



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

VALIDACIÓN DE TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA
POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA MEDIADA
POR NITRÓXIDOS (NMRP)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A
MARTHA PATRICIA DÍAZ BARBER DEL TORO



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F.

2005

m. 347524



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL


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

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

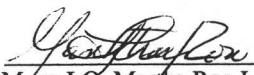
Jurado asignado:

Presidente M. en C. Carlos Guzmán de las Casas
Vocal Dr. Francisco López Serrano Ramos
Secretario Dr. Eduardo Vivaldo Lima
1er. Suplente M. en C. Minerva Estela Téllez Ortiz
2º. Suplente Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

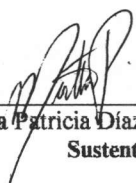
Desarrollado en la Facultad de Química, Edificio D, Laboratorio de Polímeros 324 y anexo.



Dr. Eduardo Vivaldo Lima
Asesor del tema



M. en I.Q. Martha Roa Luna
Supervisor técnico



Martha Patricia Díaz Barber del Toro
Sustentante

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Martha Patricia Díaz Barber del Toro

FECHA: 05-Septiembre-05

FIRMA: 

AGRADECIMIENTOS

*A Dios, quien siempre está conmigo
A mis padres con cariño*

A la Facultad de Química porque no pude haber recibido mejor preparación profesional en otro lugar.

Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima por permitirme formar parte de su equipo, por todo el apoyo y confianza para la realización de este trabajo.

A la Maestra Martha Roa Luna por trabajar conmigo, por apoyarme, por compartir conmigo sus conocimientos, su amistad y su confianza; por ser una gran compañera.

A todos los compañeros de trabajo: Gil, Pedro, Gabriel, Luz y Carlos.

A la Fundación Lorena Alejandra Gallardo (FLAG), porque más que un apoyo económico han sido para mí una familia. A Mónica, Julie y Lupita por confiar en mí. Gracias Mónica por escucharme, alentarme y consolarme en momentos difíciles, eres un ángel.

A ti Manuel, porque me has apoyado incondicionalmente, porque has sido mi descanso y consuelo innumerables veces, por compartir tu vida conmigo, porque eres lo mejor que me ha sucedido y el motivo de muchas cosas. Te adoro.

A todos mis amigos de la Facultad: Lilitiana, Andrea, Hugo, Pilar, Silvia, Liz, Mauricio, Israel, Paola, Fanny, Ramón, Paulina, Olmo, Zoraida, Arturo, Leonardo, Fernando, Dafne, Paco, Iván, Antonio.....

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento al proyecto CIAM U40259-Y, y por la beca de tesis de licenciatura.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), IN 100702, por el financiamiento para la compra de reactivos y artículos diversos.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1	Antecedentes	1
1.2	Motivación	2
1.3	Objetivos	3

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1	Generalidades sobre polimerización convencional por radicales libres	4
2.1.1	Características de la polimerización por radicales libres	4
2.1.2	Mecanismo de polimerización (RP)	5
2.1.3	Ecuación cinética de rapidez para (RP)	6
2.2	Generalidades sobre polimerización radicalica controlada (CRP)	8
2.2.1	Polimerización radicalica controlada por radicales libres estables de tipo nitroxido (NMRP)	9
2.2.2	Polimerización radicalica controlada por transferencia de átomo (ATRP)	10
2.2.3	Polimerización radicalica controlada por una reacción de transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT)	11
2.3	Polimerización radicalica controlada mediada por 2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiridina (NMRP).	12

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1	Reactivos	14
3.2	Sustancias químicas	16
3.3	Material y equipo	16
3.4	Técnicas de polimerización	17
3.4.1	Purificación de peróxido de benzoilo (BPO)	17
3.4.2	Eliminación del inhibidor presente en el monómero	18
3.4.3	Concentraciones de TEMPO y BPO	19
3.4.4	Polimerización en viales	19
3.4.5	Polimerización en ampollitas	22
3.5	Técnicas de caracterización	23
3.5.1	Gravimetría	23
3.5.2	Cromatografía de permeación en gel (GPC)	24

**CAPÍTULO 4.
ASPECTOS DE MODELADO**

4.1	Mecanismo cinético para NMRP	28
4.2	Implementación del mecanismo de reacción en PREDICI	33
4.3	Efectos difusionales	39

**CAPÍTULO 5.
RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

5.1	Validación de técnicas experimentales para NMRP y modelo cinético estudiado en PREDICI	42
5.2	Efecto de la concentración de TEMPO sobre la polimerización	53
5.3	Estudio de efectos difusionales sobre la polimerización	57

**CAPÍTULO 6.
CONCLUSIONES** **68**

REFERENCIAS	70
NOMENCLATURA	73

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes.

La polimerización por radicales libres es un proceso comercial muy importante para la obtención de polímeros de alto peso molecular. Es la técnica de polimerización más utilizada en la industria debido a que, además de ser económica, puede ser utilizada para una gran variedad de especies monoméricas y su proceso requiere de una purificación mínima.

La limitación principal en este tipo de polimerización es el poco control que se tiene sobre la estructura final del polímero, su peso molecular, polidispersidad y composición. En los procesos de polimerización aniónica se obtiene un excelente control sobre la estructura del polímero pero son muy sensibles a las impurezas por lo que el proceso industrial es muy caro.

Uno de los objetivos más buscados en la ciencia de los polímeros es el control total de las características de los mismos mediante el manejo de las condiciones de síntesis, lograr sintetizar polímeros bien definidos con pesos moleculares predeterminados y bajas polidispersidades.

La mayor parte del trabajo de investigación en polimerización por radicales libres está enfocado en encontrar nuevos agentes para convertir la polimerización radicalica convencional (RP) en polimerización radicalica controlada (CRP, Controlled Radical Polymerization) y una de las más importantes consiste en la polimerización radicalica controlada por medio de nitroxidos (NMRP, Nitroxide Mediated Radical Polymerization).

1.2 Motivación

Con la polimerización NMRP se ha logrado obtener un buen control sobre la reacción, dando como resultado un polímero cuya polidispersidad es cercana a la unidad, lo cual se ve reflejado directamente sobre las propiedades del polímero. Sin embargo, este proceso tiene aún desventajas por las cuales no se ha podido llevar a cabo a nivel industrial, como son: el largo tiempo de reacción requerido para obtener altas conversiones, el alto costo de los controladores y que en algunas ocasiones el polímero final presenta un color amarillento, lo cual no le da una buena apariencia. Además, aún no se conoce con precisión el mecanismo de reacción exacto, el cual es indispensable para llevar a cabo el proceso industrialmente de una manera óptima.

Actualmente se intenta optimizar este proceso buscando otro tipo de controladores más económicos, que permitan obtener tiempos razonables en la polimerización, así mismo, que esta técnica logre ser aplicable a una gran variedad de monómeros como actualmente lo hace la polimerización radicalica convencional.

Este trabajo de tesis está enfocado a la validación de una técnica muy utilizada en trabajos de investigación, la técnica de polimerización en viales, usando como referencia una técnica más precisa como lo es la de polimerización en ampollitas.

1.3 Objetivos

- 1) Validar la técnica experimental de polimerización en viales, comparada contra una técnica más precisa (polimerización en ampollitas).
- 2) Validar los modelos de simulación implementados en el simulador comercial Polyreaction Distributions by Countable & System Integration (PREDICI) con resultados experimentales.
- 3) Estudiar el efecto en la concentración de controlador 2,2,6,6 - tetrametil - 1- oxipiridina (TEMPO) en la polimerización (NMRP) de estireno mediante simulaciones en PREDICI.
- 4) Estudiar el efecto de la viscosidad en la rapidez de polimerización (efectos difusionales) mediante simulaciones en PREDICI.

2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Generalidades sobre polimerización convencional por radicales libres (RP).¹

Una polimerización por radicales libres es iniciada por una especie activa, R^* , la cual es producida a partir de un iniciador I , en una reacción como la siguiente:



Esta especie activa se adhiere a una molécula de monómero rompiendo el enlace π , que por lo general se encuentra entre C=C o C=O, para formar un nuevo radical. Este proceso se repite continuamente con la propagación del centro activo y la adición de una gran cantidad de monómeros para la formación de la cadena polimérica.

El crecimiento del polímero termina con la destrucción del centro activo, dependiendo del tipo de centro activo y de las condiciones de reacción.

2.1.1 Características de la polimerización por radicales libres.

- En este tipo de polimerización se obtienen altos pesos moleculares desde muy bajas conversiones debido al mecanismo de reacción involucrado.
- La concentración de monómero decrece en el transcurso de toda reacción conforme se incrementa el número de cadenas de alto peso molecular, es decir, el monómero se encuentra presente durante toda la reacción.

- El peso molecular del polímero formado es relativamente constante o cambia muy poco durante la polimerización, en ausencia de efectos difusionales.

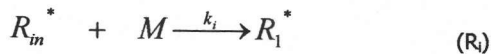
2.1.2 Mecanismo de polimerización (RP).

La polimerización por radicales libres consiste en la secuencia de tres pasos principales: *iniciación*, *propagación* y *terminación*. En el paso de la *iniciación* se llevan a cabo dos reacciones: El iniciador se descompone en radicales libres, en una ruptura homolítica para generar dos radicales $R\cdot$.



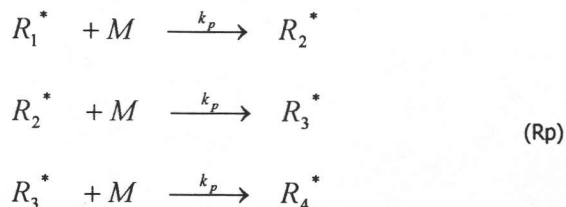
Donde k_{di} es la constante de rapidez para la disociación del iniciador.

La segunda parte de la iniciación involucra la adición de este radical a la primera molécula de monómero para producir el radical R_1^*



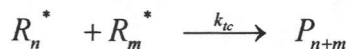
Donde k_i es la constante de rapidez correspondiente.

La etapa de *propagación* consiste en el crecimiento del radical R_1^* por la adición sucesiva de moléculas de monómero.

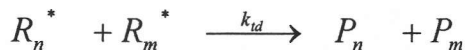


Donde k_p es la constante de propagación.

La etapa de *terminación* de la cadena polimérica ocurre en una reacción bimolecular entre dos radicales, ya sea por combinación o acoplamiento:



o bien, por desproporción:



Es posible expresar una sola constante cuando el modo de terminación es indiferente, o engloba a los dos mecanismos $k_t = k_{tc} + k_{td}$.

2.1.3 Ecuación cinética de rapidez para RP.

En este tipo de mecanismo es necesario hacer la suposición de que k_t y k_p son independientes de la longitud de la cadena para obtener una expresión cinética sencilla que represente la polimerización.

Dado que el monómero se consume tanto en la etapa de **iniciación** como en la **propagación**, la rapidez de desaparición del monómero, la cual es sinónimo de la rapidez de polimerización, está dada por:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p$$

Sin embargo, el número de moléculas de monómero que se consumen en la etapa de iniciación es despreciable en comparación a las consumidas en la etapa de propagación. Por lo tanto, $R_p \gg R_i$ y la ecuación se simplifica:

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p$$

La rapidez de propagación (R_p) se expresa como la suma de pasos de propagación dada por:

$$R_p = k_p[M] \sum_{j=1}^{\infty} [R^*_j] \quad \text{o bien} \quad R_p = k_p[M] [R^*]$$

Donde $[M]$ es la concentración de monómero y $[R^*]$ es la concentración total de todas las cadenas de propagación.

La concentración total de todas las cadenas de propagación no es un término fácil de medir, por lo que se requiere otra ecuación para eliminar dicho término.

La rapidez de formación de radicales $[R^*_n]$ depende de la rapidez de iniciación, R_i y de la rapidez de terminación R_t .

$$\frac{d[R^*]}{dt} = R_i - R_t$$

En donde se asume que la concentración total de radicales R^* crece y alcanza rápidamente un estado estacionario en un valor constante durante la reacción. $R_i = R_t$

Donde $R_t = 2k_t[R^*]^2$ o bien $R_i = 2k_t[R^*]^2$

Sustituyendo esta última en la ecuación de rapidez de propagación, R_p

$$R_p = k_p[M] \sqrt{\frac{R_i}{2k_t}} \quad \text{en donde } R_i = 2fk_{di}[I] \quad (\text{estado estacionario, } [R_{in}^*] = \text{cte.})$$

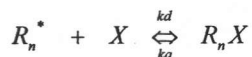
Finalmente, la ecuación cinética de rapidez para una polimerización radicalica convencional está dada por:

$$R_p = k_p[M] \sqrt{\frac{fk_{di}[I]}{k_t}}$$

En donde f es la eficiencia del iniciador. Dado que no todo el iniciador que se descompone en la ecuación de rapidez R_{di} participa en la ecuación de rapidez R_i . Esta eficiencia es la fracción de radicales R_{in}^* que exitosamente participan en la formación de una nueva cadena polimérica.

2.2 Generalidades sobre polimerización radicalica controlada (CRP).²

La característica principal de este tipo de polimerización es la desactivación momentánea y reversible de los radicales en crecimiento mediante la reacción de éstos con ciertos aditivos para la formación de especies que podemos llamar "durmientes". Posteriormente estas especies se reactivan para continuar con su crecimiento.



Donde R_n^* es la cadena radicalica de polímero y X es el controlador. Las constantes k_d y k_a corresponden a las constantes de rapidez de desactivación y activación de la especie, respectivamente.

Dada la reactividad de la especie controladora X, la mayoría de las cadenas de polímero están en su forma inactiva o "durmiente". Por lo tanto, la concentración de cadenas activas es baja, lo cual reduce la probabilidad de terminación bimolecular.

Existen actualmente tres sistemas importantes para realizar polimerizaciones radicálicas controladas (CRP):

1. Polimerización radicálica controlada por radicales libres estables de tipo nitróxido (**NMRP**).
2. Polimerización radicálica controlada por transferencia de átomo (**ATRP**).
3. Polimerización radicálica controlada por una reacción de transferencia de adición-fragmentación reversible (**RAFT**).

2.2.1 Polimerización radicálica controlada por radicales libres estables de tipo nitróxido (NMRP).

Los radicales libres tipo nitróxido no se combinan entre sí, son térmicamente estables y son relativamente inertes frente al oxígeno, agua y sustancias próticas.



Donde NO^* corresponde al radical nitróxido.

Por este método se pueden polimerizar el estireno y algunos monómeros que son solubles en agua.

Estas reacciones son llevadas a cabo en un rango de (115°C – 135°C) y con atmósfera inerte.³

La constante de equilibrio $K = \frac{k_a}{k_d}$ depende de las energías de enlace. Si el enlace en la partícula durmiente es fuerte se obtienen valores bajos de rapidez de propagación debido a que la concentración de especie polimérica activa es pequeña (el equilibrio se desplaza hacia la especie durmiente) y, por lo tanto, se obtiene un mayor control de la polimerización.

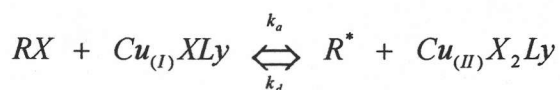
Entre las limitaciones de este tipo de polimerización se encuentra que es necesario llevar a cabo el proceso a altas temperaturas para obtener rapidez de reacción razonables, además de un número muy limitado de monómeros que pueden ser empleados en este tipo de proceso (monómeros estirenados).

2.2.2 Polimerización radicalica controlada por transferencia de átomo (ATRP)

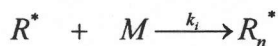
El mecanismo involucra un compuesto complejo metálico, formado por un metal de transición y un halógeno (X), el cual sufre una oxidación para formar un radical que inicia la polimerización.

Oxidación de cobre (Cu):

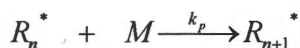
(Formación de un radical R^*)



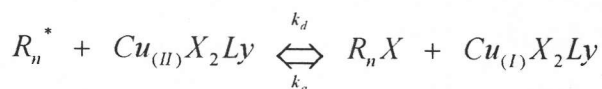
iniciación:



Propagación:



Reducción de cobre (Cu):



El ciclo se repite entre las dos últimas reacciones obteniéndose la activación y desactivación de la especie polimérica.

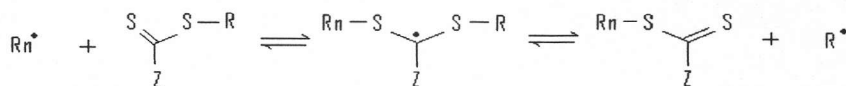
La constante k_d en la ecuación de reducción es más grande que la constante k_a por lo que la especie durmiente se encuentra en mayor concentración y se reduce de manera significativa la terminación entre dos moléculas propagantes.

2.2.3 Polimerización radicalica controlada por una reacción de transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT).⁴

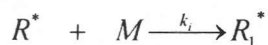
Este proceso es uno de los más efectivos ya que se aplica a un gran número especies monoméricas, además de que las polimerizaciones se pueden llevar a cabo en un amplio rango de temperatura, desde los 20 °C hasta 150 °C.

El proceso RAFT involucra una polimerización por radicales libres en presencia de un ditiocompuesto.

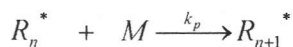
Transferencia de cadena:



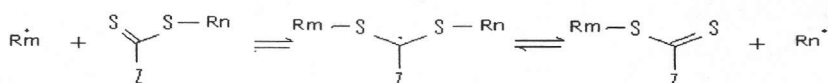
Reiniciación:



Propagación:



Cadena de equilibrio (adición/fragmentación).

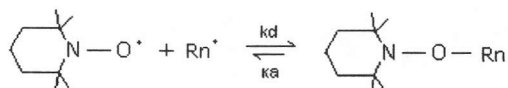


Involucra esencialmente una transferencia degenerativa en la cual una cadena de polímero R_n^* reacciona con un ditiocompuesto para formar una cadena de polímero finalizada con un agente RAFT (especie durmiente) y al mismo tiempo liberar un radical alquilo R^* , el cual puede iniciar otra cadena polimérica. Esta última o cualquier otra cadena en crecimiento puede reaccionar con la especie durmiente para liberar la cadena radical para seguir polimerizando.

2.3 Polimerización radicalica controlada mediada por 2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiridina (NMRP).²

En la polimerización radicalica controlada por nitroxidos un radical nitroxido estable "atrapa" la cadena polimérica activa para formar una especie durmiente en una reacción reversible entre la cadena propagante y la cadena durmiente.

Uno de los controladores tipo nitróxido más comunes es el 2,2,6,6-tetrametil - 1-oxipiridina, conocido como TEMPO.



La constante de equilibrio $K = \frac{k_a}{k_d}$ es demasiado pequeña, del orden de $10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ (para estireno), por lo que el equilibrio favorece la formación de la especie durmiente. Consecuentemente, la rapidez de terminación, que es de segundo orden con respecto a la concentración de radicales libres, es baja, no permitiendo una distribución muy heterogénea de pesos moleculares.

La rapidez de propagación también se ve afectada, requiriéndose un gran tiempo de reacción para lograr altas conversiones.

3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos (polimerización)

- **Monómero:** Estireno Aldrich 99% clave de catálogo: S4972-4L



Peso Molecular: 104.16 g/mol

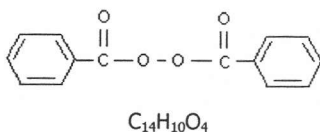
Propiedades físicas	
Densidad @ 20°C	0.9060 g/cm ³
Densidad @120°C	0.808 g/cm ³
Punto de ebullición	(145-146) °C

PRECAUCIÓN.

La exposición continua al estireno puede provocar pérdida de la memoria, dificultad para concentrarse, problemas cerebrales, daños en la piel y a las nefronas.

Puede deprimir el sistema inmunológico aumentando la posibilidad de adquirir una enfermedad infecciosa y aumenta el riesgo a contraer cáncer.

- **Iniciador:** Peróxido de benzoilo (BPO) AKZO 75% clave de catálogo: PXIW75



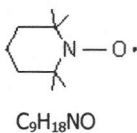
Peso Molecular: 242.23 g/mol

Punto de fusión: 105 °C

PRECAUCIÓN

Este compuesto irrita los ojos, el sistema respiratorio y la piel. Es altamente explosivo, puede explotar al calentarse en presencia de aire y en contacto con otros materiales puede causar fuego.

- **Controlador:** 2,2,6,6 - tetrametil - 1- oxipiridina (TEMPO) Aldrich 99% sublimado
clave de catálogo: 426369-5G



Peso Molecular = 156.25 g/mol

PRECAUCIÓN

Este compuesto es corrosivo, irrita los ojos y la piel.

3.2 Sustancias Químicas

- Metanol grado reactivo analítico Baker[®]
- Diclorometano grado reactivo Baker[®]
- Acetona grado técnico, para limpieza de viales y ampollas.
- Nitrógeno comprimido grado 4.8, alta pureza.
- Nitrógeno líquido.
- Aceite silicón, Silicone 210 H Fluid Dow Corning.
- Hidróxido de Sodio (NaOH) 98 % ALDRICH 22146-5
- Tetrahidrofurano (THF) gado HPLC Mallinckrodt 2858-06.
- Hidroquinona ALDRICH 99%24012-5

3.3 Material y equipo

- Viales de vidrio de 20 mL (diámetro interno: 1.94 cm)
- Gárgolas de aluminio
- Septa de silicón/teflón
- Ampollas de vidrio Pyrex (diámetro interno: 0.6 cm)
- Línea de vacío
- Soplete
- Equipo de destilación
- Engargoladora 20 mm (Alltech Associates part 666020)
- Pinzas desengargoladoras 20mm (Alltech Associates part 6663)
- Circulador con control de temperatura digital, POLYSCIENCE modelo 8010
- Balanza analítica Explorer OHAUS. Modelo E12140, 210 g max d=0.1mg

- Equipo de cromatografía de permeación en gel (GPC), **Waters** ubicado en la Universidad de Waterloo en Canadá. Este equipo consta principalmente de: una bomba isocrática Waters 515 HPLC; un inyector Waters 717 plus y un conjunto de detectores Viscotek TDA 302 con 3 columnas Waters HR 5E; detector de luz UV, detector de dispersión de luz de ángulo bajo, detector de dispersión de luz de ángulo recto, detector de índice de refracción y detector de viscosidad intrínseca, perteneciente a la Universidad de Waterloo, (las muestras fueron enviadas por paquetería para que fueran analizadas en este equipo).

3.4 Técnicas de polimerización.

3.4.1 Purificación de peróxido de benzoilo (BPO).

- Se disuelve el BPO en metanol a una temperatura aproximada de 50 °C.
- Se precipitan los cristales de BPO bajando la temperatura, introduciendo la disolución en un baño de hielo, de manera que el agua contenida en el BPO (75%) permanezca en la fase líquida (metanol).
- Se decanta la fase líquida y se dejan secar completamente en estufa de vacío a temperatura ambiente.
- Pueden realizarse los ciclos de cristalización necesarios para eliminar la mayor cantidad posible de agua: decantando la fase líquida, agregando nuevamente metanol y repitiendo el calentamiento.

3.4.2 Eliminación del inhibidor presente en el monómero.

- Se lava el monómero en un embudo de separación con una disolución de NaOH al 2% en agua destilada.
- Se secan los residuos acuosos en el monómero con MgSO_4 anhidro.
- El monómero se destila al vacío (10 °C aprox.), eliminando cabeza y cola, dejando los residuos de inhibidor, isómeros e impurezas en la cola de la destilación. En la figura 1 se muestra el sistema de destilación.
- Es recomendable que la destilación se lleve acabo el mismo día que la polimerización, o bien que no se deje pasar largo tiempo entre ambos procesos.



Figura 1. DESTILACIÓN DE ESTIRENO

3.4.3 Concentraciones de TEMPO y BPO.

Las concentraciones de TEMPO y BPO empleadas fueron las siguientes:

	Temperatura ambiente	*Temperatura: 120°C
BPO	0.0360 M	0.0321 M
TEMPO	0.0396 M	0.0353 M
Estireno	8.70 M	7.78 M
TEMPO/BPO	1.1	1.1

*Concentración de la disolución calculada a la temperatura de reacción
(densidad del estireno = 0.808 g/cm³ a 120°C)

3.4.4 Polimerización en viales.

- Se colocan aproximadamente 2 ml de la disolución de estireno/iniciador/TEMPO dentro de los viales y se tapan con septum de silicón/teflón y gárgola de aluminio usando una engargoladora (Alltech, 666020). La figura 2 muestra los viales ya tapados.
- Se pesan los viales para cuantificar la masa introducida en ellos.
- Se inyecta N₂ en el vial durante 5 minutos para inertizar la mezcla. Para reducir pérdidas por evaporación de monómero, el vial se coloca dentro de un baño de hielo, de manera que el estireno se condense, como se aprecia en la figura 3.
- Se pesan los viales con la finalidad de cuantificar las pérdidas de estireno por evaporación.
- Se introducen los viales en un baño de aceite silicón a 120°C, como se muestra en la figura 4.
- Se retiran los viales del baño a tiempos determinados para obtener la cinética de reacción.
- Se introducen inmediatamente en baño de hielo para detener la polimerización.
- Se pesan nuevamente para cuantificar la pérdida de estireno por evaporación durante la reacción.

- Se destapa el vial y se agrega 0.3 ml de una disolución de hidroquinona al 1% en THF.
- Se disuelve todo el contenido del vial en diclorometano y se precipita con metanol.
- Se eliminan todas las sustancias volátiles (metanol, diclorometano, estireno) por evaporación en estufa de vacío a 35°C aproximadamente, para recuperar el polímero obtenido.
- Después de que el polímero esta completamente seco, se pesa para determinar la conversión gravimétrica.



Figura 2. VIALES



Figura 3. INYECCIÓN DE NITRÓGENO

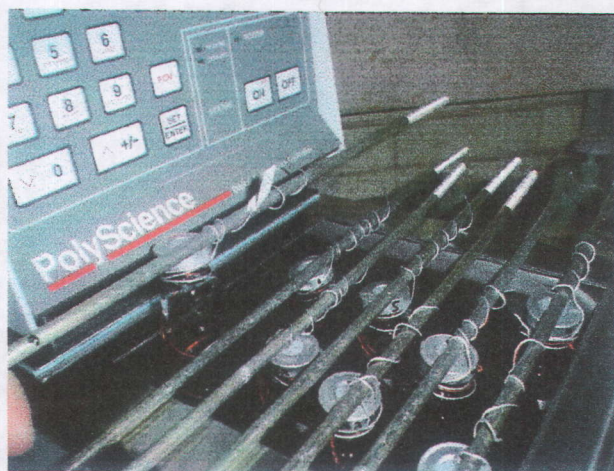


Figura 4. BAÑO DE ACEITE SILICÓN (T =120 °C)

3.4.5 Polimerización en ampollitas.

- Se colocan aproximadamente 2 ml de la disolución de estireno/iniciador/TEMPO dentro de las ampollitas.
- Es necesario eliminar el oxígeno de la disolución en la ampollita conectándola a una línea de vacío, congelando la muestra con nitrógeno líquido. Hacer tres o cuatro ciclos de congelación-vacío-descongelación, para eliminar la mayor cantidad de oxígeno posible.
- Se sella la ampollita con un soplete sin perder la condición de "vacío".
- Se pesan las ampollitas para cuantificar la masa introducida en ellas.
- Se introducen las ampollitas en un baño de aceite silicón a 120°C.
- Se retiran las ampollitas del baño a tiempos determinados para obtener la cinética de reacción.
- Se rompe la ampollita y se disuelve el polímero en diclorometano con 0.3 ml de una disolución de hidroquinona al 1% en THF.
- Se pesan los restos de ampollita bien limpios.
- Se precipita el polímero con metanol.
- Se eliminan todas las sustancias volátiles (metanol, diclorometano, estireno) por evaporación en estufa de vacío a 35°C aproximadamente, para recuperar el polímero obtenido.
- Después de que el polímero esta completamente seco, se pesa para determinar la conversión gravimétrica.

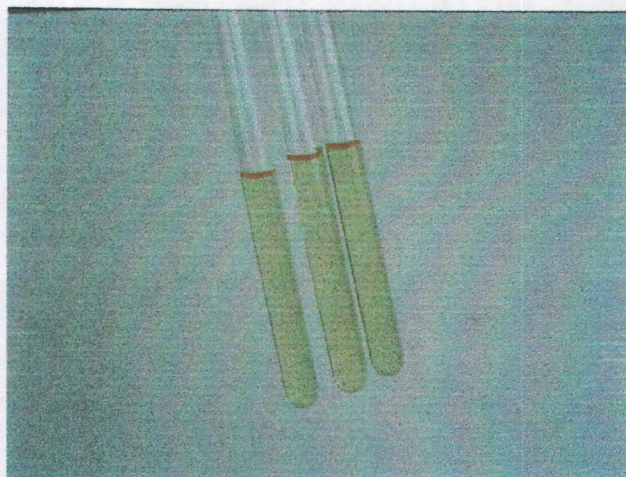


Figura 5. AMPOLLETAS

3.5 Técnicas de caracterización

3.5.1 Gravimetría

Para determinar la conversión de monómero a polímero, se disuelve la muestra en diclorometano y se precipita con metanol (no disolvente), en una proporción 1:4 respectivamente. Se evaporan los disolvente para determinar la cantidad de polímero obtenida y calcular la conversión de estireno de la siguiente manera:

$$\text{conversión} = \frac{\text{masa de polímero}}{\text{masa inicial de monómero}}$$

3.5.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC).⁵

La cromatografía de permeación en gel es uno de los métodos más utilizados para la determinación de la distribución de pesos moleculares, es un tipo de cromatografía sólido-líquido que separa los polímeros polidispersos de acuerdo a su volumen hidrodinámico en solución en una columna empacada con un material altamente poroso. Dado que las moléculas pequeñas penetran más fácilmente en las partículas de gel, las fracciones de más alto peso molecular se separan antes.

La columna puede estar empacada con distintos materiales, pero se usan comúnmente camas finas y semirígidas de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno e hinchadas con disolvente, o bien con camas rígidas de poros de vidrio o sílica.

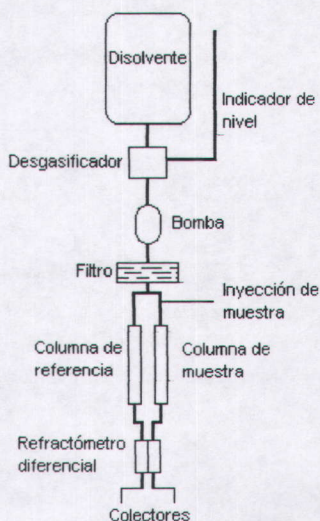


Figura 6. DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE UN EQUIPO DE GPC

Como se muestra en el diagrama de la figura 6, por una de las columnas se bombea la muestra en una disolución con un disolvente como tetrahidrofurano (THF) y por el otro el disolvente puro con un caudal de 1 ml/min. La diferencia en el índice de refracción entre el disolvente y la disolución se determina mediante un refractómetro diferencial y se registra automáticamente.

El peso molecular de un polímero es función del volumen efectivo ocupado por la cadena del polímero en disolución, o volumen hidrodinámico. La rapidez de flujo de una cadena de un polímero está relacionada su volumen hidrodinámico en solución.

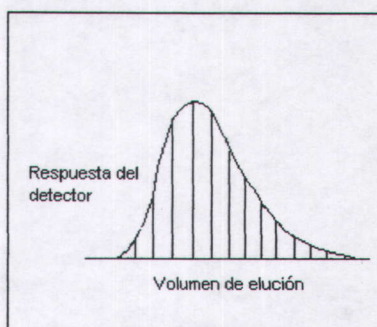


Figura 7. CROMATOGRAMA TÍPICO DE PERMEACIÓN EN GEL

Generalmente el equipo grafica la respuesta del detector contra el volumen de elución de la disolución, en donde la respuesta del detector es proporcional a la cantidad de polímero. Para obtener el peso molecular a un determinado volumen de retención, el cromatograma puede ser comparado con un cromatograma de referencia obtenido con estándares de peso molecular conocido en el mismo disolvente y a la misma temperatura.

En la figura 8 se muestra un equipo GPC (Waters con tres detectores) de reciente adquisición en el laboratorio donde se realizó el trabajo experimental, aunque la mayoría de los resultados experimentales reportados en esta tesis se obtuvieron en un equipo similar descrito en la sección 3.3 de este documento.

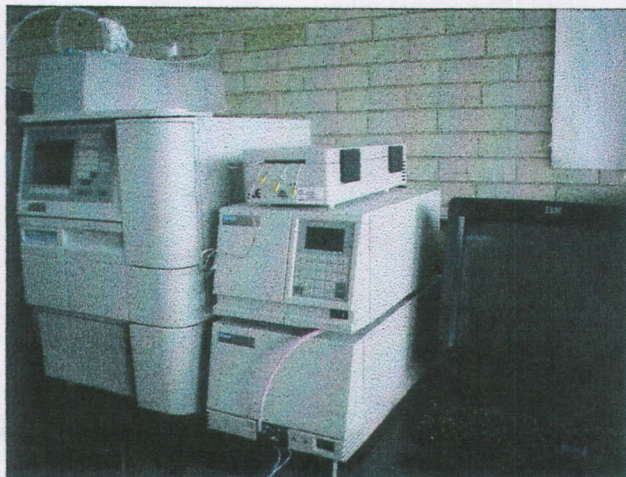


Figura 8. EQUIPO GPC

ASPECTOS DE MODELADO

En la actualidad se sigue investigando sobre el mecanismo exacto en la polimerización radicalica controlada mediada por nitroxidos y se intenta modelar la cinética de las reacciones que intervienen en el proceso.

Estos modelos han mostrado un panorama de lo que ocurre dentro de estos sistemas, pero aún se necesita un modelo cinético que incorpore un esquema general de polimerización radicalica controlada que pueda ser usado para comparar aproximaciones cinéticas y que ayude a estudiar los efectos para ingeniería de reactores, como lo es, escoger el tipo de reactor apropiado y las mejores condiciones de operación, ya que son de gran importancia para la producción industrial del polímero.³

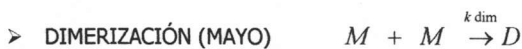
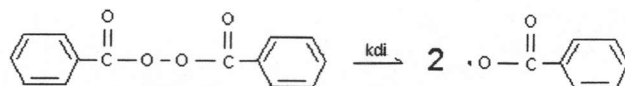
Con el fin de encontrar un modelo apropiado para NMRP se utilizó el paquete de simulación PREDICI, comparando los resultados obtenidos contra los datos experimentales, tanto de ampollas como de viales, generados en esta tesis.

Se buscó en la literatura el modelo más completo y las constantes cinéticas a las mismas condiciones de reacción (Temperatura y reactivos) con el fin de adoptar un modelo que se ajuste a los datos obtenidos en el laboratorio.

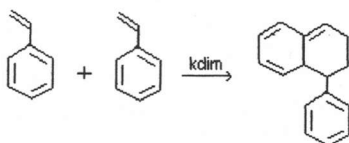
El mecanismo cinético incluye entre otras reacciones: la iniciación química (descomposición del iniciador), iniciación térmica, propagación, equilibrio entre la especie durmiente y la especie en propagación y terminación.

4.1 Mecanismo cinético para NMRP.⁶

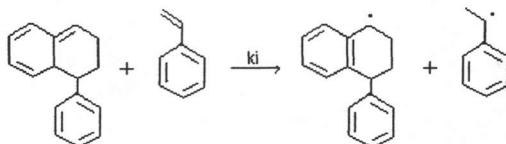
$$k_{di} = 3.5664 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}, \quad 120^\circ\text{C} \quad \text{eficiencia } f = 0.55 \quad ^3$$



$$k_{dim} = 1.8986 \times 10^{-7} \text{ L s}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad 120^\circ\text{C} \quad ^{11}$$

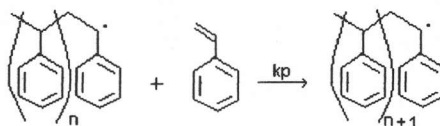
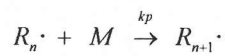
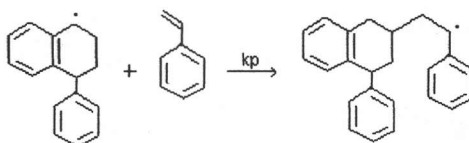
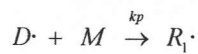
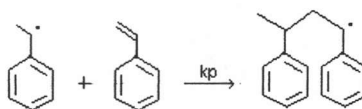
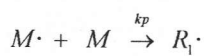
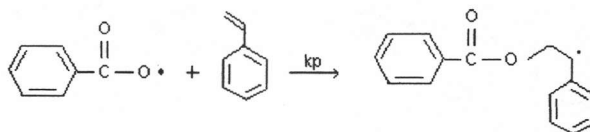
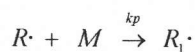


$$k_i = 2.8627 \times 10^{-8} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}, \quad 120^\circ\text{C} \quad ^{11}$$



➤ REACCIONES DE PROPAGACIÓN

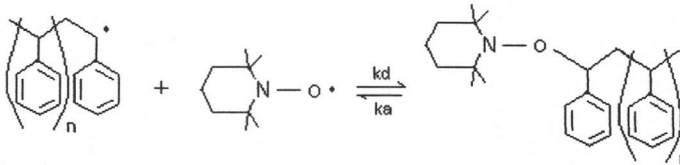
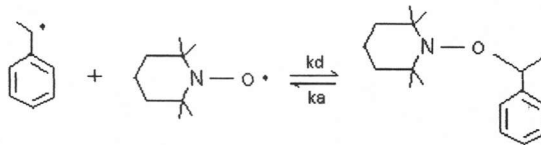
$$k_p = 2.045 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, 120^\circ\text{C} \quad 7$$



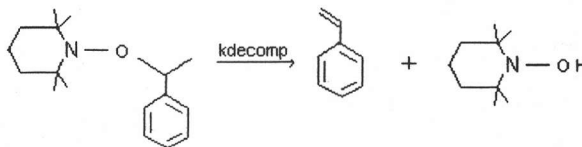
> EQUILIBRIO ENTRE LA ESPECIE DURMIENTE (ALCOXIAMINA) Y LA ESPECIE ACTIVA

$$k_d = 4.2890 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, 120^\circ\text{C}^3$$

$$k_a = 6.2958 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}, 120^\circ\text{C}^3$$

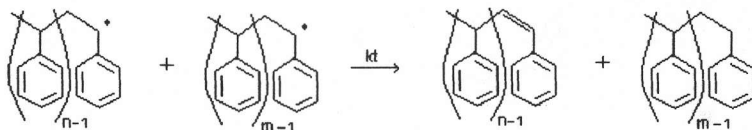
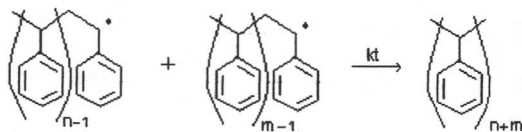
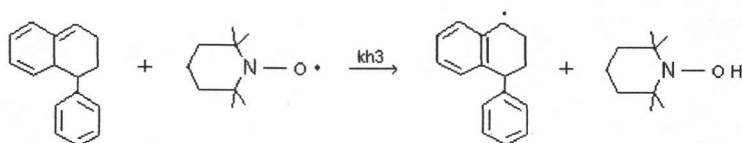


$$k_{decomp} = 2.4347 \times 10^6 \text{ s}^{-1}, 120^\circ\text{C}^3$$





$$kh3 = 1 \times 10^{-3}, 120^\circ C \quad 11$$



$$kt = 3.85 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, 120^\circ C \quad 3$$

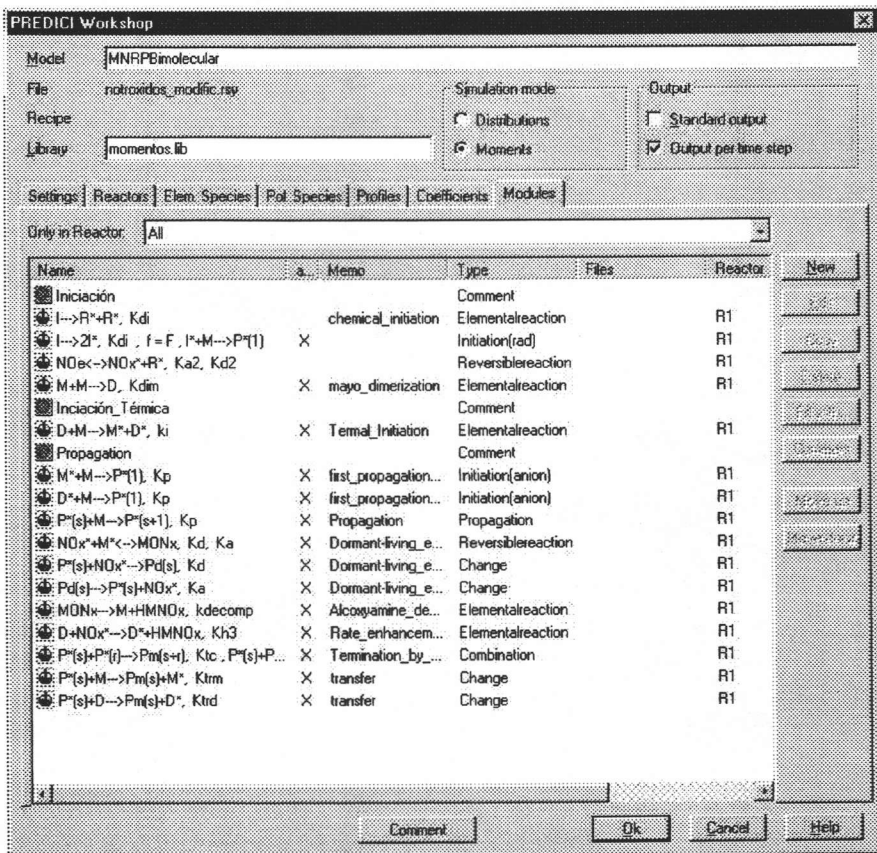
Tabla 1. Constantes cinéticas a 120 °C

Reacción	Constante cinética	Referencia
INICIACIÓN QUÍMICA	$k_{di} = 3.5664 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	3
DIMERIZACIÓN	$k_{dim} = 1.8986 \times 10^{-7} \text{ L s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	11
INICIACIÓN TÉRMICA	$k_i = 2.8627 \times 10^{-8} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	11
PROPAGACIÓN	$k_p = 2.045 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	7
EQUILIBRIO ENTRE ESPECIE DURMIENTE Y ESPECIE ACTIVA	$k_d = 4.2890 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_a = 6.2958 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	3
DESCOMPOSICIÓN DE ALCOXIAMINA	$k_{decomp} = 2.4347 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	3
INCREMENTO DE RAPIDEZ DE REACCIÓN	$k_{h3} = 1 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	11
TERMINACIÓN	$k_t = 3.85 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	3

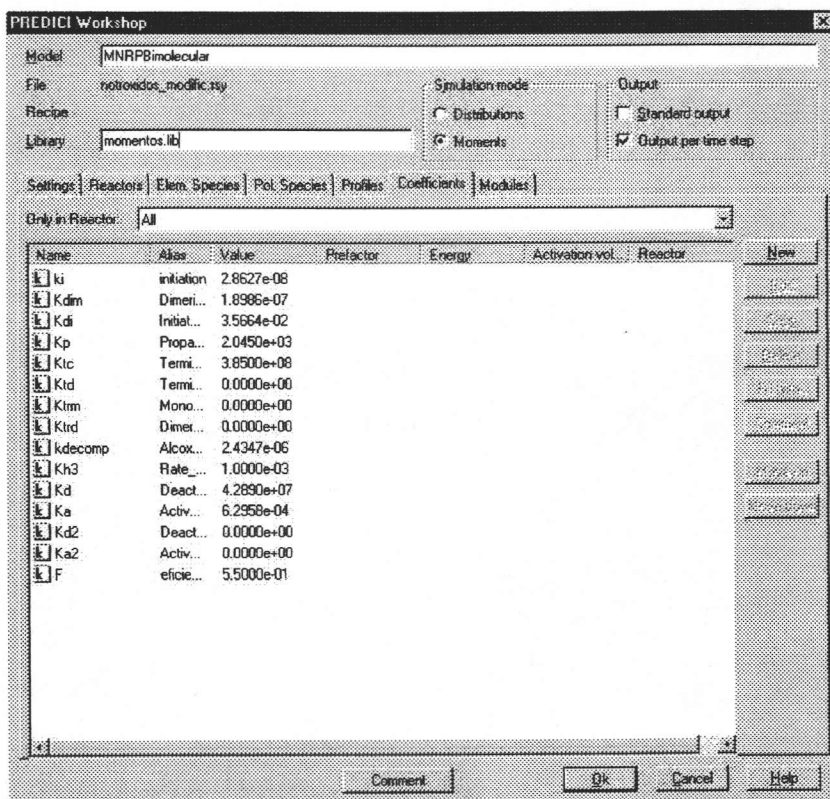
4.2 Implementación del mecanismo de reacción en PREDICI.

Reacción	PREDICI
INICIACIÓN QUÍMICA $I \xrightarrow{k_{di}} 2R\cdot$	$I \rightarrow R^* + R^*, \quad k_{di}$
DIMERIZACIÓN $M + M \xrightarrow{k_{dim}} D$	$M + M \rightarrow D, \quad k_{dim}$
INICIACIÓN TÉRMICA	
$D + M \xrightarrow{k_i} D\cdot + M\cdot$	$D + M \rightarrow D^* + M^*, \quad k_i$
PROPAGACIÓN	
$M\cdot + M \xrightarrow{k_p} R_1\cdot$	$M^* + M \rightarrow P^*[1], \quad k_p$
$D\cdot + M \xrightarrow{k_p} R_1\cdot$	$D^* + M \rightarrow P^*[1], \quad k_p$
$R_n\cdot + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}\cdot$	$P^*[s] + M \rightarrow P^*[s+1], \quad k_p$
EQUILIBRIO ENTRE ESPECIE DURMIENTE Y ESPECIE ACTIVA	
$P_n\cdot + NOx \cdot \xrightleftharpoons[k_a]{k_d} P_n ONx$	$P^*[s] + NOx^* \rightarrow Pd[s], \quad k_d$
	$Pd[s] \rightarrow P^*[s] + NOx^*, \quad k_a$
DESCOMPOSICIÓN DE ALCOXIAMINA	
$MONx \xrightarrow{k_{decomp}} M + HONx$	$MONx \longrightarrow M + HONx, \quad k_{decomp}$

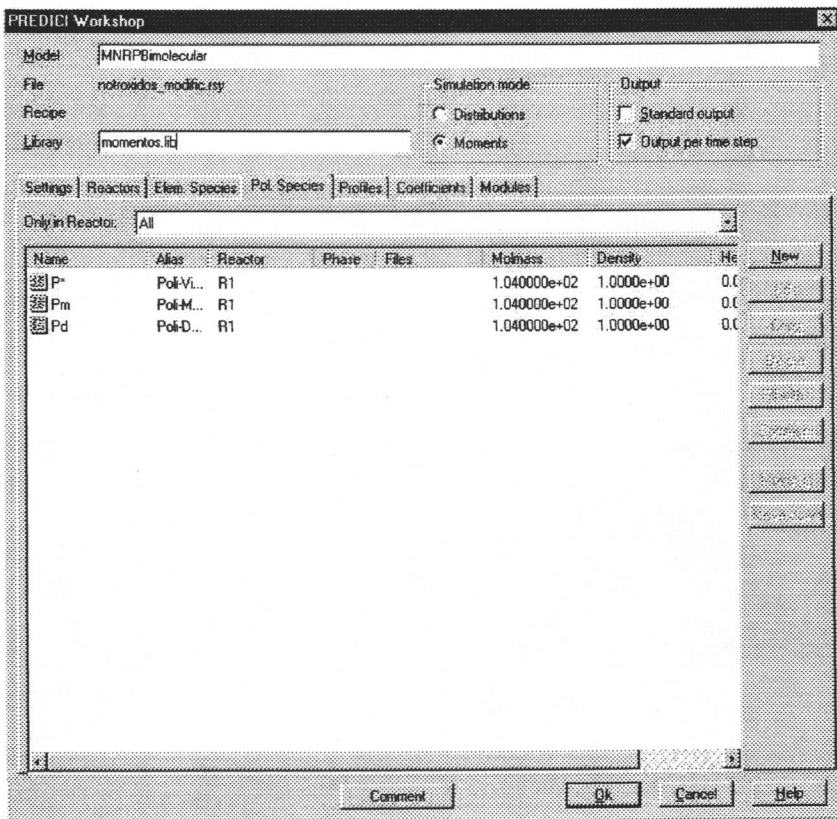
Reacción	PREDICI
<p>INCREMENTO DE RAPIDEZ DE REACCIÓN</p> $D + NOx \cdot \xrightarrow{kh3} D \cdot + HONx$	$D + NOx^* \rightarrow D^* + HONx, \quad kh3$
<p>TERMINACIÓN</p> $P_n \cdot + P_m \cdot \xrightarrow{kt} D_{n+m}$	$P^*[s] + P^*[r] \rightarrow Pm[s+r], \quad ktc$
$P_n \cdot + P_m \cdot \xrightarrow{kt} D_n + D_m$	$P^*[s] + P^*[r] \rightarrow Pm[s] + Pm[r], \quad ktd$



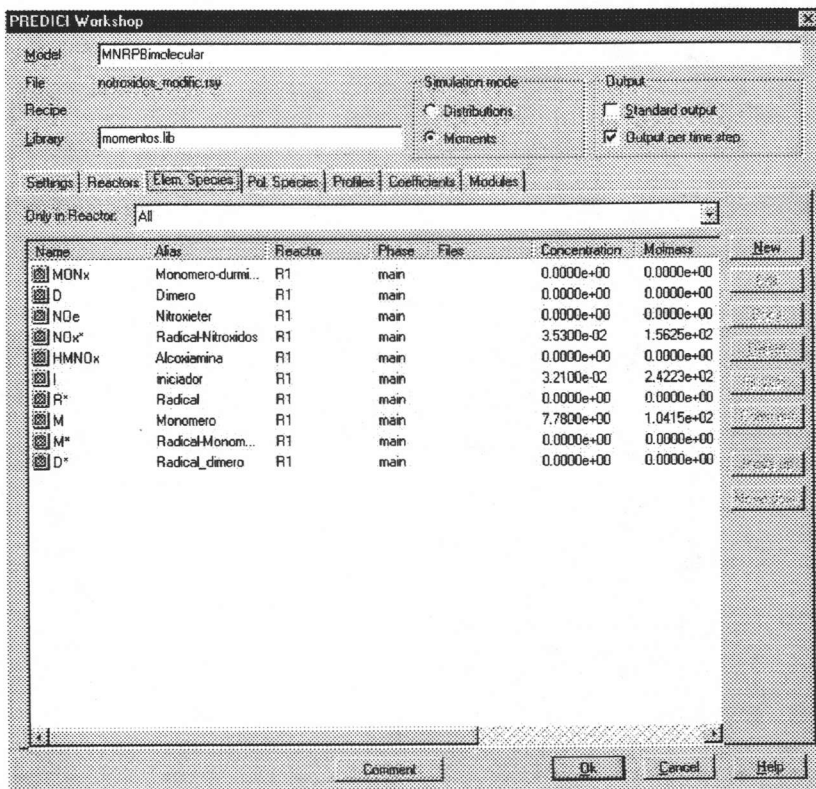
En esta ventana se seleccionan las reacciones involucradas entre un gran número de reacciones preestablecidas en el paquete de simulación.



En esta ventana se establecen todas las constantes cinéticas y sus valores



En esta ventana se establecen las especies poliméricas que intervienen en el mecanismo cinético, el reactor en el que están presentes y algunas de sus propiedades, como peso molecular y densidad.



En esta ventana se establecen las especies elementales que intervienen en el mecanismo cinético, el reactor en el que se presentan, algunas de sus propiedades y su concentración inicial.

4.3 Efectos difusionales

En los procesos de polimerización se presentan limitaciones difusivas a altas conversiones debido a un aumento de la viscosidad en el medio de reacción dando como resultado procesos de control difusional los cuales pueden estar relacionados directamente con las reacciones de iniciación, terminación y propagación.

Debido a este incremento en la viscosidad, la movilidad de las moléculas se ve impedida para poder reaccionar, dando origen a un decremento en la rapidez de terminación, observándose una autoaceleración de la polimerización por radicales libres, este fenómeno es conocido como efecto "gel" o efecto TROMSDORFF.³ A muy altas conversiones, tanto la propagación como la iniciación pueden ser afectadas también por el ambiente altamente viscoso.

La forma en la que una cadena polimérica crece en un sistema de polimerización por radicales libres convencional y un sistema de polimerización por radicales libres controlado por nitroxidos es muy diferente. En el primero, las cadenas de polímero alcanzan instantáneamente un alto valor y el efecto "gel" es muy importante en este sistema, mientras que en NMRP las cadenas poliméricas crecen "juntas" y el efecto gel se presenta hasta que el sistema alcanza altas conversiones. Además en un sistema controlado, tanto la reacción de activación como la de desactivación pueden tener restricciones difusionales a altas conversiones.

La mayoría de los modelos cinéticos para polimerización controlada considerando efectos difusionales se encuentran dentro de las siguientes categorías.⁸

- 1) Modelos basados en la teoría de volumen libre.
- 2) Modelos basados en la teoría de reptación.
- 3) Modelos completamente empíricos.

Vivaldo Lima et al,⁸ desarrollaron un modelo basado en la teoría de volumen libre, en donde las constantes cinéticas tanto de propagación como de terminación se ven afectadas durante la polimerización.

$$k_p = k_p^{\circ} \text{EXP} \left[-\beta_p \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (1)$$

$$k_t = k_t^{\circ} \text{EXP} \left[-\beta_t \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (2)$$

Donde k_p y k_t son las constantes cinéticas de propagación y terminación respectivamente, k_p° y k_t° corresponden a las constantes cinéticas cuando la conversión es cero ($x=0$) o bien a tiempo cero ($t=0$), β_p y β_t son los parámetros difusivos, V_f es el volumen libre en cualquier instante de la reacción y V_{f0} corresponde al volumen libre a tiempo cero ($t=0$).

Para un sistema NMRP considerando efectos difusionales, tanto en la activación de la cadena como en la desactivación para obtención del polímero "durmiente", las constantes cinéticas son:

$$k_a = k_a^{\circ} \text{EXP} \left[-\beta_a \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (3)$$

$$k_d = k_d^{\circ} \text{EXP} \left[-\beta_d \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (4)$$

Para calcular el volumen libre total es necesario tomar en cuenta la contribución de cada uno de los componentes involucrados en el sistema:

$$V_f = \sum_{i=1}^N [0.025 + \alpha_i (T - T_{g_i})] \frac{V_i}{V_i} \quad (5)$$

Donde T es la temperatura de reacción del sistema, T_{g_i} es la temperatura de transición vítrea de la especie i , α_i es el coeficiente de expansión térmica de la especie i y $\frac{V_i}{V_i}$ corresponde a la fracción volumétrica de la especie i .

Tabla 2. Parámetros

Parámetro	Valor	Referencia
k_p^0	$2.045 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	7
k_t^0	$3.85 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	3
k_a^0	$6.2958 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	3
k_d^0	$4.2890 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	3
α_m	$0.001 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	9
α_p	$0.00048 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	9
T	$120 \text{ } ^\circ\text{C}$	--
T_{g_m}	$-88.1 \text{ } ^\circ\text{C}$	9
T_{g_p}	$93.15 \text{ } ^\circ\text{C}$	10

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Validación de técnicas experimentales para NMRP y modelo cinético estudiado en PREDICI.

Se realizaron en el laboratorio 3 polimerizaciones en viales y 1 polimerización en ampollitas.

CONVERSIÓN

Tabla 3. Primera reacción en viales (1V)

Clave	Tiempo (h)	Masa inicial (g)	Conversión (fracción)	Masa final (g)	Conv. (frac) corregida*	% pérdidas estireno
1V-1	0.5	2.1105	0.024	2.0448	0.0242	3.113
1V-2	1	2.1754	0.025	2.1425	0.0250	1.512
1V-3	2	2.2018	0.027	2.1646	0.0276	1.690
1V-4	3	2.1631	0.034	2.092	0.0348	3.287
1V-5	4	2.1767	0.144	2.0259	0.1550	6.928
1V-6	5	2.1863	0.078	1.9465	0.0870	10.968
1V-7	6	2.1786	0.185	2.0929	0.1921	3.934
1V-8	8	2.228	0.340	1.8992	0.3987	14.758
1V-9	10	2.2206	0.465	1.9783	0.5206	10.911
1V-10	12	2.1796	0.528	1.865	0.6142	14.434
1V-11	14	2.1897	0.533	1.6083	0.7210	26.552
1V-12	17	2.2312	0.526	1.5336	0.7546	31.266
1V-13	20	2.2453	0.640	1.8478	0.7687	17.704
1V-14	23	2.2052	0.644	1.6835	0.8371	23.658
1V-15	28	2.2187	0.745	1.9512	0.8394	12.057
1V-16	33	2.197	0.638	1.5656	0.8846	28.739
1V-17	38	2.1716	0.587	1.3584	0.9219	37.447
1V-18	43	2.2052	0.732	1.7365	0.9213	21.254
1V-19	48	1.0299	0.541	0.5764	0.9585	44.033

Tabla 4. Segunda reacción en viales (2V) (disminución de pérdidas de estireno)

Clave	Tiempo (h)	Masa inicial (g)	Conversión (fracción)	Masa final (g)	Conv. (fracc) corregida*	% pérdidas estireno
2V-1	5	1.6588	0.420	1.6089	0.428	3.008
2V-2	8	1.7785	0.561	1.7246	0.573	3.031
2V-3	12	1.7361	0.650	1.6312	0.686	6.042
2V-4	17	1.791	0.743	1.6933	0.780	5.455
2V-5	23	1.7814	0.777	1.6346	0.841	8.241
2V-6	29	1.7965	0.741	1.455	0.907	19.009
2V-7	33	1.492	0.725	1.2408	0.849	16.836

Tabla 5. Tercera reacción en viales (3V) (bajas y altas conversiones)

Clave	Tiempo (h)	Masa inicial (g)	Conversión (fracción)	Masa final (g)	Conv (fracc) corregida*	% pérdidas estireno
3V-1	0.5	1.5203	0.020	1.4703	0.020	3.288
3V-2	1	1.531	0.028	1.4982	0.028	2.142
3V-2R	1	1.6199	0.025	1.5935	0.025	1.629
3V-3	1.5	1.5389	0.039	1.5055	0.040	2.170
3V-3R	1.5	1.6296	0.044	1.5895	0.044	2.460
3V-4	2	1.5348	0.141	1.4981	0.143	2.391
3V-4R	2	1.6317	0.152	1.5853	0.155	2.843
3V-5	2.5	1.5571	0.180	1.5103	0.184	3.005
3V-5R	2.5	1.5236	0.184	1.4818	0.188	2.743
3V-6	3	1.6349	0.222	1.5698	0.229	3.981
3V-6R	3	1.5025	0.226	1.4116	0.237	6.049
3V-7	17	1.6052	0.607	1.2813	0.753	20.178
3V-7R	17	1.5592	0.691	1.4422	0.739	7.503
3V-8	23	1.5267	0.579	0.9944	0.880	34.866
3V-8R	23	1.5478	0.580	1.0515	0.845	32.064
3V-9	29	1.4557	0.699	1.1218	0.898	22.937
3V-9R	29	1.5443	0.627	1.0551	0.908	31.677
3V-10	33	1.5598	0.639	1.0708	0.922	31.350
3V-10R	33	1.5834	0.609	1.067	0.894	32.613
3V-11	40	2.6224	0.828	2.3661	0.912	9.773
3V-11R	40	1.5461	0.727	1.2087	0.920	21.822

Tabla 6. Reacción en ampollas (1A)

Tiempo (h)	Conversión (fracción)
3	0.226
6	0.450
9	0.607
13	0.689
17	0.731
22	0.796
28	0.803
38	0.901

*En los viales se presenta un problema de evaporación de monómero (fuga) durante la reacción. Esta pérdida de monómero está representada por: *masa inicial-masa final*. La primera columna de conversión está referida a la masa inicial sin considerar la pérdida de estireno. Es necesario hacer la corrección en la conversión considerando el monómero evaporado, ésto es, referirla a la masa final de la reacción.

PESO MOLECULAR**Tabla 7. Primera reacción en viales (1V)**

Conversión (fracción)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	polidispersidad
0.185	6,030	6,997	1.16
0.185	6,058	6,958	1.149
0.340	12,828	13,911	1.084
0.340	11,500	12,716	1.106
0.465	16,019	17,369	1.084
0.465	16,557	17,716	1.07
0.528	18,140	19,678	1.085
0.528	17,792	19,560	1.099
0.533	18,760	20,335	1.084
0.533	18,980	20,373	1.073
0.526	18,094	19,665	1.087
0.526	18,472	19,743	1.069
0.640	22,766	24,070	1.057
0.640	22,200	23,709	1.068
0.644	21,908	24,052	1.098
0.644	21,900	24,031	1.097
0.745	24,853	27,132	1.092
0.745	25,076	27,115	1.081
0.638	21,189	23,311	1.1
0.638	21,907	23,464	1.071
0.587	20,351	22,016	1.082
0.587	20,599	22,112	1.073
0.732	24,406	26,395	1.082
0.732	24,890	26,581	1.068
0.541	18,142	19,578	1.079
0.541	18,204	19,636	1.079

Tabla 8. Segunda reacción en viales (2V) (disminución de pérdidas de estireno)

Conversión (fracción)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	polidispersidad
0.411	10,962	13,645	1.245
0.411	11,528	13,856	1.202
0.552	16,447	19,083	1.16
0.552	16,999	19,151	1.127
0.640	20,353	22,501	1.106
0.640	19,846	22,388	1.128
0.733	23,820	25,203	1.058
0.733	20,941	24,187	1.155
0.767	23,837	25,898	1.086
0.767	23,647	25,806	1.091
0.731	21,436	24,368	1.137
0.731	20,700	24,296	1.174
0.703	20,728	23,329	1.126
0.703	19,991	23,109	1.156

Tabla 9. Tercera reacción en viales (3V) (bajas y altas conversiones)

Conversión (fracción)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	polidispersidad
0.141	4,485	5,430	1.211
0.141	4,464	5,441	1.219
0.152	4,479	5,569	1.243
0.152	4,623	5,587	1.208
0.180	5,697	6,915	1.214
0.180	5,746	6,854	1.193
0.184	5,778	6,978	1.208
0.184	5,902	7,077	1.199
0.221	7,037	8,234	1.17
0.221	6,412	7,988	1.246
0.225	7,127	8,446	1.185
0.225	7,292	8,462	1.16
0.607	16,386	21,049	1.285
0.607	16,784	21,138	1.259
0.690	19,709	20,899	1.06
0.690	20,472	24,795	1.211
0.579	19,709	20,899	1.06
0.579	15,412	20,002	1.298
0.579	16,342	20,525	1.256
0.579	16,344	20,503	1.254
0.699	18,979	23,879	1.258
0.699	20,209	23,997	1.187
0.626	18,024	21,748	1.207
0.626	19,399	21,861	1.127
0.639	20,394	23,518	1.153
0.639	21,670	23,832	1.1
0.608	15,516	21,942	1.414
0.608	18,780	22,152	1.18
0.827	19,575	28,271	1.444
0.827	22,026	28,377	1.288
0.726	21,915	25,542	1.166
0.726	19,524	25,059	1.283

Tabla 10. Reacción en ampollitas (1A)

Conversión (fracción)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	polidispersidad
0.226	6,772	7,534	1.112
0.226	6,878	7,618	1.108
0.450	13,634	14,743	1.081
0.450	13,568	14,672	1.081
0.607	18,209	19,620	1.077
0.607	17,840	19,500	1.093
0.689	21,654	23,576	1.089
0.689	22,431	23,866	1.064
0.731	22,894	24,682	1.078
0.731	22,640	24,661	1.089
0.796	25,420	27,513	1.082
0.796	25,887	27,689	1.07
0.796	25,806	27,642	1.071
0.803	24,095	28,220	1.171
0.901	28,734	31,066	1.081
0.901	28,116	30,869	1.098

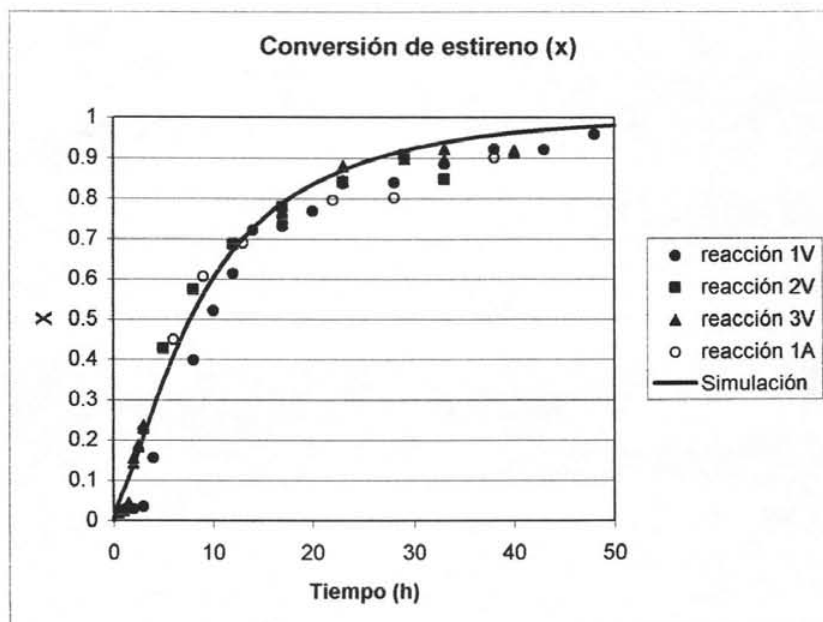


Figura 9. Simulación de conversión sin efectos difusionales y datos experimentales en viales (V) y ampollitas (A), mismas condiciones de reacción.

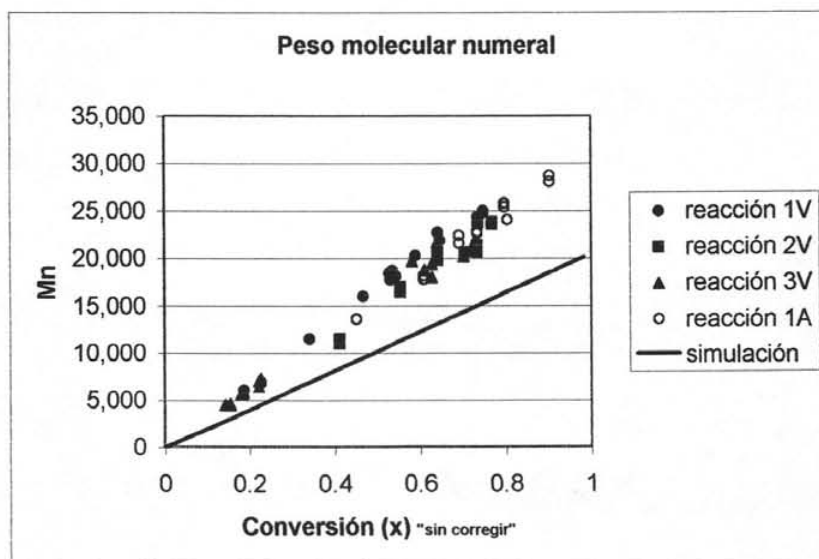


Figura 10. Simulación de Mn sin efectos difusionales y datos experimentales.

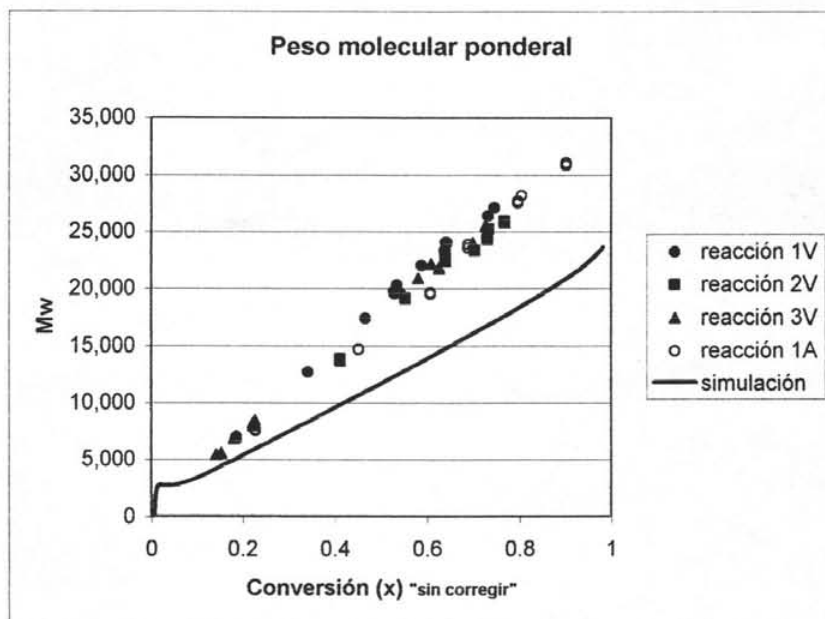
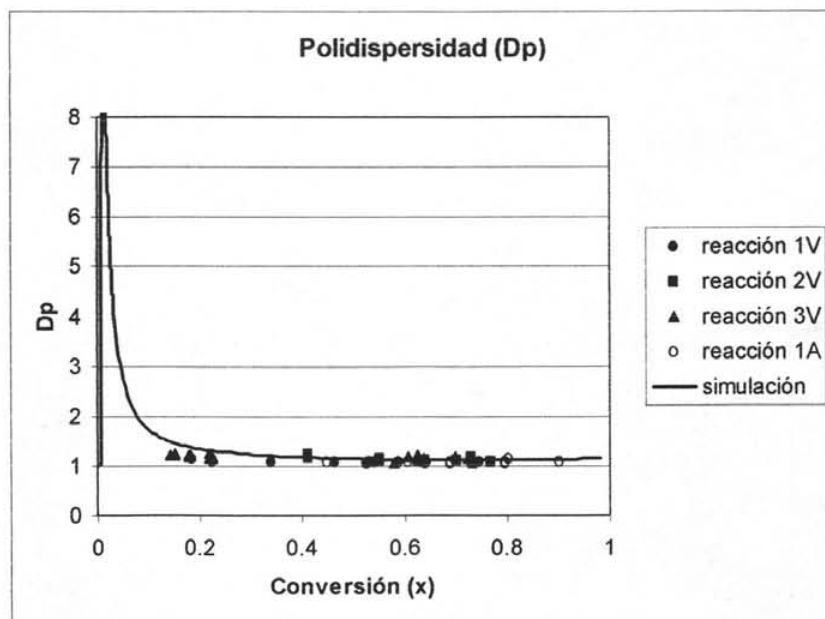
Figura 11. Simulación de M_w sin efectos difusionales y datos experimentales.

Figura 12. Simulación de polidispersidad sin efectos difusionales y datos experimentales.

En la técnica de viales existe una disminución en la rapidez de reacción debido a la evaporación de monómero que se presenta. Es por ésto que puede hacerse una corrección en la conversión considerando que no hubo pérdida de materia al referir la masa de polímero a la masa final de la reacción para calcular la conversión.

En la figura 9 se observa que el modelo cinético se acerca a los datos experimentales tanto de viales como de ampollitas.

En las figuras 10 y 11 se observa una tendencia lineal de peso molecular conforme se incrementa la conversión lo cual es una de las principales características de la polimerización radicalica controlada, además de que no se observa gran diferencia entre los datos experimentales en viales y en ampollitas. No obstante, los perfiles simulados en PREDICI subestiman significativamente los pesos moleculares obtenidos. Ello podría deberse a reacciones laterales no consideradas, o estimados incorrectos de las reacciones cinéticas de activación y desactivación considerando que las otras reacciones han sido bien estudiadas, y sus constantes cinéticas pueden considerarse más precisas.

Las polidispersidades en la figura 12 son muy cercanas a la unidad para ambas técnicas, lo cual, además de indicar un buen control de la reacción a la concentración de TEMPO establecida, permite una predeterminación de peso molecular aceptable conociendo la cantidad de monómero e iniciador que se carga en el vial con la siguiente ecuación (válida para un sistema donde no hay terminación).

$$Mn_{\text{predeterminado}} = \frac{(\text{monómero.inicial})(\text{conversión})}{2(\text{iniciador})(\text{eficiencia})} * \text{peso.molecular.monómero}$$

Para un 90% de conversión se puede calcular el peso molecular numeral:

Mn predeterminado	Mn experimental
21,000	28,400

La diferencia se puede atribuir a que la polidispersidad del polímero no es exactamente igual a la unidad, y al hecho de que no se eliminan en su totalidad las reacciones de terminación y de transferencia de cadena a moléculas pequeñas.

El modelo cinético estudiado se acerca más a los datos experimentales de conversión que a los datos experimentales de peso molecular, sin embargo, se observa un muy buen ajuste sobre la polidispersidad del polímero.

En la figura 12 se observa un incremento súbito en la simulación de polidispersidad a muy bajas conversiones (menor al 5%), lo que puede atribuirse a que las reacciones involucradas, principalmente la reacción de activación y desactivación de la cadena creciente, requieren algunos minutos para alcanzar el equilibrio. No fue posible obtener suficiente cantidad de muestra para obtener datos experimentales de peso molecular a conversiones tan bajas.

5.2 Efecto de la concentración de TEMPO sobre la polimerización.

Se realizaron simulaciones fijando la concentración de BPO y cambiando la concentración de TEMPO dentro del sistema para observar el efecto en la rapidez de reacción y el peso molecular.

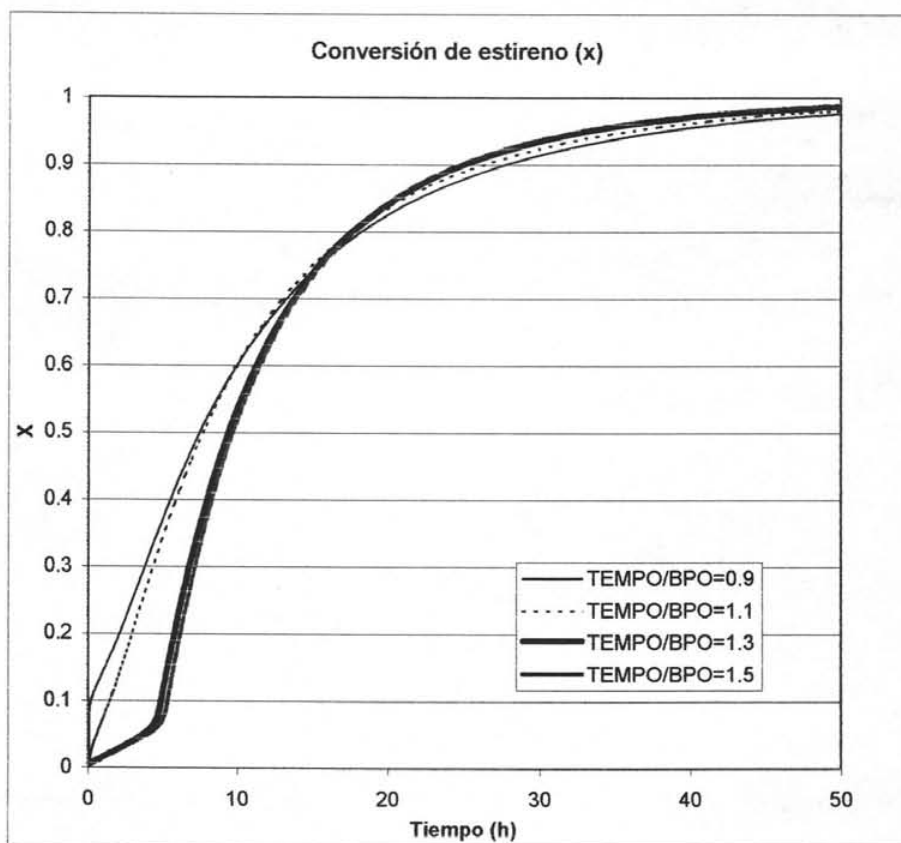


Figura 13. Simulaciones en PREDICI, [BPO]= 0.0321mol/L, [TEMPO]= 0.02889, 0.0353, 0.04173, 0.04815 mol/L.

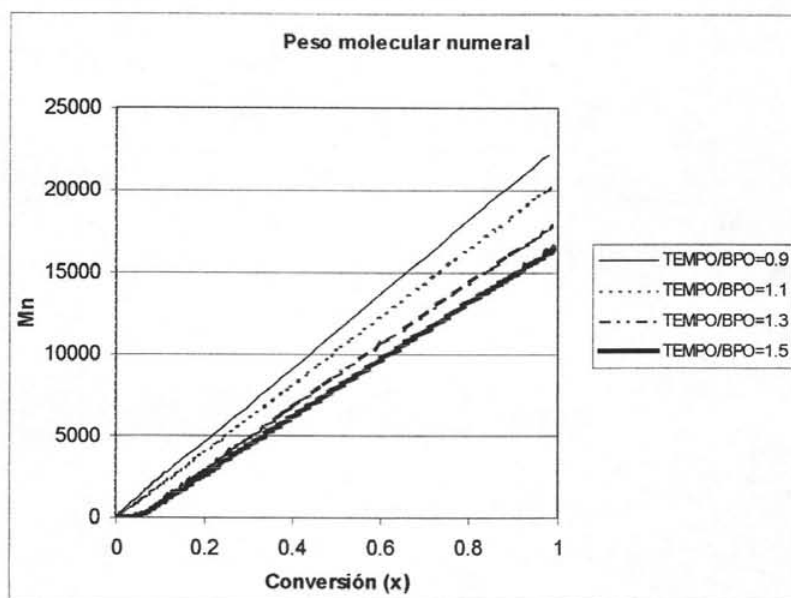


Figura 14. Simulaciones en PREDICI, $[\text{BPO}] = 0.0321 \text{ mol/L}$, $[\text{TEMPO}] = 0.02889, 0.0353, 0.04173, 0.04815 \text{ mol/L}$.

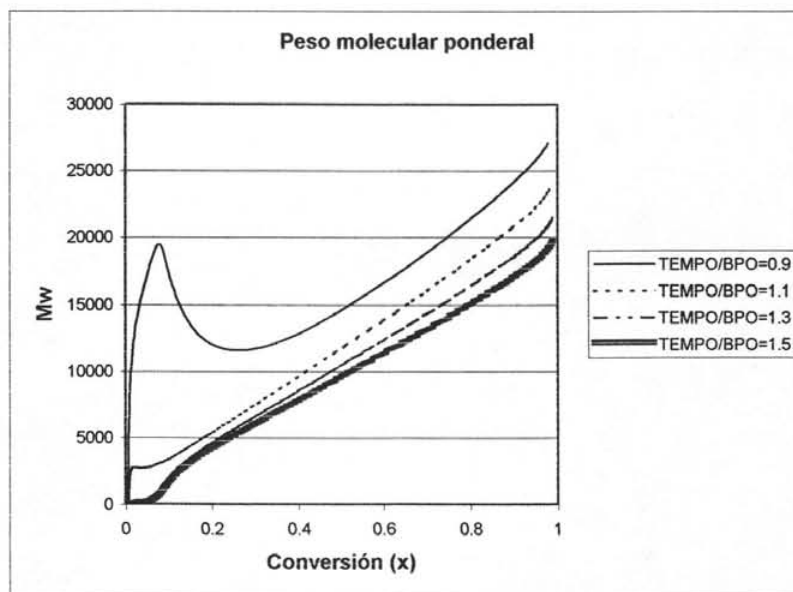


Figura 15. Simulaciones en PREDICI, $[\text{BPO}] = 0.0321 \text{ mol/L}$, $[\text{TEMPO}] = 0.02889, 0.0353, 0.04173, 0.04815 \text{ mol/L}$.

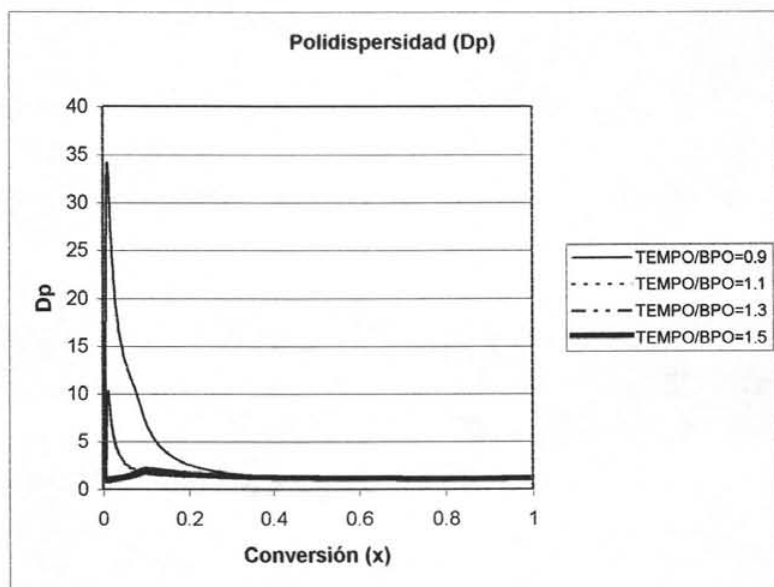


Figura 16. Simulaciones en PREDICI, $[BPO]=0.0321\text{mol/L}$, $[TEMPO]=0.02889, 0.0353, 0.04173, 0.04815\text{ mol/L}$

En la figura 13, con una relación $TEMPO/BPO = 0.9$ se observa un incremento en la rapidez en el primer instante de la reacción, esto se debe a que la concentración de iniciador (BPO) es mayor que la de TEMPO y no se obtiene un buen control en el inicio de la reacción, sin embargo, conforme transcurre la reacción se alcanza el equilibrio y se recupera el carácter viviente del sistema.

Cuando la relación $TEMPO/BPO = 1.3$ y 1.5 , se observa un periodo de inducción; la concentración de TEMPO es mayor que la de BPO y puede ocurrir que el iniciador reaccione con el TEMPO antes de activar una molécula de monómero, además de que al aumentar la concentración de TEMPO la rapidez de desactivación de todas las cadenas vivas también aumenta y si la rapidez de generación de radicales libres no es lo suficientemente grande, se presentan periodos de inducción en la reacción.

También se ha reportado que en una polimerización iniciada térmicamente en presencia de TEMPO se observa que aparece un periodo de inducción en función de la concentración de TEMPO agregado, ya que los radicales generados por la iniciación térmica son rápidamente atrapados por radicales TEMPO y la polimerización procede casi hasta que todo el TEMPO es consumido. Una vez que baja la concentración de TEMPO, la concentración de radicales es suficientemente grande para llevar a cabo la polimerización.³

En la figura 14 se observa un incremento lineal desde un inicio para las reacciones cuya relación TEMPO/BPO = 0.9 y 1.1, mientras que para 1.3 y 1.5 el peso molecular numeral empieza a aumentar linealmente después de cierta conversión (5%). Se observa también que a menor concentración de TEMPO se obtienen pesos moleculares más altos para una misma conversión.

En la figura 15, el peso molecular ponderal se incrementa en gran medida a baja conversión para la relación TEMPO/BPO = 0.9 debido a la falta de control en esos instantes de la reacción, para las relaciones TEMPO/BPO = 1.3 y 1.5 se observa un comportamiento muy similar al observado en el peso molecular numeral por el aumento en la concentración de TEMPO.

En la figura 16, al reducir la concentración de TEMPO se obtiene un mayor incremento en la polidispersidad en tiempos cortos de reacción, pero también es claro que, no importando la relación de TEMPO/BPO utilizada en este intervalo, la polidispersidad final es prácticamente la misma.

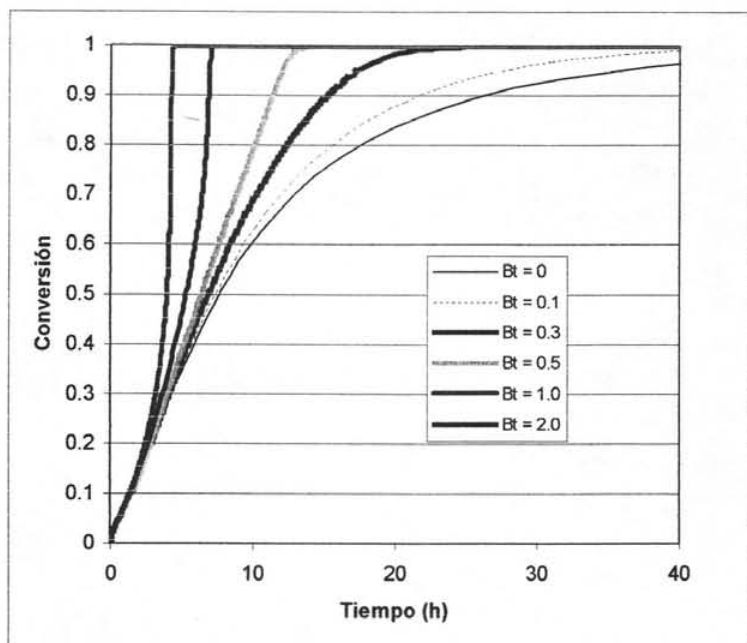
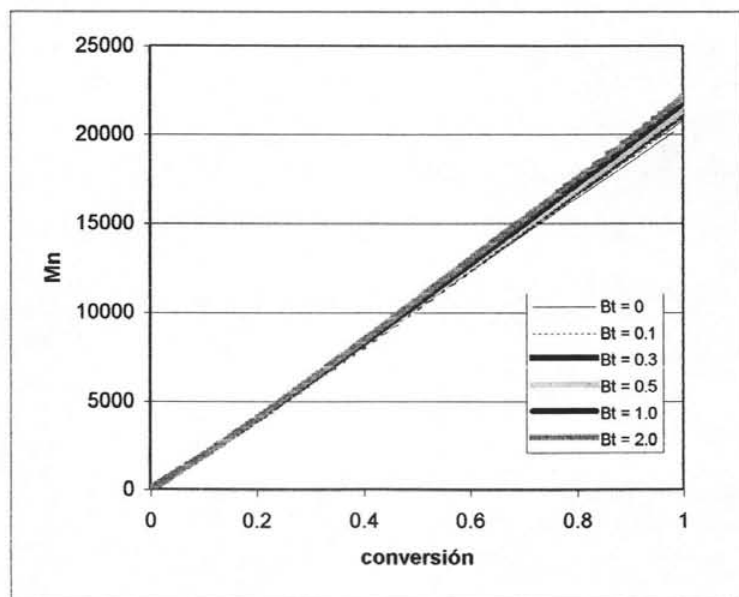
La eficiencia del BPO se encuentra entre 0.5 y 0.6, sin embargo se ha reportado que la introducción de TEMPO puede tener un impacto en la eficiencia del iniciador.³ Se ha observado que el aumentar la cantidad de TEMPO mejora la eficiencia del iniciador debido al mecanismo involucrado: el TEMPO reacciona con el iniciador para formar una alcoxiamina, dejando que la reacción de iniciación química $I \xrightarrow{h\nu} 2R\cdot$ produzca más radicales libres, como consecuencia mejorando la eficiencia del iniciador. Los resultados presentados en ésta tesis se obtuvieron considerando una eficiencia de BPO constante de 0.55.

Se ha reportado también que la eficiencia de la iniciación térmica también se incrementa con el aumento en la concentración de TEMPO y experimentos han demostrado que a una concentración grande de TEMPO la rapidez de iniciación térmica aumenta hasta 10 veces la rapidez de iniciación térmica para un proceso de polimerización radicalica convencional (RP).³

5.3 Estudio de efectos difusionales en la polimerización.

Se realizó el análisis cualitativo del efecto de las constantes cinéticas k_t , k_p , k_d y k_a , cambiando los parámetros β_t , β_p , β_d y β_a , respectivamente (ecuaciones 1-4):

1	$\beta_p = \beta_d = \beta_a = 0$	$\beta_t = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0$
2	$\beta_t = \beta_d = \beta_a = 0$	$\beta_p = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0$
3	$\beta_t = \beta_p = \beta_a = 0$	$\beta_d = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0$
4	$\beta_t = \beta_p = \beta_d = 0$	$\beta_a = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0$
5	$(\beta_t = 0.45, \beta_p = 0.1, \beta_d = 0.1, \beta_a = 0.01)^{12}$	

Figura 17. Simulaciones con efecto difusional, $\beta_p = \beta_d = \beta_a = 0$ Figura 18. Simulaciones con efecto difusional, $\beta_p = \beta_d = \beta_a = 0$

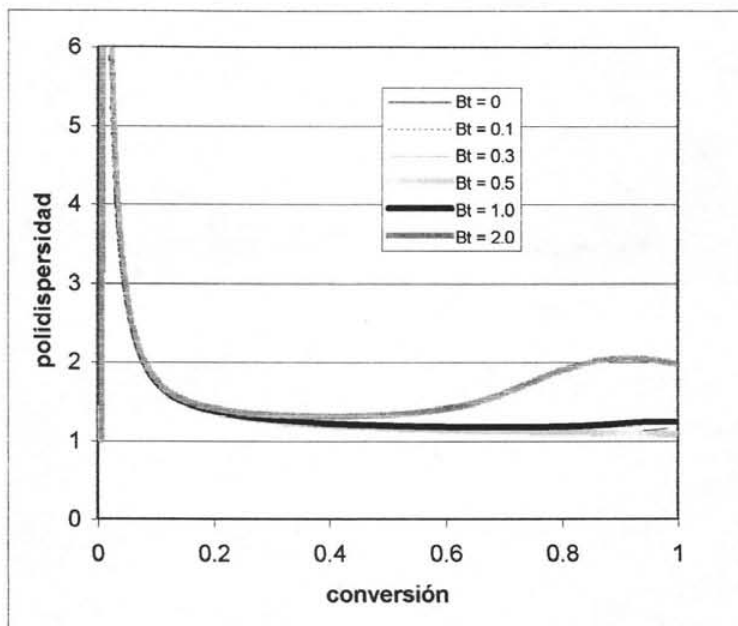
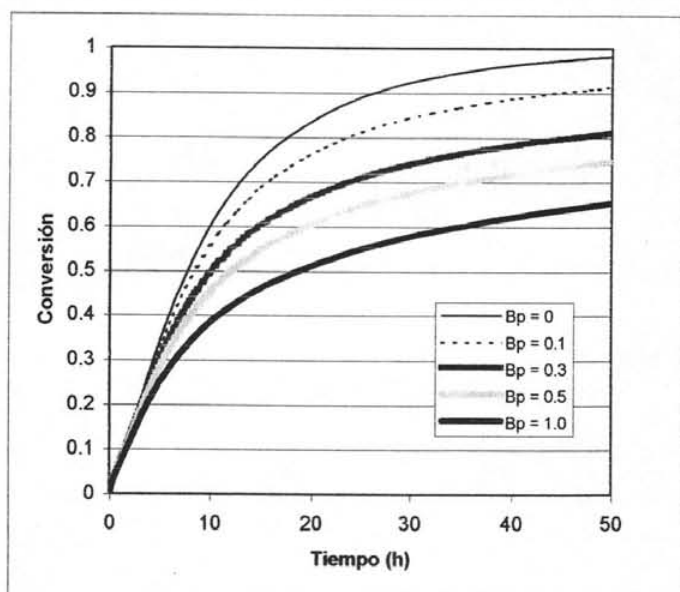
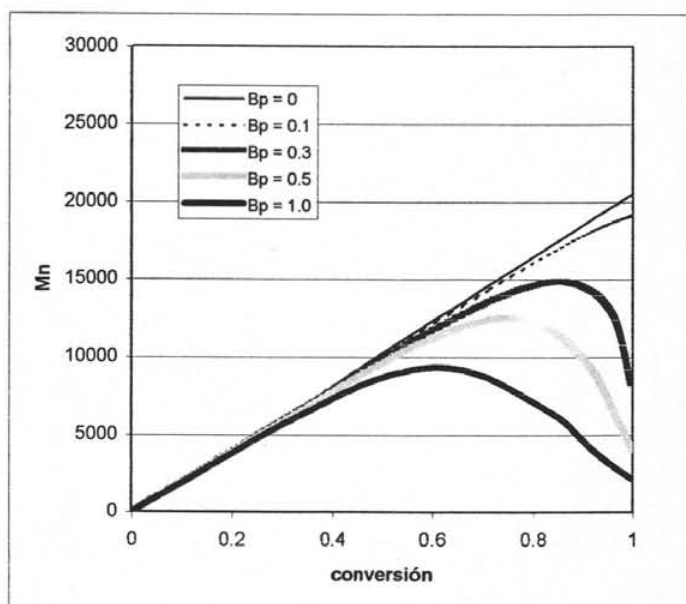


Figura 19. Simulaciones con efecto difusional, $\beta_p = \beta_d = \beta_a = 0$

Se observa en la figura 17 que al aumentar el parámetro βt la rapidez de reacción se incrementa, ya que al aumentar este parámetro la constante cinética de terminación disminuye más rápidamente debido al impedimento difusional que tienen las moléculas para terminar entre ellas, dando como resultado una disminución en la rapidez de terminación y por lo tanto un aumento en la rapidez de polimerización por radicales libres.

En cuanto al peso molecular M_n (figura 18) se observa un pequeño aumento conforme aumenta βt por que esta aumentando la rapidez de polimerización.

En la figura 19 se observa como va aumentando la polidispersidad conforme se incrementa el parámetro βt .

Figura 20. Simulaciones con efecto difusional, $\beta_t = \beta_d = \beta_a = 0$ Figura 21. Simulaciones con efecto difusional, $\beta_t = \beta_d = \beta_a = 0$

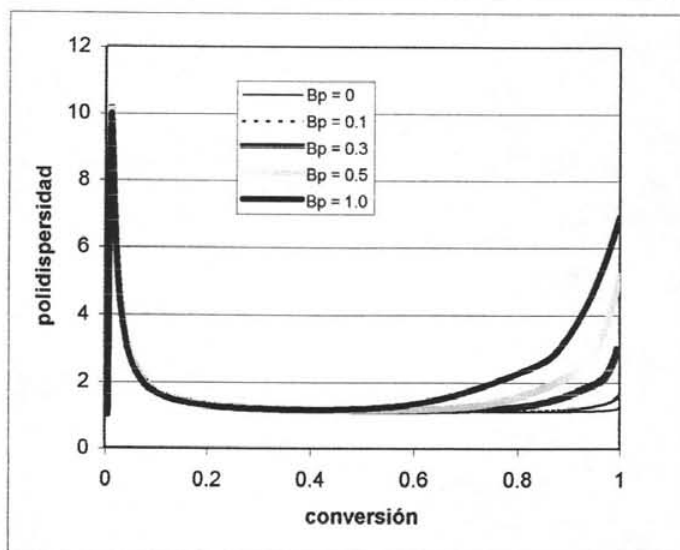
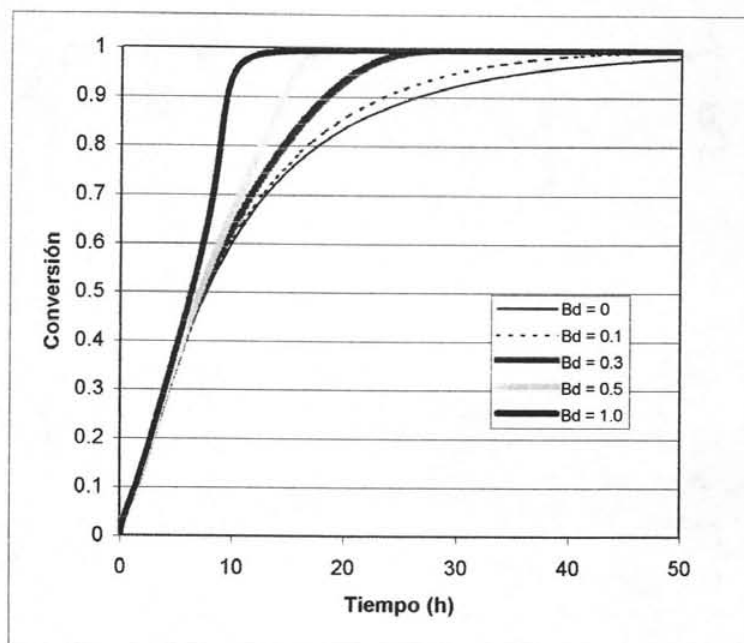
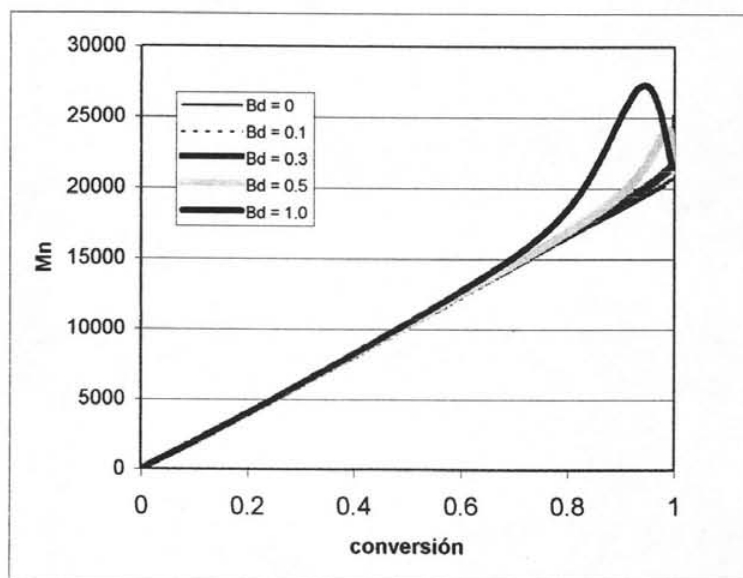


Figura 22. Simulaciones con efecto difusional, $\beta_t = \beta_d = \beta_a = 0$

Se observa en la figura 20 que al aumentar el parámetro β_p la rapidez de reacción disminuye conforme se incrementa el tiempo, ya que al aumentar este parámetro la constante cinética de propagación disminuye más rápidamente, esto se debe a que hay un impedimento difusional, el cual dificulta la movilidad de la cadena creciente para encontrar otra molécula de monómero para continuar propagándose, dando como resultado una disminución en la rapidez de propagación y por lo tanto una disminución en la rapidez de polimerización.

En la figura 21 se observa que el peso molecular disminuye conforme aumenta la conversión y esta disminución se presenta a menores conversiones para valores más grandes de β_p , ya que la constante de propagación disminuye más rápido y para aumentar el peso molecular es necesario que exista una rapidez de propagación razonable.

Figura 23. Simulaciones con efecto difusional, $\beta_t = \beta_p = \beta_a = 0$ Figura 24. Simulaciones con efecto difusional, $\beta_t = \beta_p = \beta_a = 0$

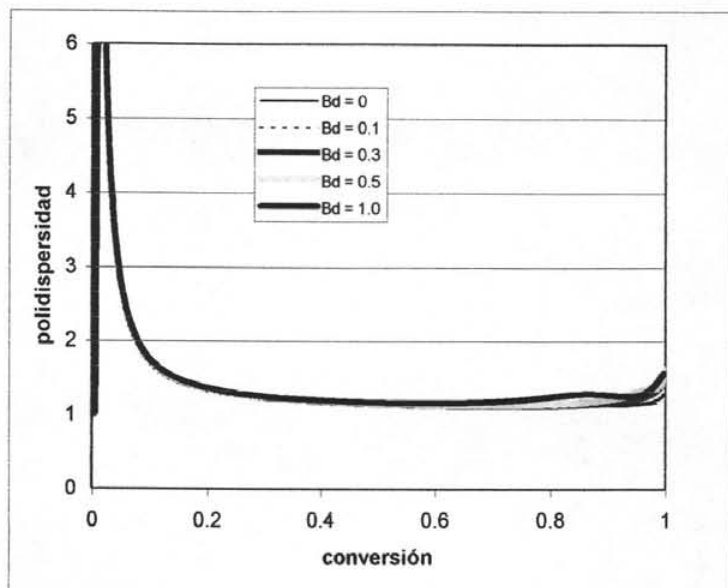
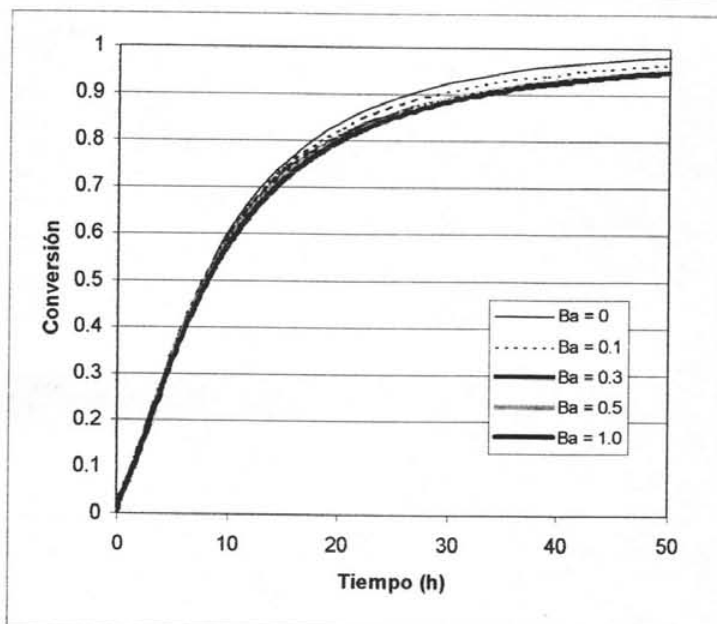
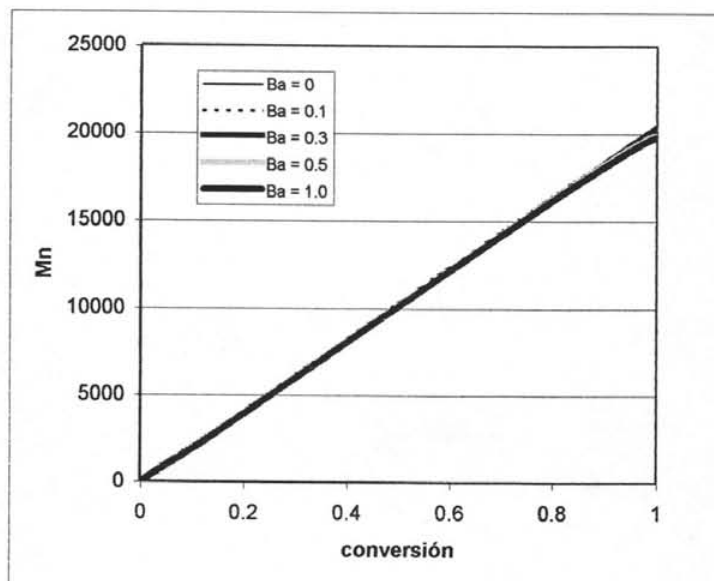


Figura 25. Simulaciones con efecto difusional, $\beta_t = \beta_p = \beta_a = 0$

Al aumentar el parámetro β_d en la figura 23, la rapidez de reacción se incrementa, ya que el aumento en este parámetro se ve reflejado en una disminución más rápida en la constante cinética de desactivación de la cadena creciente por un radical TEMPO, favoreciendo la concentración de radicales activos (carácter viviente) dentro del sistema y por consiguiente aumentando la rapidez de polimerización. El efecto difusional aplicado en este sistema impide a la cadena activa llegar hasta la molécula de TEMPO para reaccionar y formar la cadena durmiente.

En la figura 24 se observa un incremento en el peso molecular a altas conversiones debido al incremento en la concentración de radicales libres por el impedimento difusional para formar la cadena durmiente.

Figura 26. Simulaciones con efecto difusional, $\beta_t = \beta_p = \beta_d = 0$ Figura 27. Simulaciones con efecto difusional, $\beta_t = \beta_p = \beta_d = 0$

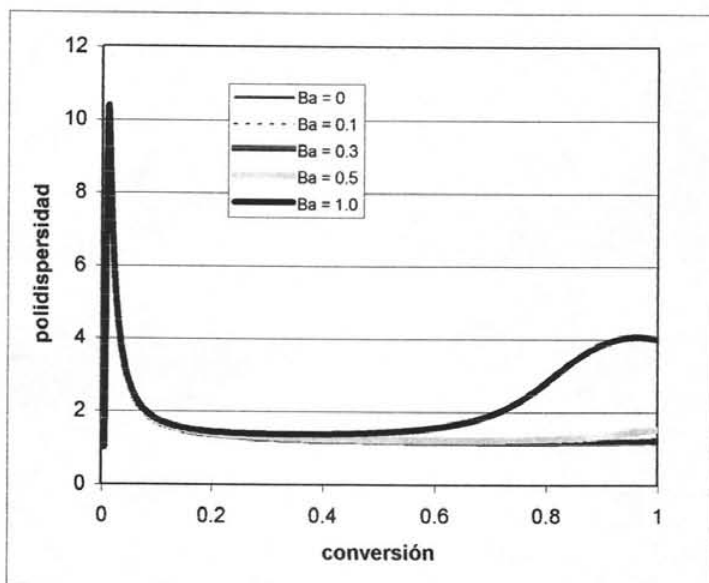


Figura 28. Simulaciones con efecto difusional, $\beta_t = \beta_p = \beta_d = 0$

Se observa en la figura 26 que al aumentar el parámetro β_a la rapidez de reacción disminuye, ya que al aumentar este parámetro la constante cinética de activación de la cadena creciente decrece más rápidamente favoreciendo la concentración de radicales desactivados (carácter durmiente) dentro del sistema y esto se ve reflejado en una disminución de la rapidez de polimerización; se observa que la rapidez de polimerización no disminuye en gran medida debido a que la constante cinética de activación es muy pequeña desde el comienzo de la reacción, aún sin efectos difusionales.

En la figura 28 se observa como aumenta la polidispersidad conforme se incrementa el parámetro β_a .

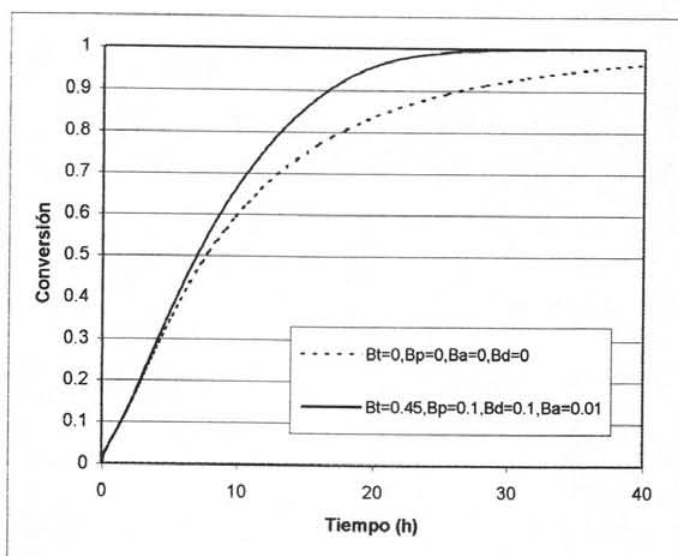


Figura 29. Comparación de simulación cambiando todos los parámetros contra una simulación sin efectos difusionales

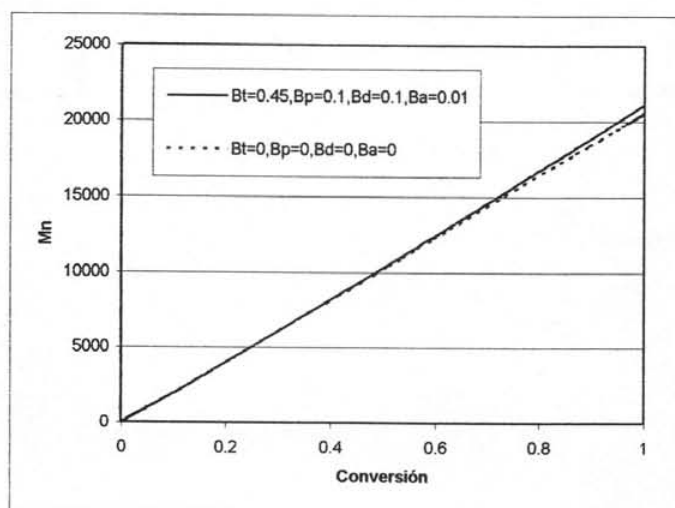


Figura 30. Comparación de simulación cambiando todos los parámetros contra una simulación sin efectos difusionales

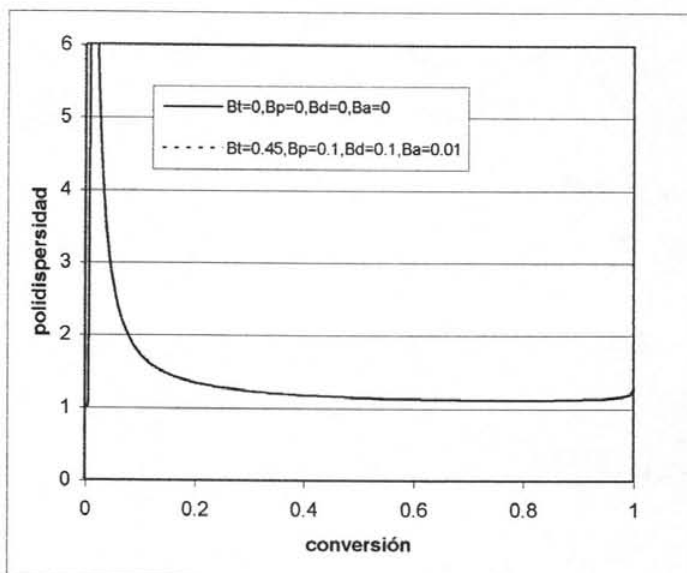


Figura 31. Comparación de simulación cambiando todos los parámetros contra una simulación sin efectos difusionales

En la figura 29 se observa una simulación sin efectos difusionales comparada con una simulación con valores típicos de parámetros difusionales reportados con anterioridad¹². La simulación con efectos difusionales muestra una rapidez de reacción más alta debido a que β_t tiene un valor más alto, esto se debe a que la rapidez de terminación se ve afectada en mayor medida en el transcurso de la reacción por la viscosidad presente en el sistema, ya que involucra la interacción entre dos moléculas grandes; mientras que la rapidez de propagación no se ve tan afectada si no hasta conversiones altas por que involucra la interacción de una molécula grande con una molécula pequeña.

En la figura 30, el peso molecular aumenta un poco cuando son tomados en cuenta los efectos difusionales.

CONCLUSIONES

Usar la técnica de viales es algo complicado debido a que los resultados se ven afectados por la evaporación de monómero que se presenta dentro de los mismos, reflejado en un error experimental que es posible cuantificar, por lo que la técnica más confiable y precisa es la utilización de ampollas en donde no se presenta dicha evaporación.

El modelo cinético utilizado en las simulaciones se aproxima más a los datos experimentales de conversión que a los resultados experimentales de peso molecular. Ésto sugiere que todavía es necesario ajustar el modelo y sus parámetros cinéticos, o bien detectando alguna(s) reacción(es) alterna(s) dentro del sistema que no hayan sido consideradas.

Se estudió con simulaciones el efecto de la concentración de TEMPO sobre la polimerización, se encontró que es importante optimizar la cantidad de controlador ya que se observa que tiene un gran efecto sobre las características de la polimerización, debido a que al aumentar la concentración de TEMPO con respecto a la de BPO ($\text{TEMPO/BPO} \geq 1.3$) se observa la presencia de un periodo de inducción

Para encontrar la relación óptima de TEMPO/BPO y sus concentraciones es necesario considerar varios factores, ya que al aumentar la concentración de TEMPO se podría reducir aún más la rapidez de reacción aunque se obtenga un buen control desde un inicio, mientras que si se disminuye la concentración de TEMPO se pueden obtener pesos moleculares más altos en la simulación, pero podría perderse el control sobre la reacción y acercarse a una polimerización

radicállica convencional. Por otro lado, se observa en la simulación de polidispersidad que un cambio en la relación TEMPO/BPO (dentro de éste intervalo) no afecta la polidispersidad del producto final.

Se realizaron simulaciones variando la concentración de TEMPO a una concentración de BPO constante en donde se observó un periodo de inducción, el cual es dependiente de un balance entre la rapidez de generación de radicales libres y la concentración de TEMPO, por lo que es necesario encontrar la relación óptima TEMPO/BPO, la cual puede observarse en las simulaciones que se encuentra entre el valor de 1.1 y 1.3.

Se simuló el efecto difusional sobre la polimerización radicállica controlada mediada por nitroxidos (NMRP) utilizando un modelo que emplea la teoría de volumen libre⁸, de donde se puede concluir que los efectos difusionales dentro del sistema afectan en mayor medida la rapidez de propagación, terminación y desactivación de la cadena radicállica, mientras que este efecto puede despreciarse para la rapidez de activación de la cadena durmiente.

La polimerización radicállica controlada mediada por nitroxidos (NMRP) podría tener futuro en la industria siempre que se continúe la investigación para reducir las desventajas que actualmente presenta, logrando así que el proceso sea aplicable industrialmente.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

REFERENCIAS

- 1 Odian, G (1991). "Principles of polimerization", John Wiley & Sons. Third edition. Capítulo 3.
- 2 Greszta, D.; Matyjaszewski, K. (1997) "Rapid communication: TEMPO-Mediated Polymerization of Styrene: Rate Enhancement with Dicumyl Peroxide". *J. Polym Sci A: Polym Chem* 35, 1857-1861.
- 3 Zhang, M.; Ray, W. H. (2002) "Modeling of Living Free-Radical Polymerization Processes. I. Batch, Semibatch, and Continuous Tank Reactors. *Journal of applied polymer science*. 86, 1630-1662.
- 4 Renaud and. Sibi, M.P. (2001). "Radicals in Organic Synthesis", 1ª Edición, Capítulo 5.
- 5 Stevens, M. P. (1999) "Polymer Chemistry, An Introduction" Oxford University. Third edition, pp. 53-57.
- 6 Bonilla J.; Saldívar E.; Flores-Tlacuahuac A.; Vivaldo-Lima E.; Pfaendner R, y Tiscareño-Lechuga F. (2002) "Detailed modeling, simulation and parameter estimation of nitroxide-mediated living free radical polymerization of styrene" *Polymer Reaction Engineering*, 10(4), 227-263.

-
- 7 Buback, M.; Gilbert, R.G.; Hutchinson, R. A.; Klumperman, B.; Kuchta, F.; Manders, B. G.; O'Driscoll, K. F.; Russell, G. T.; Schweer, J. (1995) "Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization". *Macromol. Chem. Phys.* 196, 3267-3280.
- 8 Vivaldo-Lima, E; Hamielec, A. E; Wood, P. E. (1994) "Auto-acceleration effect in free radical polymerization. A comparison of the CCS and MH models". *Polymer Reaction Engineering*, 2(182), 17-85.
- 9 Marten, F. L. And A. E. Hamielec (1982), "High conversion diffusion controlled polymerization of styrene". *I. J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 489-505.
- 10 Brandrup, J. and E. H. Immergut (1975), "Polymer Handbook" 2nd Edition, John Wiley and Sons, U. S. A.
- 11 Rosero Mesa Paola Viviana, (2003) "Modelagem da homopolimerizacao via radical livre controlada em presenca de radicais nitróxido", Tesis de maestría, Universidad Estatal de Campinas, Brasil.
- 12 Díaz-Camacho, F.; López-Morales, S.; Vivaldo-Lima, E.; Saldivar-Guerra.; Vera-Graziano, R. and Alexandrova, L. (2004) "Effect of Regime of Addition of Initiator on TEMPO-Mediated Polymerization of Styrene". *Polymer Bulletin*. 52, 339-347.
- 13 Greszta, D.; Matyjaszewski, K. (1996) "Mechanism of Controlled/Living Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxyl Radicals. Kinetics and Simulations". *Macromoléculas*, 29, 7661-7670.

-
- 14 Matyjaszewsky, K.; Davis, T.P. (2002) "Handbook of Radical Polymerization", John Wiley & Sons.: Capítulo 8.
- 15 Zhu, Shiping. (1999) "Modeling Stable Free-Radical Polymerization". *Journal of Polymer Science*. 37, 2692-2704.
- 16 Veregin, R. P. N.; Georges, M. K.; Kazmaier, P. M. and Hamer, G. K. (1993) "Free Radical Polymerization for Narrow Polydispersity Resins: Electron Spin Resonance Studies of Kinetics and Mechanism". *Macromolecules*. 26, 5316-5320.
- 17 Richard P. N. Veregin, Peter G. Odell, Lora M. Michalak, and Michael K. Georges (1996) "The Pivotal Role of Excess Nitroxide Radical in Living Free Radical Polymerization with Narrow Polydispersity". *Macromolecules*. 29,2746-2754.
- 18 Hauke Malz, Harmut Komber, Dieter Voigt, Jürgen Pionteck (1998) "Reactions for selective elimination of TEMPO and group in polystyrene". *Macromol. Chem. Phys*. 199, 583-588.

NOMENCLATURA

α_m	Coefficiente de expansión térmica del monómero
α_p	Coefficiente de expansión térmica del polímero
β_a	Parámetro difusivo para la activación
β_d	Parámetro difusivo para la desactivación
β_p	Parámetro difusivo para la propagación
β_t	Parámetro difusivo para la terminación
BPO	Peróxido de benzoilo
D	Dímero
D*	Dímero radical
Dp	Polidispersidad
f	Eficiencia del iniciador
I	Iniciador
K	Constante de equilibrio
k_a	Constante cinética de rapidez de activación
k_a°	Constante cinética de rapidez de activación cuando la conversión es cero
k_d	Constante cinética de rapidez de desactivación
k_d°	Constante cinética de rapidez de desactivación cuando la conversión es cero
k_{decomp}	Constante cinética de rapidez para la descomposición de la alcoxiamina
k_{di}	Constante cinética de rapidez para la descomposición del iniciador
k_{dim}	Constante cinética de rapidez de dimerización

k_{h3}	Constante cinética de incremento en la rapidez de reacción
k_i	Constante cinética de rapidez de iniciación térmica
k_p	Constante cinética de rapidez para la propagación
k_p^0	Constante cinética de rapidez para la propagación cuando la conversión es cero
k_t	Constante cinética de rapidez para la terminación
k_t^0	Constante cinética de rapidez para la terminación cuando la conversión es cero
k_{tc}	Constante cinética de rapidez para la terminación por combinación o acoplamiento
k_{td}	Constante cinética de rapidez para la terminación por desproporción
M	Monómero
[M]	Concentración de monómero
M*	Monómero radical
MONx	Alcoxiamina monomérica
Mn	Peso molecular numeral
Mw	Peso molecular ponderal
NO*	Radical nitróxido
P_n	Polímero muerto con n unidades monoméricas
R_i	Rapidez de iniciación
R_p	Rapidez de propagación
R_t	Rapidez de terminación
[R*]	Concentración total de todas las cadenas activas
R*_n	Radical polimérico con n unidades monoméricas
R*_{in}	Radical primario, procedente de la descomposición del iniciador
R_nONx	Alcoxiamina polimérica
T	Temperatura

TEMPO	2,2,6,6 – tetrametil – 1 – oxipiridina
Tg_m	Temperatura de transición vítrea del monómero
Tg_p	Temperatura de transición vítrea del polímero
V_f	Volumen libre en cualquier instante de la reacción
V_{f0}	Volumen libre inicial
V_i	Volumen de la especie i
V_t	Volumen total