en la polimerización de metacrilato de metilo sobre un amplio rango de conversión (figura 2.6).

$$k_t \sim M_w^{-1.75} e^{(-A/V_f)} \quad (2.11)$$

En donde  $A$  es una constante empírica y depende inversamente del volumen libre  $V_f$ .



**Figura 2.6.** Polimerización en masa de Metacrilato de Metilo a 70° C (▲, △) y 90° (◐, ●) [8].

A pesar de esta habilidad de describir la polimerización en masa, el modelo de Cárdenas y O'Driscoll falla en la descripción adecuada de la polimerización en solución y la polimerización a alta conversión.

Posteriormente, un modelo fue propuesto por Hamielec y Marten quienes introdujeron el concepto del volumen libre en un modelo semiempírico. Ellos postularon una relación entre el peso molecular promedio,  $M_w$  y el volumen libre del sistema reaccionante,  $V_f$ .

El exponente del peso molecular fue empíricamente escogido,  $A$  es una constante y la dependencia de la concentración de  $k_t$  con la concentración está contenida en  $V_f$ . Esta propuesta al igual que la de Cardenas y O'Driscoll permiten un buen ajuste de los datos experimentales.

En una serie de artículos, Soh y Sundberg[19] combinaron los conceptos de enredamiento y volumen libre, así que definieron una longitud de cadena crítica para establecer la diferencia entre cadenas enredadas y libres. La ecuación obtenida por ellos es:

$$k_{t,(n,m)} = k_{t0} \left( X_n / X_{n,c} \right)^{-2.4} e(-A/V_f) \quad (2.12)$$

Mediante esta ecuación, la cual establece una dependencia del coeficiente de terminación de la longitud de cadena, se logró un buen ajuste de datos experimentales de polimerización con seis diferentes monómeros.

Al mismo tiempo, De Gennes[20] utilizó el concepto de reptación que permitió describir los fenómenos físicos, tal como la difusión de polímeros en solución. Siguiendo estas ideas, Tulig y Tirrell[21] desarrollaron un modelo para  $k_t$  usando los conceptos de reptación y una concentración crítica,  $C^*$ , arriba de la cual las cadenas de polímero se interpenetran y una segunda concentración crítica,  $C^{**}$ , arriba de la cual el movimiento por reptación<sup>1</sup> domina el proceso de terminación.

Para cadenas de longitud  $N$ ,  $C^{**}$  está definido como  $K_c/N^{0.5}$ , y sobre esa concentración:

$$k_t = k_{t,\min} + k_t^{**} (N^{**}N)^2 (C^{**}/C)^{1.75} \quad (2.13)$$

Donde el símbolo  $^{**}$  se refiere a los valores de la concentración de transición y  $k_{t,\min}$  es un valor mínimo para la constante de velocidad. En un par de artículos, De Gennes discutió en general reacciones bimoleculares controladas por difusión y en particular las reacciones de terminación durante una polimerización. El concluyó que  $k_t$  debe variar inversamente con el cuadrado de la longitud de la cadena cuando el movimiento de reptación domina el proceso.

En los modelos descritos para explicar el efecto gel, los diferentes autores han buscado una explicación para las desviaciones del comportamiento cinético clásico esperado mediante cambios únicamente en  $k_t$ . Sin embargo es un hecho que la eficiencia del iniciador y la constante de propagación pueden disminuir también debido al incremento de la viscosidad.

<sup>1</sup> Raptación es el tipo de movimiento del polímero que es similar al movimiento de arrastre de una vibora

Es conveniente mencionar que actualmente existen algunas técnicas experimentales que podrían permitir probar los modelos o mejorarlos.

Algunas de estas técnicas son: las de resonancia electrónica de spin (ESR) para medir la concentración de radicales, las técnicas de polimerización por pulsos de laser para medir directamente las constantes de propagación o las técnicas de polimerización en emulsión con un polímero sembrado (*seeded emulsion polymerization*) que permiten generar radicales de un tamaño dado dentro de una matriz de polímero de diferente tamaño.

### **$k_t$ en conversiones muy altas**

La descripción de una polimerización a muy alta conversión (aproximadamente 90% o más), es de gran importancia industrial. Sin embargo, la literatura publicada ha recibido muy poca atención. Cualquier descripción del proceso de polimerización en conversiones muy altas necesariamente incluirá no sólo difusión en medio viscoso, sino también en un material vítreo. La validez de la suposición de estado estacionario y la posibilidad de despropagación se convierten en aspectos importantes en el tratamiento cinético.

Tales consideraciones implican que no se puede considerar la constante de velocidad de terminación aisladamente sino que es necesario considerarla junto con la constante de velocidad de propagación, la constante de velocidad de iniciación y su eficiencia y la relación entre la temperatura de transición vítrea del sistema de polimerización y la temperatura; así como el nivel de conversión y la energía libre de Gibbs de polimerización.

Una aproximación a este problema fue desarrollada por Stickler[10] y sus colegas quienes utilizaron una combinación de la teoría del volumen libre para  $k_p$  y el concepto de difusión reactiva de Schulz para  $k_t$ . Este último concepto se introdujo por que los radicales prácticamente están inmóviles y la terminación ocurre debido al movimiento del centro activo de los radicales, ocasionado por las reacciones de propagación. Este mecanismo tuvo que ser propuesto debido a que el coeficiente de terminación, que describe la aceleración de la reacción de polimerización durante el efecto gel, llegaría a un valor de cero en esta etapa de muy alta conversión, pero los resultados experimentales muestran que aún en esta etapa las reacciones de terminación se llevan a cabo. El coeficiente de esta terminación por difusión reactiva, también conocida como terminación residual, puede ser escrito como proporcional al coeficiente de difusión,  $D_R$

$$k_{t,R} = CD_R \quad (2.14)$$

en donde la constante C contiene factores geométricos

$$D_R = (n_s l_0^2 / 6) k_p [M] \quad (2.15)$$

en donde  $l_0$  y  $n_s$  son la longitud y número de unidades de monómeros en un segmento estadístico del polímero.

Debido a que el proceso de terminación está definido en términos de la constante de velocidad de propagación, se necesita una descripción precisa de  $k_p$  en alta conversión.

En conversiones bajas, la reacción de propagación es bastante rápida y controlada cinéticamente con una constante de velocidad  $k_p$  del orden de magnitud de  $10^2$  a  $10^3$ . Como el medio de la polimerización se vuelve más y más viscoso, es razonable suponer que la adición del monómero está limitada por la difusión. La constante de velocidad de propagación está dada en términos de la teoría del volumen libre:

$$k_p = k_{p,0} e^{-V^* \left( 1/V_f - 1/V_{f,0} \right)} \quad (2.16)$$

donde  $V^*$  es una constante empírica y  $V_{f,0}$  y  $V_f$  son los volúmenes libres del monómero y la mezcla de reacción respectivamente.

Este modelo fue combinado con el de Hamielec y Marten para obtener una descripción completa de la cinética de polimerización en masa sobre un amplio intervalo de conversión. Otras propuestas, como usar la teoría de reptación, han sido menos exitosas en describir la región de alta conversión. Así, esto debe ser considerado como un área muy importante en la cual la falta de un conocimiento general y la escasez de datos experimentales hacen necesario un mayor trabajo de investigación.

---

### 2.3 EFECTOS DIFUSIONALES EN LAS REACCIONES DE PROPAGACIÓN Y TRANSFERENCIA

---

Las reacciones de propagación y transferencia son menos susceptibles a un control por difusión debido a dos razones principalmente. Primero, la velocidad de propagación y transferencia es considerablemente menor que la velocidad de terminación, y segundo, la velocidad de difusión de moléculas pequeñas es mucho mayor que la de los macrorradicales. Sin embargo, puede existir un mecanismo de propagación y transferencia controlado por difusión a conversiones muy altas cuando la viscosidad del medio aumenta grandemente o cuando el medio de reacción se convierte en medio vidrio. Debido a esto, al comportamiento de una polimerización bajo estas condiciones se le conoce como efecto vítreo.

El efecto vítreo ha sido relacionado con la disminución de la constante de velocidad de propagación por la disminución de la movilidad de las moléculas de monómeros. El efecto vítreo aparece en la polimerización a temperaturas debajo de la temperatura de transición vítrea del medio de reacción.

Una consecuencia de este fenómeno es la congelación de la mezcla de reacción a conversiones debajo del 100%. El control por difusión en las reacciones de propagación ha sido investigado por varios autores y ha sido revisado por Achilias y Kiparissides[8], y por Mita y Honrie[8]. Algunos modelos para el coeficiente de velocidad de propagación han sido propuestos.

Básicamente los modelos se han basado en la teoría del volumen libre, como la ecuación (2.16). Achilias y Kiparissides propusieron la siguiente ecuación considerando los procesos de difusión y reacción química como resistencias en serie (es decir, la suma de los recíprocos de los coeficientes respectivos).

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p0}} + \frac{r_m^2}{3 D_m} \lambda_0 \quad (2.17)$$

donde  $k_{p0}$  es la constante de propagación a baja conversión,  $r_m$  es el radio efectivo de reacción y  $D_m$  es el coeficiente de difusión del monómero calculado por medio de la teoría del volumen libre y  $\lambda_0$  es la concentración de los radicales.

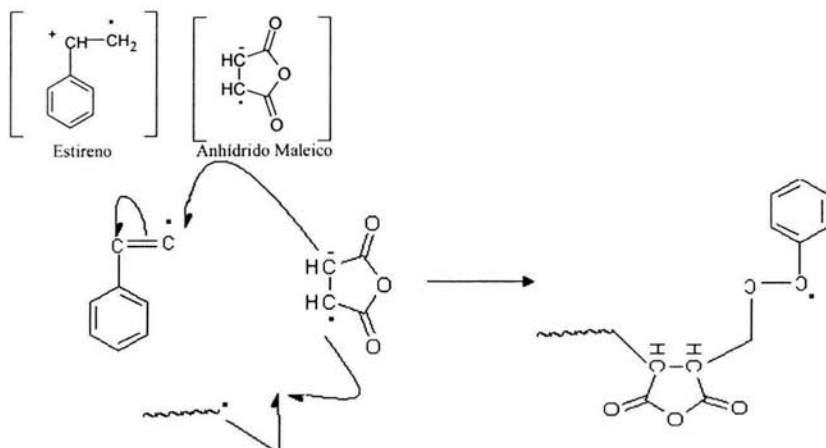
En el caso de las reacciones de transferencia de cadena, algunos autores consideran que el coeficiente de velocidad sigue un comportamiento idéntico al coeficiente de propagación. Es decir, la constante de transferencia al monómero, definida como  $C_M=k_{tr}/k_p$ , se mantiene constante durante toda la polimerización. Esto basado en que ambas reacciones involucran un radical libre, esencialmente inmóvil a muy alta conversión, y una molécula de monómero que se mueve en un medio "congelado" con un coeficiente de difusión  $D_m$ .

## CAPITULO 3

### PARTICIPACIÓN DE COMPLEJOS.

Como se mencionó en el capítulo 1 los monómeros vinílicos 1,2 disustituidos no se homopolimerizan fácilmente pero son capaces de formar copolímeros alternados. De esta manera si un monómero electrón donador fuerte se mezcla con un monómero electrón aceptor fuerte, tal vez se formen copolímeros regularmente alternados por iniciación espontánea o más comúnmente en presencia de un iniciador, luz UV, o radiación  $\gamma$ .

Los monómeros aceptores fuertes, como en el caso del anhídrido maleico (AnM) y dióxido de azufre, pueden reaccionar espontáneamente con donadores como éteres vinílicos o sulfuros vinílicos para formar copolímeros alternados con pesos moleculares razonablemente altos. Algunos sistemas reaccionan más rápidamente en la presencia de un iniciador. Los copolímeros resultantes todavía retienen la estructura alternada. Bartlett y Nozaki[22] observaron que la copolimerización alternada de anhídrido maleico (AnM) y acetato alílico pueden ser iniciados con peróxido de benzoilo. La reacción fue violenta y exotérmica a 80°C pero pudo ser controlada rápidamente bajando la temperatura a 30°C, donde los copolímeros alternados fueron fácilmente formados. A través de varias investigaciones se reconoció en este campo de estudio que una característica común de estos sistemas, cuando se ponen a reaccionar un donador y un aceptor de electrones, éstos tienden a formar un complejo al cual se le conoce como “complejo de transferencia de carga” (CTC), el cual se forma por un radical catión de un donador y un radical anión de un aceptor.



*Figura 3.1. Complejo de transferencia de carga. Estireno como donador y el Anhídrido Maleico como receptor y la propuesta del mecanismo de reacción[26].*



**TABLA 3.1. Monómeros típicos de donadores y aceptores[26].**

Donadores	Aceptores
Alkil éter vinilo	Acilonitrilo
Alkil sulfuro de vinilo	Anhídrido citraconico
Benzoselenofenol	$\beta$ -Cianoacroleina
Butadieno	Fumarato de dietilo
Ciclopenteno	Maleato de dietilo
1,1-difeniletileno	Sulfanona de dietilo
Butadieno de demetilo	Fumaronitrilo
Furano	N,N-pirolidona de
Indole	Fumaroilo
Indeno	Anhídrido maleico
Isopreno	Maleimida
$\alpha$ -estireno de metilo	Acrilato de metilo
Metacrilato de metilo	Glutaronitrilo de metilo
2-metacrilato de naftilo	Maleato de metilo
Acetileno de fenilo	Metacrilato de priquilo
Eteres penilovinilo	N-maleimida de fenilo
2-i-naftaleno de propileno	Dióxido de sulfuro
Estilbeno	
Estireno	
Tiofenol	
N-carbazole de vinilo	
Acetato de vinilo	
Cloruro de vinilo	
Naftaleno de vinilo	
Piridina de vinilo	
N-pirolidona de vinilo	

En una serie de artículos, Mayo[6] y sus colaboradores, reportaron la formación de copolímeros de anhídrido maleico y estireno, los cuales mostraron una tendencia a alternarse cuando había la evidencia de la formación de un CTC entre los **comonómeros**. Se pensó que estos complejos eran similares a los complejos coloreados observados por Weiss los cuales se forman entre quininas e hidrocarburos insaturados.

En la figura 3.1 la estructura y el mecanismo de reacción fue propuesta para el CTC entre estireno y AnM pero la participación del CTC en la copolimerización no pudo ser demostrada. Sin embargo, surgieron evidencias posteriores que mostraron la participación activa del CTC. Estos complejos podían reaccionar para formar un aducto cíclico, o bajo la acción de radicales, podían participar en la formación de copolímeros alternados.

Una variedad de sistemas se han estudiado actualmente; algunas de las contribuciones más importantes son las de Butler[23] y sus colaboradores, Gaylord *et al*[24] y Tsuchida *et al*[25]. Estos grupos estudiaron la formación de copolímeros de AnM y varias moléculas donadoras tales como furano, dienos conjugados, éteres divinílicos, estireno, cicloalcanos arílicos, entre otros. En la tabla 3.1 se resumen los monómeros donadores y aceptores típicos.

### 3.1 FORMACIÓN DE COMPLEJOS DEL TIPO DONADOR ACEPTOR DE ELECTRONES

Los complejos de transferencia de carga se forman mediante la siguiente reacción de equilibrio entre una especie aceptor de electrones y una donadora.



Por lo cual la constante de equilibrio K se representa como:

$$K = \frac{[CTC]}{[A][D]} = \frac{[CTC]}{([A]_0 - [CTC])([D]_0 - [CTC])} \quad (3.2)$$

Donde  $[A_0]$  y  $[D_0]$  son la concentración inicial del aceptor y del donador en la mezcla. Antes de medir los valores de K es importante establecer la estequiometría del complejo

#### Estequiometría de los complejos

El método más usual para caracterizar el CTC es mediante espectroscopia UV. La composición de los complejos puede ser derivada a partir del método de variación continua, en el cual la absorción de los complejos es monitoreada sobre un rango de concentraciones del monómero y la estequiometría es determinada por la composición en la cual ocurre a una absorción máxima.

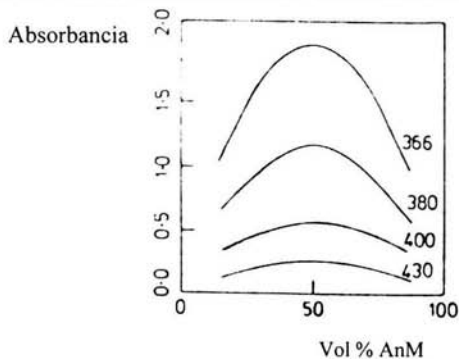
Esto se ilustra en la figura 3.2 para soluciones en cloroformo de AnM y *p*-dioxeno, donde se muestran las absorciones en diferentes longitudes de onda, graficadas como una función de la concentración de anhídrido maleico. De la figura se observa que la máxima absorción ocurre a  $\lambda = 366\text{nm}$ . En todos los casos existe un máximo para una composición (1:1), por lo que para el complejo se supone que se tiene esta estequiometría.

Esta estequiometría (1:1) es común en la mayoría de los sistemas estudiados pero no puede prevalecer universalmente.

Un enfoque general ha sido propuesto por **Twatsuky y Yamashiia**[27] quienes supusieron que pueden existir dos equilibrios de formación de complejos y la absorbancia  $d$  se expresa como:

$$d = K_1 \varepsilon_1 [A][D] + K_2 \varepsilon_2 [A]^x [D]^y \quad (3.3)$$

Donde  $K_1$  y  $\varepsilon_1$  son las constantes de equilibrio y el coeficiente de extinción molar del complejo (1:1), respectivamente, mientras el segundo término representa la posible formación de un complejo (x : y), cuyas constante de equilibrio y coeficiente de extinción son  $K_2$  y  $\varepsilon_2$ . Si sólo existe un complejo, el segundo término desaparece y se tiene una dependencia lineal de  $d$  en las concentraciones de los monómeros.



**Figura 3.2.** Análisis del complejo de transferencia de carga formada entre el anhidrido maleico y *p*-dioxeno en solución de cloroformo, usando el método de variación continua. Las curvas han sido determinadas a una longitud de onda de 366, 380, 400, 430mm. [26]

### La constante de equilibrio de complejación

La formación de un CTC está normalmente acompañada por el desarrollo del color en la solución o la aparición de una nueva banda de absorción en la región UV. El método clásico para medir la constante de equilibrio  $K$  consiste en medir la intensidad de absorción como una función de la concentración del monómero.

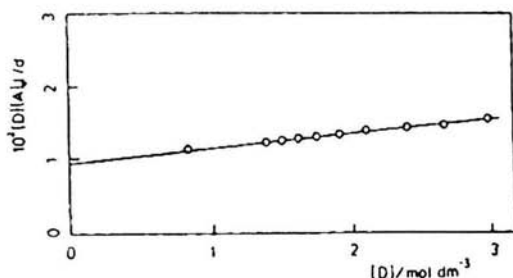
Si las condiciones son establecidas de tal forma que  $[D] \gg [A]$  entonces el método de Benesi-Hildebrand[28] puede usarse para determinar el valor de  $K$ . La absorbancia " $d$ " en una longitud dada puede relacionarse a  $K$  por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{l}{d} [A]_0 = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon K} \frac{1}{[D]} \quad (3.4)$$

Donde " $l$ " es la longitud óptica y  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción del CTC. El siguiente arreglo de la ecuación (3.4), fue propuesto por Scott[29]:

$$\frac{l}{d} [A]_0 [D] = \frac{1}{K\epsilon} + \frac{[D]}{\epsilon} \quad (3.5)$$

En la figura 3.3, se muestran los datos de los complejos AnM-divinileter (DVE) en n-heptano, medidos a  $\lambda = 270\text{nm}$ ,



**Figura 3.3.** Gráfica de Scott (Ecuación 3.5) del complejo de anhídrido maléico-divinileter en heptanos medidos a  $\lambda = 270\text{nm}$ . [26]

Para los complejos que no tienen una estequiometría normal (1:1), se modifica la ecuación propuesta por Foster, de la siguiente manera:

$$\frac{d}{[D]^n} = K\epsilon [A]_0 - Kd \quad (3.6)$$

El método de Benesi-Hildebrand no siempre es exitoso para complejos (1:1) y se ha observado que se pueden obtener intercepciones en cero o en valores negativos en ciertos sistemas cuando se utiliza la ecuación (3.4), principalmente si los límites de la concentración ( $10\% [A]_0 < [CTC] < 90\% [A]_0$ ) son excedidos. El método de Benesi-Hildebrand puede fallar para un CTC con un valor de  $K$  pequeño o cuando el solvente entra en competencia con el complejo. Otros inconvenientes se pueden encontrar cuando se tratan de establecer valores de  $K$  a partir de mediciones de absorción de UV. La banda de absorción del CTC se superpone algunas veces a una absorción débil de uno de los monómeros, en este caso la ecuación de Benesi-Hildebrand ha sido modificada para permitir esta contribución adicional.

Algunas mezclas de comonómeros pueden formar complejos de transferencia de carga débiles, con mediciones de absorción no suficientemente fuertes para una medición precisa.

En estos casos el método de HNMR[26], a menudo, puede ser una alternativa para medir los valores de K.

Para una superposición con una banda de absorción de A, la nueva absorbancia es ( $d^*$ ):

$$d^* = d - \varepsilon_A / [A]_0 \quad (3.7)$$

Y

$$d^* [A]_0 = \frac{1}{(\varepsilon_{CTC} - \varepsilon_A)} + \frac{1}{(\varepsilon_{CTC} - \varepsilon_A)} K [D] \quad (3.8)$$

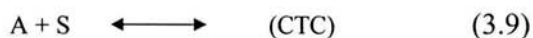
donde

$d^*$  = Es la absorbancia del complejo

$d$  = Es la absorbancia total

### Efecto del solvente en K

El complejo de transferencia de carga entre dos monómeros dependerá de su fuerza como donador o aceptor de electrones. Como se mencionó anteriormente, la ecuación de Benesi-Hildebrand puede dar cero o valores negativos de K cuando la formación del CTC es débil y una razón de esto es la capacidad donadora o aceptora del solvente. Se puede observar que la formación del CTC depende de la constante dieléctrica del solvente. Para el sistema AnM-DVE, Butler y Fujimori[30] midieron los valores de "K" mostrados en la tabla 3.2, los cuales decrecen por el incremento de la polaridad del solvente. Los valores de K en la tabla demuestran que depende fuertemente del tipo de solvente. Existe una competencia entre el donador y el solvente para la formación de un complejo con el aceptor, si se ve favorecido el solvente debido a su polaridad y el equilibrio de la reacción con el solvente es:



donde:

$$K_s = \frac{[(CTC)_s]}{[A][S]} \quad (3.10)$$

La relación final para la absorbancia, es la siguiente:

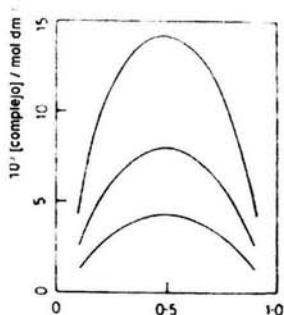
$$\frac{1}{d} [A]_0 = \left( \frac{1 + K_s}{K_F} \right) \frac{1}{[D]} + \frac{1}{\varepsilon} \left( 1 - \frac{K_s}{K} \right) \quad (3.11)$$

Y los términos ( $K_s/K$ ) son la relación de constantes de equilibrio.

**Tabla 3.2.** Efecto del solvente sobre la constante de equilibrio ( $K$ ) en la formación de complejos entre anhídrido maleico, divinil eter y dimetoxietileno[26].

Electrón donador	solvente	Constante dieléctrica	$10^2 K$ ( $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}$ )
Divinil eter	$\text{CCl}_4$	1.9	10.8
	$\text{CHCl}_3$	2.2	9.8
	$\text{CH}_2\text{Cl}_3$	4.8	3.6
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	9.1	1.4
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	9.1	1.4
	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	10.4	1.3
1,2Dimetoxietileno	Benceno	2.3	29.4
	Tolueno	2.4	16.4
	m-Xileno	2.4	73
	Clorobenceno	5.6	17.5
	Cloroformo	4.7	15
	Acetone	20.7	9

En la figura (3.4) se bosqueja las constantes de equilibrio que se midieron para el AnM y fueron: acetona ( $K = 0.67 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$ ) tetrahidrofurano ( $K = 0.44 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$ ); y benceno ( $K = 0.16 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$ ). Y los valores medidos de las constantes de equilibrio para el estireno fueron muy pequeños debido a que las atracciones fueron muy débiles.

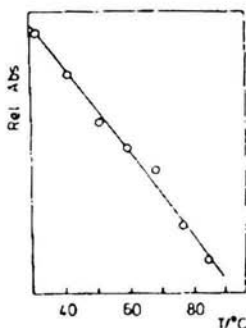


**Figura 3.4.** El efecto del solvente en la concentración de complejo de anhídrido maléico-estireno a  $30^\circ\text{C}$ . La curva superior, en benceno; la de en medio en tetrahidrofurano y la curva inferior, en acetona[26].

### Efecto de la temperatura

Seymour y Garner[32] establecieron que cuando el AnM fue copolimerizado con estireno o  $\alpha$ -metil estireno, lo esperado era la estructura alternada, la cual fue obtenida cuando la temperatura de polimerización era menor de  $80^\circ\text{C}$ .

A temperaturas mayores de 90°C los copolímeros formados se volvieron cada vez más aleatorios. Caze y Loucheux notaron que la velocidad de copolimerización del AnM con acetato de vinilo en acetona a 60°C pasó a un valor máximo en fracción molar AnM = 0.2, pero a 70°C decreció monótonicamente con el incremento de acetato de vinilo en la alimentación. Ellos sugirieron que como la formación de un CTC es una reacción exotérmica, la concentración de CTC disminuye al aumentar la temperatura de 60 a 70°C, por lo que el complejo participa menos en la reacción. La propiedad de la absorción de los rayos ultravioleta del complejo ( $\lambda=230\text{nm}$ ) fue medida a varias temperaturas, y la extrapolación de estos datos se muestra en la figura 3.5, sugiriendo que arriba de los 90°C el CTC no existe. Cuando las reacciones de copolimerización fueron llevadas a cabo arriba de los 90°C, se obtuvieron copolímeros al azar y solo se obtuvieron estructuras alternadas cuando se usaron temperaturas más bajas de 90°C. Resultados similares en el sistema AnM- $\alpha$ metil estireno fueron atribuidos también a la pérdida del CTC arriba de los 85°C. Estos resultados enfatizaron la importancia del CTC en la determinación de la estructura alternada en estos sistemas.



**Figura 3.5.** Absorción ultravioleta del complejo de transferencia de carga entre el anhídrido maléico y acetato de vinilo, medido en función de la temperatura a  $\lambda=230\text{nm}$ [26].

## 3.2 MODELO DE PARTICIPACIÓN DEL COMPLEJO

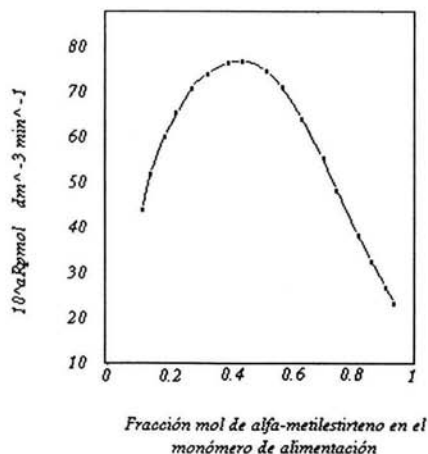
### Mecanismos para copolimerización alterna

La evidencia sugiere que ambos el CTC y el monómero libre participan en las reacciones de propagación en la copolimerización alternada. Los modelos más populares son los tres siguientes:

- El Modelo Terminal
- El Modelo Penúltimo
- El Modelo del Complejo.

En (a) y (b) la copolimerización es dominada por las reacciones cruzadas de monómeros libres, causadas por diferencias de polaridad; en el mecanismo (a) la reactividad de un radical depende solo del monómero al final de la cadena de propagación; este modelo se trató en detalle en el capítulo 1 (Copolimerización) y adicionalmente en el mecanismo (b) la reactividad es modificada por la penúltima unidad del radical. De acuerdo a estos dos modelos, las reacciones cruzadas de propagación son favorecidas debido a que el estado de transición formado es más estable que el estado formado en las reacciones de homopolimerización. Si solo los monómeros libres están involucrados en las reacciones de propagación se esperaría que la velocidad de copolimerización fuera siempre proporcional a la suma de las concentraciones del monómero para la composición fija de alimentación.

Sin embargo las velocidades observadas experimentalmente no siempre siguen este comportamiento. En el modelo (c), los monómeros no libres son requeridos y las reacciones de propagación se llevan a cabo en una secuencia cabeza-cola, por homopolimerización del complejo (CTC). Otra vez el mecanismo no es totalmente satisfactorio ya que implica que la velocidad inicial de una copolimerización alternada debería ser siempre mayor en la proporción 1:1 de monómeros en la alimentación, con una concentración total fija del monómero. Este comportamiento se observa en algunos sistemas pero en la mayoría las velocidades son desplazadas a altas concentraciones de AnM por ejemplo en los sistemas, tales como AnM-Acetato de vinilo, AnM-DVE, AnM-estireno, N vinil carbazol fumaronitrilo. Por otra parte en la copolimerización en masa de AnM y  $\alpha$ -metil-estireno se observa una velocidad máxima a una concentración de monómero (1:1) como se muestra en la figura 3.6, pero si la reacción es llevada a cabo con solvente (benceno o butanona) la velocidad máxima es desplazada como se ve en la figura 3.7.



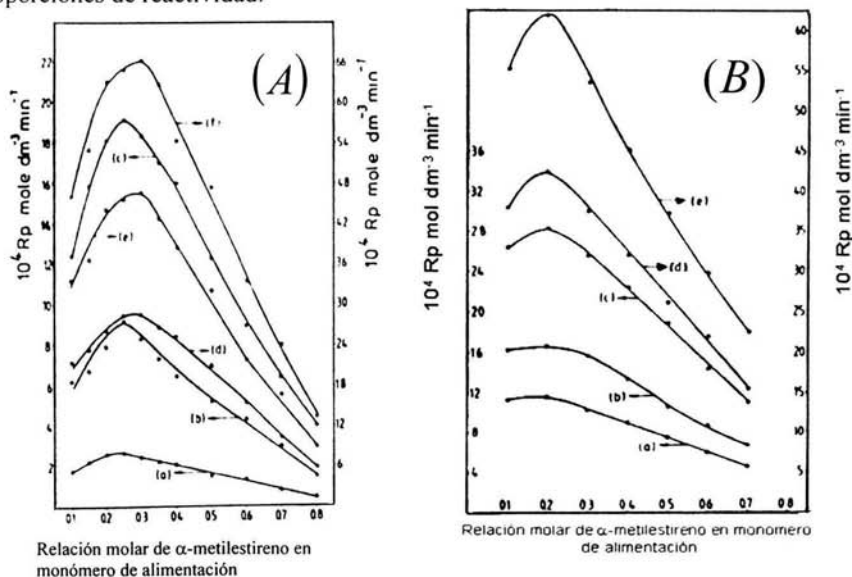
**Figura 3.6.** Velocidad de polimerización en masa de  $\alpha$ -metil estireno y anhídrido maléico a 60°C, usando AIBN como iniciador [26].



Ninguno de los tres mecanismos por sí solos es completamente satisfactorio. Un enfoque alternativo, en el cual se considera la propagación simultánea de monómeros libres y el CTC ha sido favorecido. Entre los que exploraron este tipo de conceptos fue Seiner, Litt y Tushida[31].

Más recientemente Shirota[33] y sus colaboradores han propuesto un modelo generalizado considerando las reacciones de propagación cruzadas, entre la unidad CTC y los monómeros libres.

Se han propuesto algunos modelos generales de **participación del complejo**, los cuales relacionan la composición instantánea del copolímero en las proporciones de alimentación, y las proporciones de reactividad.



**Figura 3.7.** (A) Velocidad de copolimerización inicial en función de la proporción de monómero en la alimentación en la copolimerización de anhídrido maléico y  $\alpha$ -metil estireno en benceno a 60°C. La concentración total de monómeros, es: (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5 (d)2.0, (e)2.5 (f) 3.0. (B) Igual que en (A) pero en butano como solvente, la concentración molar de monómeros es: (a) 1.5, (b) 2.0, (c) 3.0 (d)4.0,(e) 5.0[26].

### Sistemas que involucran anhídrido maleico

El anhídrido maleico es un poderoso aceptor de electrones y ha sido ampliamente usado como un comonómero en copolimerizaciones alternadas. Este monómero aceptor es difícil de homopolimerizar pero reacciona fácilmente en la copolimerización con comonómeros donadores.

Los intentos para polimerizar AnM (el cual es altamente tóxico) para producir poli(2,5dioxotetrahidrofurano-3,4-diel) han sido revisados por Gaylord[34]. La estructura precisa del producto ha sido en algunos casos dudosa, pero el trabajo reciente de Regel[35] y Schneider ha mostrado que la polimerización de AnM iniciada con peróxido de benzoilo en benceno a 80°C da el producto requerido. Los pesos moleculares son bajos teniendo un promedio alrededor de  $3.0 \cdot 10^3 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Este pudo ser mejorado ( $M_n \sim 7.6 \cdot 10^3 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) usando AIBN<sup>1</sup> a bajas temperaturas o por exposición a la radiación la cual produce  $M_n \sim 16.0 \cdot 10^3 \text{ gr} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Un gran interés fue centrado en copolímeros de AnM, en particular con DVE (divinil eter), donde el copolímero resultante exhibe actividad **antitumoral** y activamente antiviral.

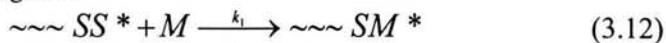
### Estireno-Anhídrido Maleico

Uno de los sistemas más investigados son los copolímeros estireno anhídrido maléico los cuales fueron estudiados primeramente por Mayo y sus colaboradores y subsecuentemente por Bamford[36] y por Barb[37]. Tushida et al, Makuda y Abe[38]. Quizá el más amplio estudio ha sido por Dogson y Ebdon[39], los cuales examinaron la iniciación de la copolimerización por radicales libres a 60°C en masa y en distintos solventes. Las curvas de Fineman-Ross y Kelen-Tudos de los datos, muestran una clara tendencia hacia la alternación aunque la composición de AnM en los copolímeros nunca alcanza el máximo teórico de 0.5. No obstante, el sistema puede ser usado para examinar la validez de algunas de las interpretaciones de los mecanismos. Las cuales han sido propuestas para explicar la formación de copolímeros altamente alternados; particularmente estos postulan la participación del CTC en los pasos de propagación, y estos pueden ser comparados con el clásico modelo Terminal tratado en el capítulo 1.

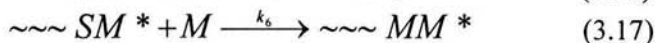
### Modelo Penúltimo

La tendencia del estireno y el anhídrido maléico de formar estructuras alternadas fue interpretada por Barb en términos del efecto del grupo penúltimo. En este efecto se asume que la unidad penúltima en la cadena altera la reactividad del radical terminal. Si se tienen dos sistemas, el primer sistema se tiene en la parte penúltima un S terminal S; S-S y se le adiciona el AnM hay más reactividad, y si en la parte penúltima se tiene un AnM y se le adiciona un AnM es menos reactivo esto fue analizado por Dodgson y Ebdon.

Pasos de la propagación



<sup>1</sup> 2,2'-azobis(isobutyronitrilo)

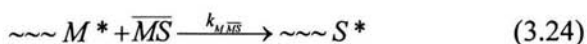
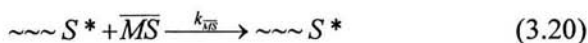
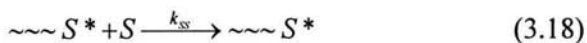


Ellos omitieron la última reacción considerando que la tendencia a homopolimerizarse es insignificante.

### Modelo del Complejo

El modelo complejo es un mecanismo alternativo que puede ser considerado en donde se involucra la participación del CTC en las reacciones de propagación, y en su forma más simple, este modelo requiere la consideración de ocho reacciones de propagación.

Estas reacciones pueden escribirse en términos de la notación "S" como estireno y "M" como anhídrido maleico, quedando de la siguiente manera:



Este mecanismo fue simplificado asumiendo que las reacciones de propagación (ecuación 3.23) y (ecuación 3.25) no se llevan a cabo.

### 3.3 COMPOSICIÓN DE COPOLÍMEROS

#### Composición de copolímeros del modelo Penúltimo

La composición del copolímero de AnM-S que predice el modelo penúltimo está dado por la ecuación 3.27 donde las relaciones de reactividad son:

$$r_{ps} = \frac{k_2}{k_1} \quad Y \quad r_{PM} = \frac{k_4}{k_3} \quad (3.26)$$

Y la ecuación de composición instantánea del copolímero de estireno y anhídrido maléico (s/m) tiene la forma:

$$\frac{s}{m} = 1 + r_{PM} \left[ \frac{S}{M} \right] \left( \frac{1 + r_{PS} \left[ \frac{S}{M} \right]}{1 + r_{PM} \left[ \frac{S}{M} \right]} \right) \quad (3.27)$$

La relación de [S/M] es la proporción de los dos monómeros en la alimentación.

#### Composición de copolímeros del Modelo Complejo

Para obtener la composición de copolímeros del Modelo Complejo es importante considerar reacciones de propagación mencionadas con anterioridad y la participación del complejo. Por otra parte con las definiciones de Seiner-Litt se relacionarán las reactividades, para calcular la cantidad que se consume en cada monómero para obtener el copolímero.

Usando las siguientes definiciones de Seiner-Litt para las relaciones de reactividad.

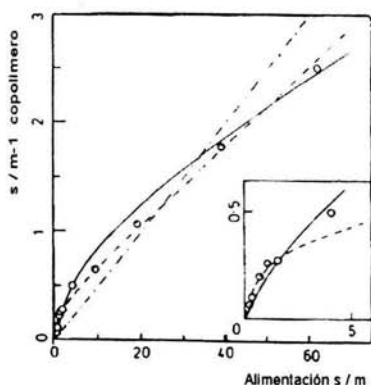
$$r_{SM} = \frac{k_{SS}}{k_{SM}}, \quad r_{sSM} = \frac{k_{SS}}{k_{sSM}}, \quad r_{sMS} = \frac{k_{SS}}{k_{sMS}} \quad (3.28)$$

La composición del copolímero está dada por la siguiente ecuación, considerando despreciable la posibilidad de que se forme un complejo entre el monómero y el solvente.

$$\left[ \begin{array}{c} s \\ m \end{array} \right]^{-1} = \begin{pmatrix} r_{SM} [S] + r_{SM} [C] \\ r_{sSM} [M] \\ 1 + r_{sSM} + r_{sMS} [C] \\ r_{sMS} [M] \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

donde [C] es la concentración del complejo.

Las concentraciones de los monómeros libres y acomplejados fueron obtenidas a partir de las constantes de equilibrio y de los valores de la proporción de reactividad (y la composición de copolímeros) fueron calculados a partir de un procedimiento iterativo. Esta evaluación teórica basada en el modelo simplificado el Seiner-Litt dio mejores resultados en la gráfica de "Barb" (figura 3.8) que el Modelo Penúltimo



**Figura 3.8.** La gráfica de tipo Barb para la copolimerización de Estireno-anhídrido maleico en metil etil cetona a 60°C, iniciador peroxido de metilo.

- 1) Presentación del modelo penultimo, ecuación (ec.3.27) con  $R_{PM}=0.230, R_{PS}=0.027$ , (—).
- 2) Calculada con el modelo del complejo, ecuación (ec. 3.29), con  $R_{SM}=0.07, R_{SSM}=0.03$  y  $R_{sms}=0.031$ , (---).
- 3) Calculada con el modelo terminal clásico con  $R_{SM}=0.05$ , (-·-·-·-).

Un análisis completo puede ser llevado por la teoría de probabilidad para expresar la composición del copolímero en términos de que los autores lo llaman **"probabilidades de transición"** (P) De donde la probabilidad de adición de un monómero  $M_j$  a un radical  $M_i^*$  esta dado por la siguiente ecuación (ecuación 3.18)- (ecuación 3.25) y se expresa:

$$P_{ij} = \frac{k_{ij} M_i^* M_j}{\sum k_{ij} M_i^* M_x} \quad (3.30)$$

Por ejemplo

$$P_{MS} = \frac{k_{MS} MS^*}{k_{MS} MS^* + k_{MSM} M^* MS} \quad (3.31)$$

donde:

$k_{MS}$  = Constante del monómero AnM-S

$k_{MSM}$  = Constante del Anm-Complejo

M = Concentración de AnM.

M\* = Concentración del radical M

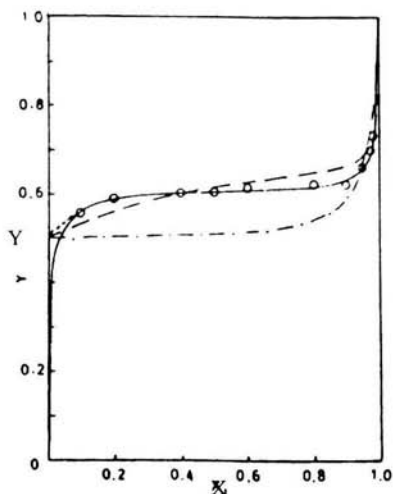
S\* = Concentración del radical S.

MS = Concentración del complejo.

La composición del copolímero se da por medio de:

$$\left[ \frac{s}{m} \right] = \frac{(1 - P_{MM})(P_{SM} + P_{SSM}) + (1 - P_{SM})(P_{MS} + P_{MMS})}{(1 - P_{MS})(P_{MS} + P_{SSM}) + (1 - P_{SS})(P_{MS} + P_{MMS})} \quad (3.32)$$

Las relaciones de reactividad fueron examinaron por Farmer[40] et al. en el sistema AnM-S dando un buen ajuste con los datos experimentales como se muestra en la figura 3.9. Las conclusión es que la concordancia con los datos experimentales es mucho mejor que la obtenidos con los Modelos Penúltimo y Terminal.



**Figura 3. 9.** Curvas de la composición del copolímero del sistema ( $Y_1$ = la fracción mol de estireno en polímero.  $X_1$ =la fracción mol de estireno en el monómero) [26].

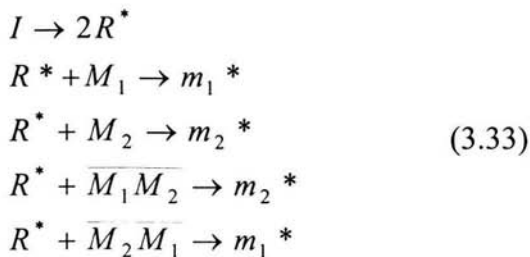
- 1) El modelo del Complejo sin restricción en la secuencia de anhídrido AnM, (—).
- 2) Complejo del Modelo con únicamente secuencias simples de AnM, (.....).
- 3) El Modelo Terminal, (-·-·-·).
- 4) Modelo Penúltimo, (-·-·-·).

### 3.4 Velocidad de Copolimerización

#### Modelo de Shirota

De acuerdo al modelo de Shirota[26] la copolimerización de los sistemas de monómeros que forman complejos es representada por las siguientes etapas.

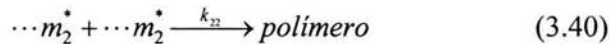
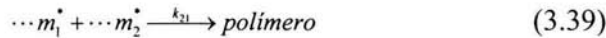
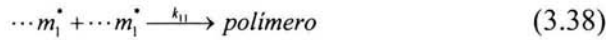
Iniciación



Propagación



Terminación



En muchos de estos sistemas de copolimerización, la velocidad de reacción depende de la raíz cuadrada de la concentración del iniciador, esto indica que la reacción de terminación es muy probable que sea un proceso bimolecular como se representa en (3.38) - (3.40). Sin embargo, existen algunos casos en que la dependencia es de primer orden como en el sistema DVE-Man indicando que la reacción de acoplamiento no es, por el momento predominante. El modelo asume que es más estable el estado de transición en un ataque del monómero 1 hacia la adición del monómero 2 del complejo que en monómero 1 y la adición del monómero 2 en el monómero 1 del complejo es más estable el estado de transición que en la adición del mismo monómero (monómero 2). Esto puede ser logrado asumiendo que la velocidad global de copolimerización ( $R_p$ ) es la suma de las velocidades individuales de cada monómero libre  $R_p(f)$  y el CTC,  $R_p(CTC)$ .

$$R_p = R_p(f) + R_p(CTC) \quad (3.41)$$

donde

$$R_p(f) = K_{12} [m_1^*] [M_2] + K_{21} [m_2^*] [M_1] \quad (3.42)$$

y

$$R_p(CTC) = k_{1c} [m_1^*] [M_2 M_1] + k_{2c} [m_2^*] [M_1 M_2] \quad (3.43)$$

Si  $X = [M_2]/[M_1]$ , es la relación de las concentraciones del monómero 1 y del monómero 2 en la alimentación,  $R_i$  es la velocidad de iniciación y  $K$  es la constante de equilibrio para el CTC, entonces la aplicación del estado estacionario conduce a:



$$A(X) = \frac{2k_{21}k_{12}R_i^{1/2}X}{(k_{11}k_{12}^2 + 2k_{12}k_{21}k_{12}X + k_{22}k_{12}^2X^2)^{1/2}} \quad (3.44)$$

con

$$R_p(f) = A(X)[M_1] \quad (3.45)$$

y

$$R_p(CTC) = A(X)K\left(\frac{k_{1c}}{k_{12}} + \frac{k_{2c}}{k_{21}}X\right)[M_1]^2 \quad (3.46)$$

así que

$$\frac{R_p}{[M_1]} = A(X)K\left(\frac{k_{1c}}{k_{12}} + \frac{k_{2c}}{k_{21}}X\right)[M_1] + A(x) \quad (3.47)$$

donde:

X = Conversión

$k_{1c}$  = La constante de equilibrio de  $M_1-C$

$k_{2c}$  = La constante de equilibrio de  $M_2-C$

f = eficiencia

(CTC) = Complejo de Transferencia de Carga

Una gráfica de  $R_p/[M_1]$  contra  $[M_1]$  dará  $A(X)$  y  $F(X) = K(k_{1c}/k_{12} + k_{2c}X/k_{21})$  para un valor dado de X. Sustituyendo estos valores en las ecuaciones (3.45) y (3.47) darán las velocidades de las reacciones para los monómeros libres y el CTC respectivamente. Además graficando  $F(X)$  VS  $(X)$  permite un estimado de  $A(X)$  VS  $(X)$ . Finalmente definiendo:

$$G(X) = \left[ \frac{X}{A(X)} \right]^2 \quad (3.48)$$

Se obtiene:

$$G(X) = \frac{1}{4R_1} \left( \frac{k_{22}}{k_{21}^2} X^2 + \frac{2k_{c12}}{k_{21}k_{12}} X + \frac{k_{c11}}{k_{12}^2} \right) \quad (3.49)$$

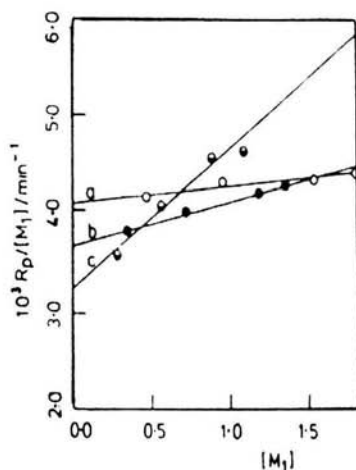
El cual permite obtener un estimado de las relaciones entre varias constantes de velocidad a partir de una gráfica  $G(X)$  VS  $(X)$ .

El método ha sido aplicado exitosamente en la copolimerización de N-carbazol de vinilo (VCZ) y dietil fumarato (DEF) en benceno como solvente.

En la figura 3.10 la velocidad total de copolimerización es trazada de acuerdo a la ecuación (3.47) para varios valores de X. La separación cuantitativa de  $R_p(f)$  y  $R_p(CTC)$  es mostrada en la figura 3.11. Concluyendo que el monómero libre tiene mayor grado de participación en este sistema que el CTC.

Los valores de  $K (k_{1c}/k_{12}) = 0.004$  y  $K (k_{1c}/k_{21}) = 0.33$  fueron obtenidos de una gráfica de  $F(X)$  contra X. Esto indica que la reactividad del CTC hacia el crecimiento del polímero radical con la unidad terminal DEF es mayor que la de monómero libre.

El mecanismo de terminación es analizado usando el  $G(x)$  contra X trazado en la figura 3.12. El hecho de que pasa cerca del origen sugiere que  $k_{t11}$  es despreciable y así la terminación bimolecular entre dos radicales terminados en DEF es más probable.

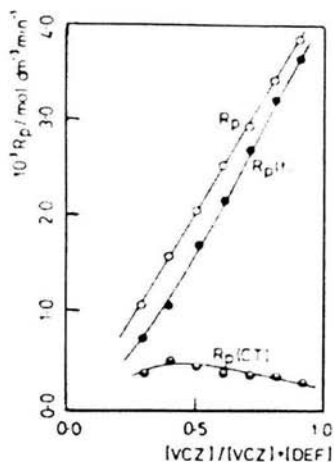


**Figura 3.10.** Variación de la relación  $R_p/[M_1]$  VS  $[M_1]$ , para el sistema N-carbazol de vinilo - fumarato de dietilo. (a)  $X=0.111$ ; (b)  $x=0.428$ ; (c)  $X=1.000$ [26].

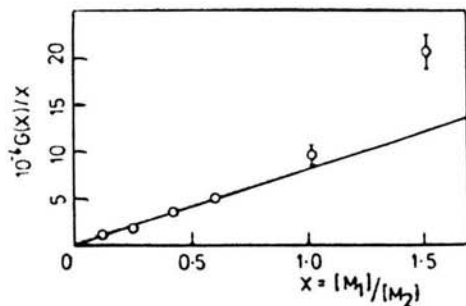
La aproximación de Shirota ha sido aplicada al sistema de AnM- $\alpha$  metil estireno por Javni et al[26]. La velocidad relativa de copolimerización,  $R_p(f)$  y  $R_p(CTC)$  en benceno y butanona fue calculada y las diferencias pueden ser observadas en la figura 3.13.

En benceno la participación del CTC es mucho más alta que la del monómero libre y en butanona se invierte esta razón; aunque la concentración tiene un papel importante debido a que el monómero libre se vuelve menos dominante con el incremento de la concentración.

El benceno es un solvente no competitivo y no puede acomplejarse con los monómeros así que los datos son consistentes con esta observación.

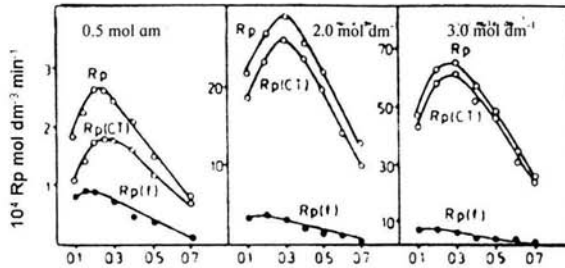


**Figura 3.11.** Separación de  $R_p$  en sus componentes; La velocidad de reacción de monómero libre  $R_p(f)$  y el complejo de transferencia de carga  $R_p(CTC)$  se traza contra la razón molar para N- N-carbazol de vinilo en la alimentación total del monómero[26].

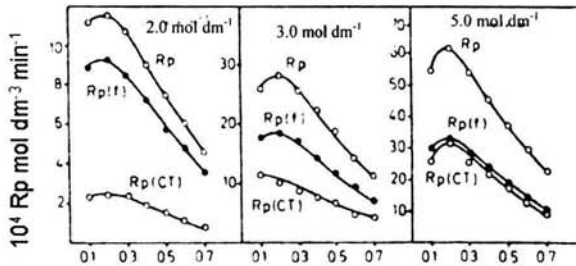


**Figura 3.12.** La gráfica de  $G(X)/X$  contra  $X$  por la copolimerización de N N-carbazol de vinilo y de fumarato de dietilo) [26].

No obstante, un valor alto de  $K$  no implica necesariamente una velocidad alta de polimerización debido a que ésta depende también de las constantes cinéticas y la concentración.



Fracción mol de  $\alpha$  metil estireno en la mezcla de monómeros en benceno como solvente.



Fracción mol de  $\alpha$  metil estireno en la mezcla de monómeros en butanona como solvente.

**Figura 3.13.** La participación relativa del monómero libre y el complejo de transferencia de carga, en la copolimerización de  $\alpha$ -metil estireno y anhídrido maléico a varias concentraciones y dos solventes[26].

**Método de Georgiev Zubov[26]**

La participación del CTC en una reacción de copolimerización puede estimarse a partir de una comparación de las constantes de velocidad, usando un método alternativo mostrado por Georgiev y Zubov. Usando la notación (A) por aceptor, (D) por donador, y (C) por el complejo de transferencia de carga, las reacciones de propagación siguientes pueden ser consideradas.





Las reacciones (3.52) y (3.55) pudieron ser consideradas despreciables y las relaciones de reactividad pueden ser definidas como:

$$\beta_1 = \frac{k_{AC}}{k_{AD}}; \quad \beta_2 = \frac{k_{DC}}{k_{DA}} \quad (3.56)$$

Las cuales representan las reactividades relativas del CTC y cada especie de monómero. También se considera en el análisis que  $\alpha = \left( \frac{k_{AD}}{k_{DA}} \right)$ , representa la propagación cruzada en las reacciones de los monómeros libres. La expresión de velocidad de copolimerización es:

$$R_p = k_{AD} \left( \frac{R_i}{k_{to}} \right)^{1/2} \left\{ \frac{[A]([M] - [A] + 2\beta_1[C]) + ([M] - [A])([A] + 2\beta_2[C])}{\alpha([M] - [A]) + [A]} \right\} \quad (3.57)$$

Donde [M] es la concentración del monómero total,  $R_i$  es la velocidad de iniciación y  $k_{to}$  es la constante de velocidad global de terminación.

La ecuación (3.57) puede usarse para estimar  $\beta_1$  y  $\beta_2$ ; si ambas son cero, entonces la copolimerización procede exclusivamente por el mecanismo del monómero libre; y valores altos de ambas relaciones indican una participación substancial del CTC.

---

## CAPÍTULO 4

### ESTUDIO EXPERIMENTAL

---

#### 4.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

---

##### *Purificación de reactivos*

La finalidad de la purificación de los reactivos, principalmente del estireno y del metacrilato de metilo es eliminar el inhibidor para que no interfiera con las reacciones de polimerización, llevándose a cabo de la siguiente manera.

1. Se lava el monómero de estireno en un embudo de separación con hidróxido de sodio al 25% en peso; por cada 20 ml de estireno se lava con 10 ml de hidróxido de sodio; esto se realiza tres veces, separando la fase acuosa. Se realiza el mismo procedimiento de lavado para el metacrilato de metilo.
2. Posteriormente se lava el monómero de estireno con agua para eliminar los residuos de NaOH en el mismo embudo de separación; por cada 20 ml de monómero se lava con 20 ml de agua hasta neutralizar la mezcla ( $\text{pH} = 7$ ) midiéndolo con el papel pH, separando después la fase acuosa. De la misma manera se lava el otro monómero (metacrilato de metilo).
3. Finalmente a los dos monómeros se les elimina la humedad por separado con la sílica gel, dejándolos en refrigeración.

##### *Procedimiento de Síntesis*

Se procede a efectuar la polimerización utilizando los monómeros de estireno y de metacrilato de metilo, iniciando la reacción con el peróxido de benzoilo y utilizando al anhídrido maleico como aceptor.

1. Se pesa la cantidad necesaria de anhídrido maleico para mezclarse con un volumen correspondiente de metacrilato de metilo, dependiendo de la cantidad del iniciador.

2. La cantidad necesaria del iniciador, que es el peróxido de benzoilo, se adiciona rápidamente al volumen correspondiente de estireno, haciéndolo de esta manera para evitar que se inicie la polimerización.
3. Se mezcla la solución donde se encuentra el iniciador y la solución donde se encuentra el aceptor de manera homogénea.
4. Por otra parte para encontrar la densidad inicial de la mezcla, se pesaron 5 ml de esta en una balanza analítica.
5. Se preparan 10 muestras con mezcla de monómeros conteniendo 5 ml cada una de ellas, vertiéndolos a unos viales cuyas dimensiones son 10cm de largo, 1mm de grosor y una capacidad de 10ml, sellándolos a vacío y dejándolos en un baño de agua a una temperatura de 60 °C; posteriormente se retira cada una de las muestras a un intervalo de 15 minutos entre ellas, partiendo de tiempo cero.
6. Al momento de retirar cada muestra para detener la reacción, se le adiciona aproximadamente 1 ml de de hidroquinona al 2 % en peso contenida en metanol y en pequeñas cantidades de acetona.

### ***Separación del producto***

La separación del producto consiste básicamente en eliminar los residuos de monómeros activos y solventes.

1. Para llevar a cabo la separación del polímero obtenido se disuelve en acetona y después se precipita con metanol; por cada 20 ml de la solución del polímero se utilizará 40 ml de metanol.
2. Se filtra el polímero utilizando un matraz quitazato, un embudo Büchner y papel filtro eliminado la mayor cantidad posible de humedad.
3. Finalmente cada muestra se pesa a diferentes tiempos hasta obtener un peso constante, quedando lista para su análisis.

### ***Caracterización del polímero en el espectrofotómetro de infrarrojo.***

Al polímero obtenido se le analiza la absorbancia y la composición de monómeros en el espectrofotómetro infrarrojo por medio de la identificación de los grupos funcionales.

1. Primeramente se estabiliza el Espectrofotómetro de Infrarrojo a las condiciones ambientales, utilizando el software para seleccionar el blanco e indicar la presencia de los compuestos de agua y CO<sub>2</sub>, para que de esta manera no absorban luz y den señales erróneas en el espectro de la muestra, además se indica el tipo de polímero a estudiar.
2. Posteriormente se procede a preparar la muestra formando una pastilla conteniendo 1gr de bromuro de Potasio y un granito del polímero, se homogeniza la mezcla y se procede a formar la pastilla para analizarla en el espectro de infrarrojo, midiendo la absorbancia; obteniéndose una gráfica en el equipo (en el capítulo 5 se mostrarán) y de ser posible ajustarla en el mismo equipo de infrarrojo si presenta varios picos.

## Reactivos

Lo reactivos que se necesitan para la parte experimental se muestran en la tabla 4.1

**Tabla 4.1.** Lista de reactivos, incluyendo la marca y el grado de pureza de cada uno de ellos

<b>REACTIVOS</b>	<b>Grado</b>	<b>Marca</b>
Anhídrido Maleico	Analítico	Fluka
Metacrilato de Metilo	Analítico	Fluka
Peroxido de Benzoilo	Analítico	---
Estireno	Analítico	Sigma-Aldrich
NaOH	Analítico	J. T. Baker
Acetona	Analítico	Productos de Monterrey
Alcohol Metílico	Analítico	Reproquifin
Etanol	Absoluto	
Bromuro de Potasio	Analítico	
Silica Gel	Analítico	Sigma de México
Hidroquinona	Analítico	Sigma de México
Agua Destilada		
Agua Desionizada		



## 4.2 PLAN EXPERIMENTAL

Se llevaron a cabo tres experimentos cambiando en cada uno de ellos la proporción de los monómeros participantes, con la finalidad de observar el comportamiento de la polimerización.

La tabla 4.2 muestra las condiciones de cada experimento.

*Tabla 4.2 Datos obtenidos en cada experimento*

	1° experimento	2° experimento	3° experimento
Proporciones de cada monómero	Estireno 40% Metacrilato de Metilo 40% Anhídrido Maleico 20%	Estireno 60% Metacrilato de Metilo 20% Anhídrido Maleico 20%	Estireno 33.33% Metacrilato de Metilo 33.33% Anhídrido Maleico 33.33%
Peso Sosa	25% en peso	25% en peso	25% en peso
Peso Hidroquinona	2% en peso	2% en peso	2% en peso
Peso y volumen de Estireno	M=25.999g V=28.65ml	M=46.8g V=52ml	M=31.2g V=34.66ml
Peso y volumen de Metacrilato Metilo	M=27.964g V=29.2ml	M=15.15g V=16.0ml	M=30.3g V=32.131ml
Peso Anhídrido Maleico	M= 12.25g	M= 12.25g	M= 29.4g
Peso BPO <sup>1</sup>	M=0.1897g	M=0.222g	M=0.162g
Temperatura (°C)	60	60	60

El experimento 1 fue realizado dos veces para analizar la repetibilidad de la reacción. En el primer ensayo se utilizaron viales de dimensiones de 7.4cm de largo, 2mm de grosor. En el segundo ensayo, con el fin de mejorar la técnica, se utilizaron viales de pared más delgada y se tomaron mayores precauciones en cuanto al sellado, al vacío y el control de la temperatura.

<sup>1</sup> Peróxido de Benzoilo

---

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS

---

#### 5.1 RESULTADOS OBTENIDOS

---

A continuación se reportan los resultados obtenidos en los experimentos de polimerización donde se indica para cada muestra el tiempo de polimerización, el producto obtenido y la conversión de monómeros (cantidad de monómero polimerizada). Para cada experimento se menciona la proporción de monómeros en la carga inicial. Es importante mencionar que el experimento a proporciones de 40:40:20 se realizó dos veces; en la segunda ocasión se hicieron ligeras modificaciones, las cuales se mencionaron en el capítulo anterior, con el fin de mejorar la calidad de los resultados.

*Tabla 5.1. Datos obtenidos en el experimento 1 (Estireno 40%, Metacrilato de Metilo 40% y Anhídrido Maleico 20%)*

Muestra	Tiempo (min)	Producto (g)	X
0	0	0	0
1	15	0.018	0.003556
2	30	0.0872	0.0172227
3	45	0.3019	0.05964
4	60	0.5807	0.1147
5	75	1.6717	0.330259
6	90	1.4551	0.287467
7	105	1.7063	0.3377904
8	120	--	--
9	135	2.7948	0.552137
10	150	--	--

**Tabla 5.2.** Datos obtenidos en el experimento 2. (Estireno 60%, Metacrilato de Metilo 20% y Anhídrido Maleico 20%)

Muestra	Tiempo (min)	Producto (g)	X
0	0	0	0
1	15	--	--
2	30	0.0025	0.00052651
3	45	0.0031	0.00065287
4	60	0.103	0.02169207
5	75	0.1641	0.03455989
6	90	0.3919	0.08253516
7	105	1.244	0.26198964
8	120	1.1693	0.2462576
9	135	2.342	0.4932313
10	150	2.3982	0.50506717

**Tabla 5.3.** Datos obtenidos en el experimento 3. (Estireno 33.333%, Metacrilato de Metilo 33.333% y Anhídrido Maleico 33.333%)

Muestra	Tiempo (min)	Producto (g)	X
0	0	0	0
1	15	0.0028	0.00055589
2	30	0.0618	0.01226926
3	45	0.9497	0.18854562
4	60	1.2964	0.25737658
5	75	0.8208	0.16295487
6	90	1.4663	0.29110713
7	105	2.9474	0.58515252
8	120	3.4442	0.68378311
9	135	3.3641	0.66788071
10	150	3.4952	0.69390823

**Tabla 5.4.** Datos obtenidos en el experimento 1 modificado. (Estireno 40%, Metacrilato de Metilo 40% y Anhídrido Maleico 20%).

Muestra	Tiempo (min)	Producto (g)	X
0	0	0	0
1	15	0.0571	0.01128061
2	30	0.2067	0.04083541
3	45	0.4962	0.0980287
4	60	0.7992	0.15788903
5	75	1.2465	0.2462571
6	90	1.3926	0.27512045
7	109	2.3218	0.45869213
8	120	1.8428	0.36406144
9	137	2.7146	0.53629324
10	150	3.0197	0.59656844

Por otra parte en los experimentos 1 modificado, 2 y 3 se tomaron algunas muestras para identificar los grupos funcionales del terpolimero obtenido, llevándolas al espectrofotómetro de infrarrojo ver tabla (5.5). Del estudio de espectroscopia de infrarrojo se obtuvieron los espectros mostrados en las figuras 5.2, 5.3, 5.4. Se puede observar de estas figuras los picos característicos de los grupos funcionales: para el enlace C-H del grupo fenilo a un número de onda de 660 a 720  $\text{cm}^{-1}$ , para el grupo carbonilo del metacrilato de metilo a un número de onda de 1660 a 1760  $\text{cm}^{-1}$  y para el grupo carbonilo del anhídrido maleico a un número de onda de 1760 a 1920  $\text{cm}^{-1}$ .

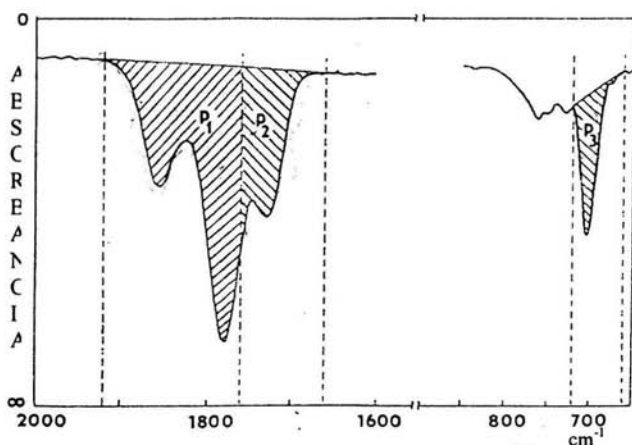
**Tabla 5.5.** Muestras para análisis de infrarrojo.

Muestra	Tiempo (min)	# del experimento
1	15	1 modificado
2	30	1 modificado
4	60	1 modificado
6	90	1 modificado
9	137	1 modificado
5	75	2
3	45	3
5	75	3

Con respecto a la parte de espectrofotometría E. Staudner et al. utilizaron un método para identificar los grupos funcionales y la composición de terpolímeros de anhídrido maléico con estireno y metil metacrilato.

En la cual es uno de los métodos desarrollados dando buenas aproximaciones en la identificación y la composición de los monómeros; otro tipo de métodos químicos clásicos no son adecuados para materiales poliméricos ya que estos son relativamente insolubles en solventes además este tipo de reacciones no son cuantitativas. El espectrofotómetro de absorción infrarroja fue especialmente para análisis cualitativos y cuantitativos de los polímeros.

Las características de los espectros de absorción de los grupos carbonilos y fenilos del terpolímero AnM /MMA/S dicho espectro se muestra en la figura 5.1. Las áreas  $P_1$  y  $P_2$  y  $P_3$  representa la absorción integrada para los carbonilos de ester como también para los carbonilos del anhídrido.



**Figura 5.1.** Espectro de absorción de terpolímero AnM /MMA/S en las regiones medidas. El compuesto KBr (Bromuro de potasio 2 gr de muestra /100mg de KBr)

\* $P_1$  corresponde al grupo funcional AnM en 1920 a 1760  $\text{cm}^{-1}$ .

\* $P_2$  corresponde el grupo funcional que se identifica MMA en 1760 a 1660  $\text{cm}^{-1}$ .

\* $P_3$  corresponde al grupo fenilo (estireno) se localiza en 720 a 660  $\text{cm}^{-1}$ .

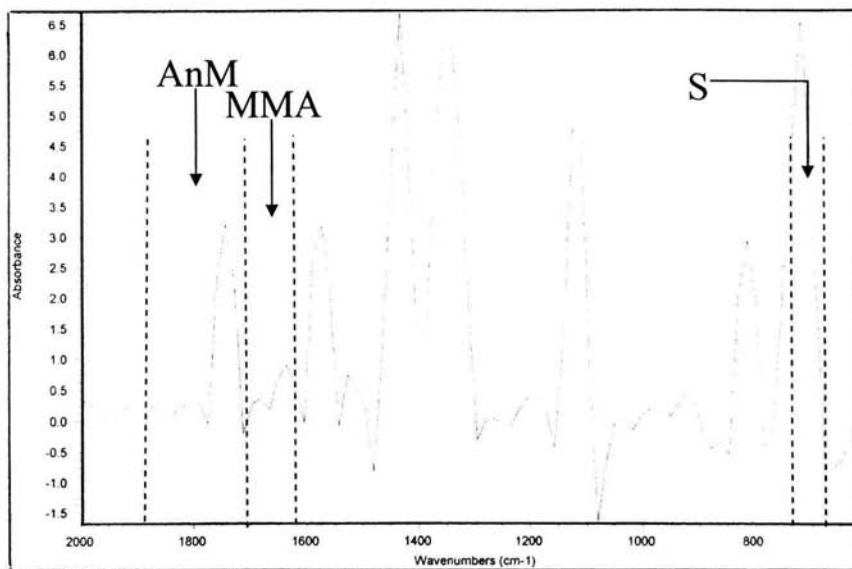


Figura 5.2. Espectro de la muestra 1 del experimento 1 modificado.

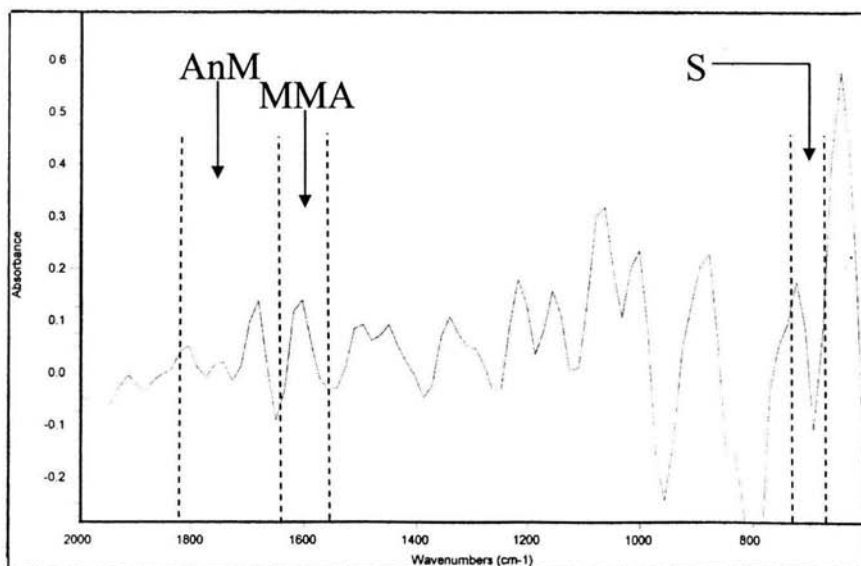
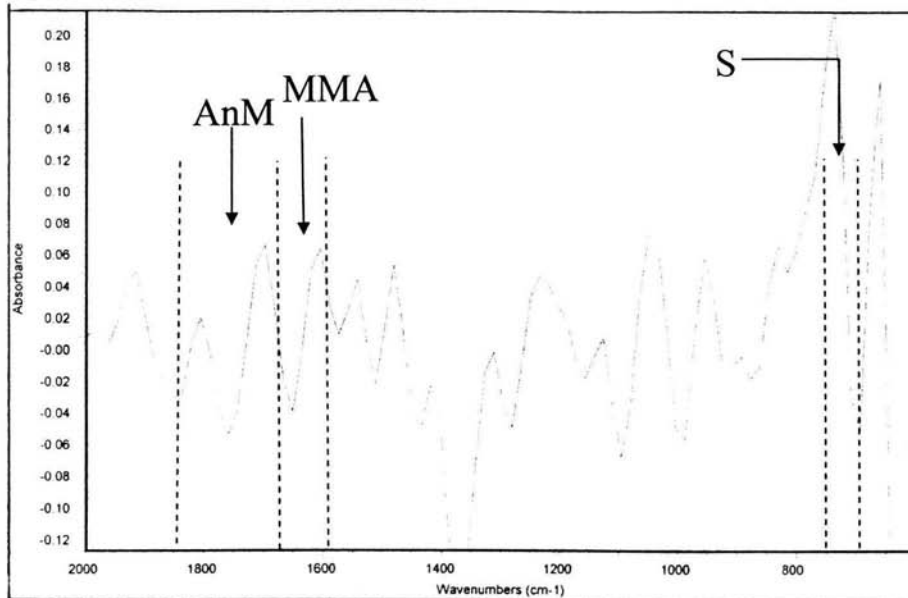


Figura 5.3. Espectro de la muestra 6 del experimento 1 modificado.



*Figura 5.4. Espectro de la muestra 3 del experimento 3.*

## 5.2 INTERPRETACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Para interpretar los resultados se van a obtener dos gráficas para cada experimento, siendo los parámetros de la primera gráfica conversión VS tiempo, tablas (5.1 y 5.4), figura (5.4) y los de la segunda gráfica son  $-\ln(1-x)$  VS  $e(-kdt)$  tabla (5.6), figura (5.5).

En la figura (5.5) se muestran los datos de conversión contra tiempo para el experimento 1 y el experimento 1 modificado. Se observa una gran semejanza entre ambos experimentos, lo que permite plantear un cierto grado de reproducibilidad de los resultados.

Por lo regular una polimerización exhibe una cinética de primer orden con respecto al monómero. Con esta consideración y utilizando las ecuaciones de homopolimerización se puede obtener la gráfica de primer orden para la reacción.

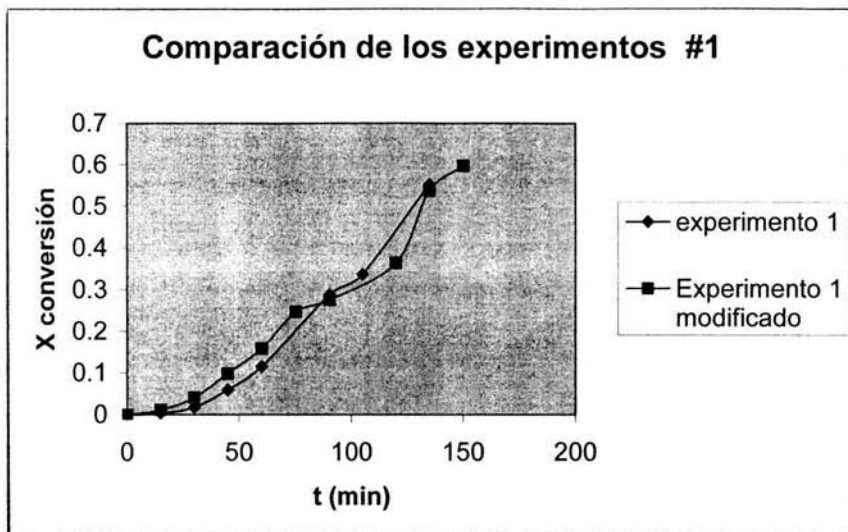


Figura 5. 5. Gráfica de conversión VS tiempo en donde se presentan los valores de los experimentos 1 y l modificado.

La ecuación de velocidad de homopolimerización para la reacción de primer orden es:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p \left( \frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} M \quad (5.1)$$

y

$$k = k_p \left( \frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} M \quad (5.2)$$

donde:

- k = Pseudo constante cinética (pkc)
- R<sub>i</sub> = La velocidad de reacción del iniciador (Peróxido de Benzilo)
- k<sub>t</sub> = Constante cinética de terminación
- k<sub>p</sub> = Constante cinética de propagación
- M = Concentración del monómero

Se puede utilizar esta ecuación para el caso de la terpolimerización considerando que las constantes de propagación y terminación engloban diferentes etapas elementales de la reacción por lo que éstas se conocen como Pseudos constantes cinética. El método de pseudoconstantes cinéticas fue propuesto por Hamielec y colaboradores. Según los autores este método es probablemente la única manera práctica de tratar sistemas complejos de copolimerización multicomponente.



Se puede definir la Pseudo constante cinética de propagación global a baja conversión, según Hamielec et al. por:

$$k_{po} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N k_{pij} \phi_i f_j \quad (5.3)$$

siendo:

$\phi_i$  = La fracción mol de radicales en monómero terminal i.

$f_j$  = La fracción mol del monómero j en masa.

La ecuación (5.11) se puede poner en términos de la conversión. Definiendo la conversión como:

$$X = \frac{M_0 - M}{M_0} \quad (5.4)$$

donde:

$M_0$  = Concentración inicial del monómero

Despejando la concentración del monómero se tiene:

$$M = M_0(1 - X) \quad (5.5)$$

La derivada de M con respecto al tiempo es:

$$\frac{dM}{dt} = -M_0 \frac{dX}{dt} \quad (5.6)$$

Si se sustituyen las ecuaciones (5.6) y (5.5) en la ecuación (5.1) se tiene:

$$M_0 \frac{dX}{dt} = -k_p \left( \frac{R_1}{k_t} \right)^{1/2} M_0(1 - X) \quad (5.7)$$

Eliminando  $M_0$  se tiene:

$$\frac{dx}{dt} = -k_p \left( \frac{R_1}{k_t} \right)^{1/2} (1 - X) \quad (5.8)$$

La velocidad de iniciación es:

$$R_i = 2fk_d I \quad (5.9)$$

donde:

$f$  = eficiencia del iniciador

$k_d$  = constante de disociación

$I$  = Concentración del iniciador

En la ecuación (5.9) se puede interpretar de la siguiente manera

$$-\frac{dI}{dt} = k_d I \quad (5.10)$$

Al integrar la ecuación (5.10) quedaría así:

$$\int_0^t \frac{dI}{I} = -k_d \int_0^t dt \quad (5.11)$$

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -k_d t \quad (5.12)$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{(-k_d t)} \quad (5.13)$$

$$I = I_0 e^{(-k_d t)} \quad (5.14)$$

Si se sustituye la ecuación (5.14) en la ecuación (5.9) se tiene:

$$R_i = 2fk_d I_0 e^{(-k_d t)} \quad (5.15)$$

Al sustituir la ecuación (5.14) en la ecuación (5.7) e integrar se obtiene de esta manera:  
Sustituyendo

$$\frac{dx}{dt} = k_p \left( \frac{2fk_d I_0 e^{(-k_d t)}}{k_t} \right)^{1/2} (1-X) \quad (5.16)$$

Despejando e Integrando

$$\frac{dx}{(1-X)} = k_p \left( \frac{2fk_d I_0 e^{(-k_d t)}}{k_t} \right)^{1/2} dt \quad (5.17)$$

$$\frac{dx}{(1-X)} = k_p \left( \frac{2fk_d I_0}{k_t} \right)^{1/2} [e^{(-k_d t)}]^{1/2} dt \quad (5.18)$$

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{(1-X)} = k_p \left( \frac{2fk_d I_0}{k_t} \right)^{1/2} \int_0^t [e^{(-k_d t)}]^{1/2} dt \quad (5.19)$$

$$\ln(1-X) = k_p \left( \frac{2fk_d I_0}{k_t} \right)^{1/2} \frac{2}{k_d} e^{\left( \frac{-k_d t}{2} \right)} + C \quad (5.20)$$

Una gráfica de  $-\ln(1-X)$  contra  $\exp(-k_d t/2)$ , de acuerdo a esta ecuación, genera una línea recta de pendiente  $-2(k_p/k_t)^{1/2}(2fI_0/k_d)^{1/2}$ , si la cinética es de primer orden. La tabla 5.6 muestra los datos experimentales en estas coordenadas. Los valores de la constante de descomposición del iniciador se encuentran reportados en la literatura. Considerando una expresión de Arrhenius para esta constante, de la siguiente manera:

$$k_d = A e^{\frac{-E}{RT}} \quad (5.21)$$

$$T^\circ K = ^\circ C + 273.15 \quad (5.22)$$

donde:

$$A = 8.5 \cdot 10^{14}$$

$$E/R = 15200$$

$$T = ^\circ K$$

Nota: La temperatura del los experimentos fue de 60°C.

Las constantes se de Arrhenius se obtuvieron del libro LANGE, Manual de Química, Bed, Mac Graw Hill Tomo IV A.DEAN, MEXICO1973PP244,246

Obteniendo el valor de la temperatura de la ecuación (5.22)

$$T^\circ K = 60 + 273.15 = 333.15^\circ K$$

Se hace el siguiente cálculo para obtener el valor de la  $k_d$

$$k_d = 8.5 \cdot 10^{-14} e^{\frac{-(15200)}{333.15}}$$

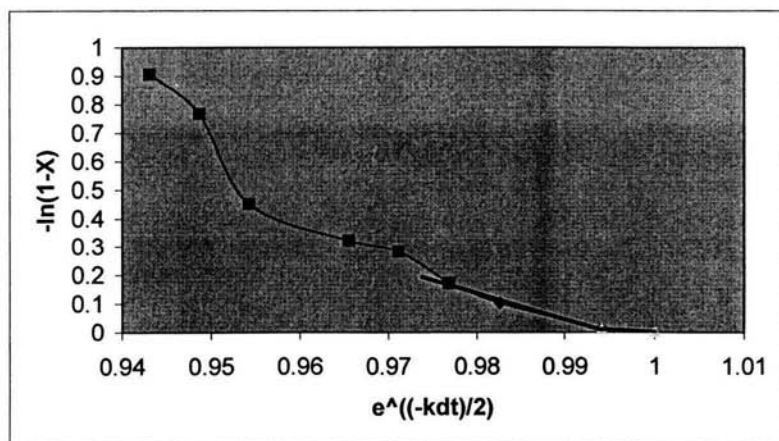
$$k_d = 1.302244 \cdot 10^{-5} s^{-1}$$

**Tabla 5.6.** Valores obtenidos de la integral de la ecuación (5.20) del experimento 1 modificado.

Muestra	t(min)	t(s)	X	Ln(1-x)*neg	kd	e^((-kdt)/2)
0	0	0	0	0	0.000013022	1
1	15	900	0.01128061	0.011344719	0.000013022	0.99415724
2	30	1800	0.040835413	0.041692595	0.000013022	0.98834861
3	45	2700	0.098028699	0.103172576	0.000013022	0.98257392
4	60	3600	0.157889029	0.171843478	0.000013022	0.97683297
5	75	4500	0.2462571	0.28270395	0.000013022	0.97112557
6	90	5400	0.275120447	0.321749772	0.000013022	0.96545151
7	105	6300	0.458692125	0.613767077	0.000013022	0.95981061
8	120	7200	0.364061439	0.452653322	0.000013022	0.95420266
9	135	8100	0.536293239	0.768502908	0.000013022	0.94862748
10	150	9000	0.596568443	0.907748429	0.000013022	0.94308487

La figura 5.5 muestra la gráfica de primer orden de acuerdo a la ecuación (5.20). Esta ecuación de primer orden solo se cumple en la región de baja conversión. De acuerdo a lo expuesto en el capítulo 2, una polimerización se puede dividir en tres regiones: la región de baja conversión, la región de media a alta conversión donde se presenta el efecto gel y la velocidad de polimerización experimenta una aceleración, y la región de muy alta conversión donde se presenta el efecto vítreo y la conversión cambia muy poco con el tiempo. Quin y colaboradores[41] han mostrado que las gráficas de  $-\ln(1-X)$  contra  $\exp(-k_d t/2)$ , exhiben estas tres regiones definidas por tres líneas rectas, en las que la cinética de polimerización cambia drásticamente. En la figura 5.6 solo se muestra la recta correspondiente a la zona de baja conversión. Es importante observar el período de inducción que se presenta al inicio de la polimerización. Este período es atribuido a pequeñas cantidades de impurezas, tales como oxígeno, que reaccionan con los radicales primarios y a un efecto de calentamiento inicial de la mezcla de reacción. Es conveniente mencionar, con relación a este último factor, que durante el experimento las muestras, a temperatura ambiente, se colocan en el baño de temperatura constante, el cual se encuentra a 60°C, y por lo tanto requieren de cierto tiempo para alcanzar la temperatura del baño.

En la figura 5.6 se observa una desviación apreciable de los datos experimentales de la ecuación de primer orden en los 3 puntos más altos, lo que probablemente define la zona del efecto gel. La zona correspondiente al efecto vítreo no se presenta porque experimentalmente no se obtuvieron conversiones muy altas.



**Figura 5.6.** Interpretación gráfica de la tabla (5.6).

Por último, en la figura 5.7 se grafica una ampliación de la línea recta de la zona de baja conversión con los datos experimentales, para conversiones bajas, con el propósito de obtener la ecuación de la línea recta teniendo una analogía a la ecuación de integración de orden de reacción uno.

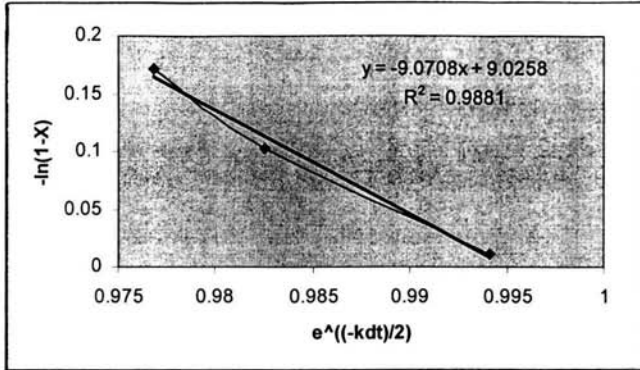


Figura 5.7. Gráfica de la interpretación lineal a bajas conversiones.

En la ecuación (5.20) falta encontrar la relación  $\frac{k_p}{(k_t)^{1/2}}$  que a partir de la figura 5.7 se podrán encontrar la pendiente:

Interpretación análoga de la ecuación lineal con la ecuación (5.20).

$$y = m x + b$$

$$-\ln(1-x) = -k_p \left( \frac{2fk_d I_0}{k_t} \right)^{1/2} \frac{2}{k_d} e^{\left( \frac{-k_d t}{2} \right)} + C$$

La ecuación de la recta en la gráfica 5.7 se obtiene

$$y = -9.0708 x + 9.0258$$

Entonces

$$m = k_p \left( \frac{2fk_d I_0}{k_t} \right)^{1/2} \frac{2}{k_d} \quad (5.23)$$

$$m = k_p \left( \frac{2fI_0}{k_t} \right)^{1/2} \frac{2}{(k_d)^{1/2}} \quad (5.24)$$

$$m = \frac{k_p}{(k_t)^{1/2}} \frac{2(2fI_0)^{1/2}}{(k_d)^{1/2}} \quad (5.25)$$

despejando

$$\frac{k_p}{(k_t)^{1/2}} = m \frac{(k_d)^{1/2}}{2(2fI_0)^{1/2}} \quad (5.26)$$

donde

$$m = -9.0708$$

$f = 0.4$  (eficiencia del BPO obtenida en la bibliografía[6]).

$$k_d = 1.3022 \cdot 10^{-5}$$

$$I_0 = 0.0135 \text{ M}$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (5.26) se obtiene:

$$\text{Para el } I_0 = (0.189 \text{ g}) \left( \frac{1}{0.05785 \text{ L}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol}}{242 \text{ g}} \right) = 0.0135 \text{ M}$$

La cantidad inicial de BPO = 0.189 g

El volumen total de la solución = 0.05785 L

El peso molecular del BPO = 242g/mol

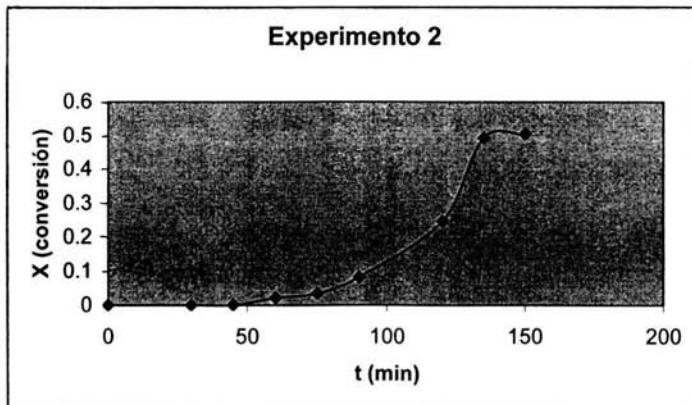
$$\frac{k_p}{(k_t)^{1/2}} = -(-9.0708) \frac{(1.3022 \cdot 10^{-5})^{1/2}}{2(2(0.4 \cdot 0.0135))^{1/2}}$$

$$\frac{k_p}{(k_t)^{1/2}} = 0.1574$$

Con respecto a los experimentos 2 y3 el análisis y la interpretación se llevan a cabo de la misma manera que para los experimentos 1 y 1 modificado.

## Experimento 2

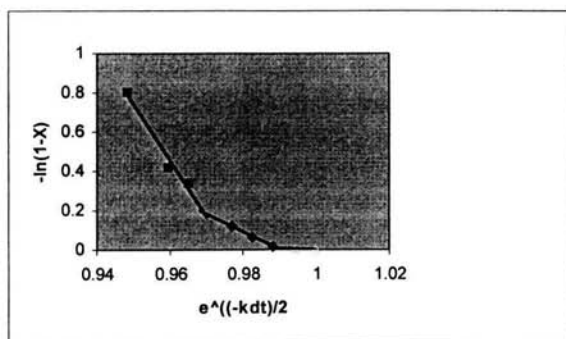
Para el experimento 2 se tiene la tabla (5.2) y la figura (5.8) para conversiones y la tabla (5.7) y figura (5.9) para la relación de las constantes.



**Figura 5.8.** Gráfica de conversión VS tiempo del experimento 2. Proporción de monómeros S MMA:MA a 60:20:20:

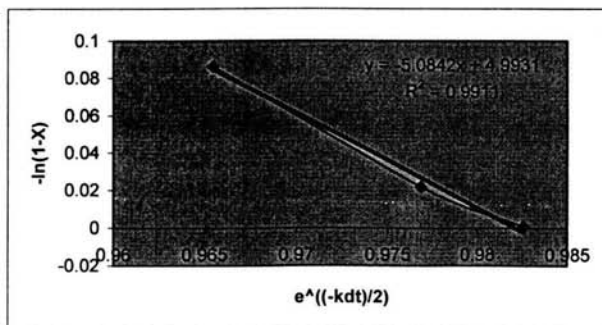
**Tabla 5.7.** Se interpretan los valores de la ecuación (5.20)

Muestra	t (min)	t (s)	X	$\ln(1-X)*\text{neg}$	kd	$e^{(-kdt)/2}$
0	0	0	0	0	0.000013022	1
2	15	1800	0.00052651	0.000526649	0.000013022	0.988348609
3	30	2700	0.00065287	0.000653083	0.000013022	0.982573921
4	45	3600	0.02169207	0.021930802	0.000013022	0.976832974
5	60	4500	0.03455484	0.035165978	0.000013022	0.971125569
6	75	5400	0.08253516	0.086141021	0.000013022	0.965451511
7	90	6300	0.26198964	0.303797417	0.000013022	0.959810605
8	105	7200	0.24625763	0.282704654	0.000013022	0.954202658
9	120	8100	0.4932313	0.679700593	0.000013022	0.948627477
10	135	9000	0.50506717	0.703333223	0.000013022	0.94308487



**Figura 5.9.** Datos experimentales y líneas de tendencia a baja y alta conversión para el experimento 2.

En la figura 5.9 se trazó la recta de baja conversión y adicionalmente una línea de tendencia para los datos que se desvían de la ecuación (5.20). La intersección en este caso marca el inicio del efecto gel. Nuevamente no se observa la zona correspondiente al efecto vítreo. A continuación se muestra la línea de tendencia lineal del experimento 2.



**Figura 5.10.** Se muestra experimentalmente la tendencia lineal

Utilizando la ecuación (5.26) se obtendrá la relación de  $k_p/(k_i)^{1/2}$

$$\frac{k_p}{(k_i)^{1/2}} = -(-5.084) \frac{(1.3022 \cdot 10^{-5})^{1/2}}{2(2(0.4 \cdot 0.0314))^{1/2}}$$

$$\frac{k_p}{(k_i)^{1/2}} = 0.08829$$

### Experimento 3

Y para el experimento 3 se tiene la tabla (5.3) y la figura (5.11) para conversiones y tabla (5.8) y figura (5.12) para la relación de las constantes.

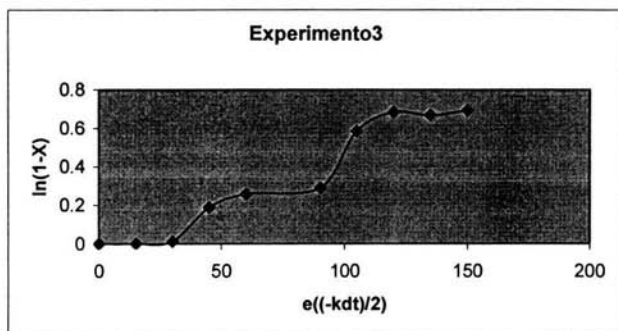


Figura 5.11. Gráfica de conversión VS tiempo en el experimento 3.

Tabla 5.8. Se presentan los valores de la ecuación (5.20.)

Muestra	t (min)	t (s)	X	ln(1-X)*neg	kd	e^{(-kdt)/2}
1	0	0	0	0	0.000013022	1
1	15	900	0.00055589	0.000556043	0.000013022	0.988348609
2	30	1800	0.01226926	0.012345152	0.000013022	0.976832974
3	45	2700	0.18854562	0.208927107	0.000013022	0.965451511
4	60	3600	0.25737658	0.2975662	0.000013022	0.954202658
5	75	4500	0.16295487	0.177877295	0.000013022	0.94308487
6	90	5400	0.29110713	0.34405086	0.000013022	0.93209662
7	105	6300	0.58515252	0.879844355	0.000013022	0.921236398
8	120	7200	0.68378311	1.151326926	0.000013022	0.910502713
9	135	8100	0.66788071	1.102261071	0.000013022	0.89989409
10	150	9000	0.69390823	1.183870305	0.000013022	0.889409073



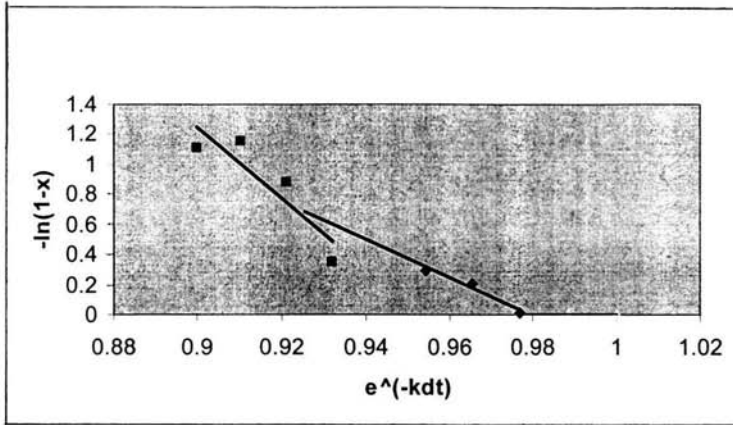


Figura 5.12. Gráfica de la relación entre las constantes cinéticas

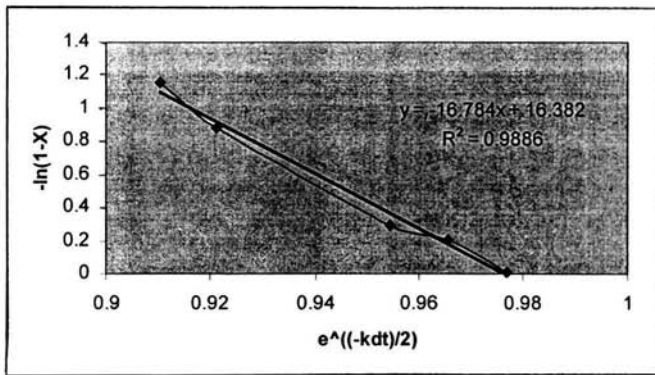


Figura 5.13. Tendencia lineal del experimento 3.

Y por último se obtiene la relación de  $k_p/kt^{1/2}$  del experimento 3

$$\frac{k_p}{(k_t)^{1/2}} = -(-16.784) \frac{(1.3022 * 10^{-5})^{1/2}}{2(2(0.4 * 0.010))^{1/2}}$$

$$\frac{k_p}{(k_t)^{1/2}} = 0.33819$$

---

### 5.3 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

---

Los resultados obtenidos representan una primera aproximación a la cinética de terpolimerización de metacrilato de metilo, estireno y anhídrido maleico. Estos resultados en general muestran las características típicas de una polimerización. A bajas conversiones, la cinética puede aproximarse a una ecuación de primer orden con respecto a la concentración de monómeros. El método de pseudos constantes cinéticas puede ser usado para describir aproximadamente el comportamiento de los datos de conversión a bajas conversiones. Los valores calculados de  $k_p/k_t^{1/2}$  están dentro de los valores comúnmente encontrados. Por ejemplo, en la polimerización de metacrilato de metilo a 60°C, el valor de la relación  $k_p/k_t^{1/2}$  es igual a 0.0974; y el valor correspondiente para la polimerización de estireno a la misma temperatura es de 0.0236. En este caso los valores son de 0.1574, 0.08829 y 0.33819 para las proporciones de monómeros S:MMA:AM igual a 40:40:20, 60:20:20 y 33:33:33, respectivamente. Los valores para el caso de la terpolimerización son mayores debido a la presencia del complejo formado entre anhídrido maleico y estireno.

Este resultado está de acuerdo con el hecho de que la reactividad de los radicales hacia el complejo es mayor a la reactividad de los radicales hacia los monómeros libres. En el mismo sentido, el experimento con mayor concentración del complejo, es decir el experimento con proporción de estireno-anhídrido maleico igual a la estequiometría del complejo, fue el que exhibió el valor más alto de la relación  $k_p/k_t^{1/2}$ .

Por otro lado, es importante mencionar la buena reproducibilidad de los datos de conversión mostrada en los experimentos 1 y 1 modificado. Esto permite suponer en primera instancia la validez de los resultados. Sin embargo, es conveniente en trabajos posteriores llevar a cabo un diseño experimental más detallado que involucre un mayor número de experimentos con la finalidad de encontrar una estimación cuantitativa de esta reproducibilidad y en consecuencia valores de las constantes cinéticas con un grado de confiabilidad definida.

---

## CONCLUSIONES

---

Como fue planteado al inicio del trabajo, el propósito de esta tesis es el de estudiar la cinética de un sistema de polimerización con formación de complejos, como es la polimerización por vía radical libre de los monómeros estireno, metacrilato de metilo y anhídrido maleico. Es importante mencionar que, para esta clase de sistemas, no hay suficiente información bibliografía reportada, por lo que este trabajo aporta algunos datos e información nueva que puede servir como punto de partida para estudios más detallados. En este sentido se pudo mostrar el efecto de la presencia de los complejos en la cinética de terpolimerización. En general se observaron valores de los coeficientes de velocidad mayores a los coeficientes de velocidad que se presentan en reacciones de propagación de estireno o metacrilato de metilo. Además se observó un mayor coeficiente en el experimento con mayor concentración de complejos, lo que refuerza la validez del modelo de participación del complejo. Con respecto a los fenómenos de difusión sólo se detectó el efecto gel (aproximadamente en un 20 % de conversión), el cual se lleva a cabo a bajas conversiones y en relación al efecto vítreo no se detectó por que sólo se presenta a muy altas conversiones.

Por otra parte es importante mencionar la utilidad del trabajo experimental que se llevó a cabo, en las polimerizaciones de los monómeros mencionados con anterioridad, pues ayudó a comprender mejor la naturaleza del tipo de reacciones de propagación, las reacciones del complejo de transferencia de carga en donde éste se forma por medio de un donador y aceptor de electrones, como también las constantes cinéticas; pues debido a la complejidad de estos fenómenos no pueden ser del todo predecibles los resultados, por lo tanto se tiene que estudiar y analizar las probables peculiaridades de estos sistemas.

Es importante aclarar que en este trabajo se obtuvo solo una primera aproximación de la cinética de polimerización; la determinación completa de constantes cinéticas, constantes de acomplejación, relaciones de reactividad y parámetros de los fenómenos difusionales presentes, requiere de estudios más profundos y específicos para comprender el comportamiento de los fenómenos de polimerización y de sus variantes.

Por último se pretende que este proyecto sirva de motivación a futuros profesionistas a realizar proyectos que enriquezcan el campo de los polímeros, ya sea colaborando en la obtención de nuevos productos útiles para el ser humano o en el mejoramiento de las propiedades de algunos compuestos que sirvan para mejorar la tecnología ya existente.

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. Seiner J. A., Litt M., *Macromolecules*, **4**, 308(1971).
2. Odian George. *Principios de la Polimerización*. 3<sup>er</sup> edición, John y Sons Nueva York. 1933 (41-59).
3. Morrison, Química Orgánica, 1<sup>ra</sup> edición, Fondo educativo interamericano. Barcelona. 1976.
4. Fried J R., *Polymer Science and Technology*. Prentice Hall. Nueva York.1955(42-50).
5. C. Walling y F. R., *Discuss Faraday Soc*, **2**, 295 (1947).
6. F. R. Mayo y F. M. Lewis *J. Polym. Soc*, **66**, 1594(1944).
7. T. Alfred, Jr., y C. C. Price, *J. Polym. Sci.*, **2**, 101 (1947).
8. Achilias, D.; Kiparissides, C. *Macromolecules* **25**, 3734(1992).
9. Arai, K ; Saito, S. *J. Chem. Eng. Jpn.* **9**, 302(1976).
10. Stickler, M. *Makromol. Chem.* **184**,2563(1983).
11. Ito, K. *Polym J.* **17**, 421(1985).
12. Russell, G. T.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G. *Macromolecules*, **21**, 2141(1988).
13. Zhu, S.; Hamielec, A. E. *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 605(1973).
14. S. W. Benson y A. M. North, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 935(1962).
15. O'Driscoll, Kenneth F. *Kinetics of Bimolecular Termination*. Allen G., Comprehensive Polymer Science, V 3, Pergamon Press, Oxford 1989, (161-170).
16. H. K. Mahabadi y K. O'Driscoll *J. Polym. Sci.; Polym. Chem.* **15**, 283(1977).
17. G. M. Burnett y G. L. Duncan. *Makromol. Chem.* **51**, 154(1962).
18. J. Cardenas y K. O'Driscoll *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **14**, 883(1976).
19. S. K. Soh y D. C. Sundberg, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **20**, 1299(1982).
20. P. G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics* Cornell University Press, Ithaca NY (1979).
21. T. Tulig y M. Tirrell *Macromolecules*, **17**, 1501(1981).
22. P. D. Bartlett y K. Nosaky, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1495(1948).
23. G. B., G. Vanhaeren, y M. Ramadier, *J. Polym. Sci.* **5**, 1265(1967).
24. N. G. Gaylord, *J. Polym. Sci Part* **31**, 247(1970).
25. E. Tsuchida, Y. Ohtani, H. Nakadai, y I. Shinohara, *J Chem Soc. Jpn. Chem.* **70**, 573(1967).
26. Cowie J. M. G. *Alternating Copolymers*. Cornell University Press, Scotland NY1985 (19-60).
27. S. Iwatsuki y Yamashita, *Makromolek. Chem.* **89**, 205(1965).
28. H. A. Benesi y J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2703(1949).
29. R. L. Scott, *Rec Trav Chim Pays-Bas*, **75**, 787(1956).
30. G. B. Butlery K. Fujimori. *J. Macromol Sci. Chem.*, **A6**, 1533(1972).
31. M. H. Litt y J. Wellinghoft, *J. Phys. Chem.*, **81**, 2644(1977).
32. R. B. Seymour D. P. Garner, *J. Coatings Technol.*, **41**, 612(1976).
33. Y. Shirota, et al. *Macromolecules*, **7**, 4(1974).
34. N. G. Gaylord, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **13**, 235(1975).

- 
35. W. Regel C. *Schneider, Makromolek. Chem.*, **182**, 237(1981).
  36. C. H. Bamford y W. G. Barb, *Discuss. Faraday Soc.*, **14**, 208(1953).
  37. W. G. Barb, *J. Polym. Sci.*, **11**, 117(1953).
  38. M. Makuda y K. Abe, *J. Polym. Sci. A1*, **6**, 1441(1968).
  39. K. Dodgson y J. R. Ebdon, *Europ. Polym. J.*, **13**, 791(1977).
  40. R. G. Farmer. Et al., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A14**, 51(1980).
  41. Qin.J., Li H. Zhang Z. Modeling of high-conversion binary copolymerization. *Polymer* 44 2599 (2003).

---

## REFERENCIAS ADICIONALES

---

42. Staudner E., Kysela G., Turayova Z., Slyskova E., Brissova M., *Infrared, European Polymer* **9**, 1147(1992).
43. Kock J. B. L. Van Herk A. M. *J. Macromol Sci., Polymer reviews*, **41**, 199(2001).
44. Barton J., Borsig E., *Complexes in Free-Radical Polymerization*, Elsevier Science, New York (1988).
45. Rzaev, Z. M. O., *Progr. Polym. Sci.*, **25**, 163(2000).
46. Seiner J. A., Litt M., *Macromolecules*, **4**, 308(1971).
47. Hill D. J., O'Donell J. H., O'Sullivan P. W., *Macromolecules*, **15**, 960(1982).
48. Brown A. S., Fujimori K., Craven I. E., *J. Polym. Sci., part A Polym. Chem.*, **27**, 3315(1989).
49. Yang, J., Otsu T., *Macromolecules*, **25**, 102(1992).
50. Ito H., Miller D., Sveum N., Sherwood M., *J. Polym. Sci., part A, Polym. Chem.*, **38**, 3521(2000).
51. Medyakova L. V., Rzaev Z. M. O., Güner A., Kibarer G., *J. Polym. Sci., part A, Polym. Chem.*, **38**, 2652(2000).
52. Bastürkmen M., Rzaev Z. M. O., Akovali G., Kisakürek D., *J. Polym. Sci., part A, Polym. Chem.*, **33**, 7(1995).
53. Rzaev Z. M. O., *J. Polym. Sci., part A, Polym. Chem.*, **37**, 1095(1999).
54. Kokubo T., Iwatsuki S., Yamashita Y., *Macromolecules*, **3**, 518(1979).
55. Szalay J. Nagy I. Banyai I. Deack G. Bazsa G. Zsuga., *Macromol Rapid Commun* **20**, 315(1969).
56. Zeliaskow M., *European Polymer Journal*, **35**, 83(1999).
57. Ito H., Miller D., Sveun N, Sherwood M, *Journal of Polymer Science.*, **38**, 3521, (2000).
58. Yao Z., Li B., Cao K., Pan Zeta , *Institute of Polymer Science and Engineering.*, **67**, 1905 (1998).
59. Rung W., Fujimori K., *Polymer International.*, **42**, 17(1997).
60. Razaev Z., *Progress in Polymer Science*, **25**, 163(2000).
61. Hieu N., *Polymer Comunication.*, **40**, 1081(1969).
62. Yao Z., Li B., Wang W., Pan Z., *Institute of Polymer Science and Engineering.*, **73**, 615(1999).
63. Hirai H., *Polymers for Advanced Technologies*, **14**, 266(2003).
64. Coote M., Zammit M., Davis T., Willett G., *Macromolecules*, **30**, 8182(1997).
65. Kokubo T., Iewatsuki S., Yamashita Y., *Faculty of Engineering.*, **5**, 518(1970).