



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Evaluación de la importancia de los efectos de control difusional en la polimerización de estireno con peróxido de benzoílo (BPO) y 2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiperidina (TEMPO)”**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTORA EN INGENIERÍA**

INGENIERÍA QUÍMICA - POLÍMEROS

P R E S E N T A :

**MARTHA ROA LUNA**

TUTOR:

**Dr. EDUARDO VIVALDO LIMA**

2008





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: Dr. Ríos Guerrero Leonardo  
Secretario: Dr. Gracia Mora Jesús  
Vocal: Dr. López Serrano Ramos Francisco  
1<sup>er</sup>. Suplente: Dr. Zolotukhin Mikhail  
2<sup>do</sup>. Suplente: Dr. Palacios Alquisira Joaquín

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

LABORATORIO DE POLÍMEROS 324, EDIFICIO D, FACULTAD DE QUIMICA,  
UNAM

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN POLÍMEROS,  
UNIVERSIDAD DE WATERLOO, ONTARIO, CANADÁ

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. EDUARDO VIVALDO LIMA

---

*A Javier Alejandro*

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr Eduardo Vivaldo Lima por la asesoría en este trabajo, por compartir sus conocimientos, por su confianza, por su preocupación de tratar de adquirir todos los reactivos y equipo para que fuera posible llevar a cabo todas las etapas de investigación, por todo su apoyo en el financiamiento y por ser un gran amigo.

Al Dr Enrique Saldívar Guerra y a la Dra. Larissa Alexandrova Zarubina que como parte del comité tutorial guiaron este trabajo y a la Dra. Alexandrova por compartir su laboratorio, equipo y reactivos para que fuera posible realizar los primeros experimentos en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

A la Dra. Guillermina Burillo y a la Dra. Pilar Carreón por el préstamo de su línea de vacío para llevar a cabo las primeras polimerizaciones en ampollas en el Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

Al Dr. Jesús Gracia Mora de la facultad de Química por prestarme su línea de vacío para efectuar las reacciones de polimerización en ampollas a mi regreso de la estancia en la Universidad de Waterloo.

A los miembros del jurado por la revisión de esta tesis y sus sugerencias que han enriquecido este trabajo.

Al Dr. Alexander Penlidis por su apoyo para que fuera posible realizar una estancia de investigación en la Universidad de Waterloo, Ontario, Canadá y muy especialmente al Dr. Neil McManus por haberme guiado en la realización de los experimentos y así lograr obtener una base de datos experimentales confiable.

Mis estudios de doctorado y la realización del trabajo de investigación fueron posibles gracias al apoyo otorgado por:

El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) con una beca de doctorado en el periodo de febrero de 2003 a diciembre de 2005.

El Proyecto CIAM-CONACyT U40259-Y *Development and Validation of Mathematical Models for Controlled Free-Radical Copolymerization Processes* por la beca otorgada para realizar la estancia de investigación en la Universidad de Waterloo en Ontario, Canadá en el periodo de 1º de septiembre al 30 de noviembre de 2004 y por la beca de Proyectos de Investigación febrero de 2006 a septiembre de 2007.

El Programa de Becas para estudios de Posgrado en la UNAM de la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) por el complemento-beca en el periodo de octubre de 2004 a julio de 2005.

El Proyecto PAPIIT IN 100702 en el periodo de 2004 a 2007 por los recursos para la compra de reactivos y suministros

El Proyecto PAIP por el financiamiento para la adquisición de reactivos y suministros.

Martha Roa Luna

Febrero de 2008

## ABSTRACT

Polymerization conditions for the bimolecular nitroxide-mediated radical polymerization (NMRP) of styrene using 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) and dibenzoyl peroxide (BPO) were revised and expanded with the objective of creating a more complete and reliable source of experimental data for parameter estimation and model validation purposes.

First, three different experimental techniques were assessed for the NMRP of styrene. The reliability of results produced in vials with inert nitrogen atmosphere was evaluated, taking as reference the more reliable technique using sealed ampoules with inert atmosphere. Polymerization rate data obtained in vials could be considered reliable if monomer loss was taken into account, but the reliability of molecular weight data at high conversions may be questionable. Polymerizations at 120 and 130° C and with TEMPO to BPO molar ratios of 0.9 to 1.5 were carried out. Comparison of the experimental data collected against predictions obtained with a detailed kinetic model previously reported in the literature suggest that either the present understanding of the reaction system is incomplete, or some of the kinetic rate constants reported in the literature are not accurate, or both.

Later, the kinetic model was modified by considering diffusion-controlled (DC) effects on the bimolecular radical termination, monomer propagation, dormant polymer activation, and polymer radical deactivation reactions. Free-volume theory was used to incorporate the DC-effects into the model. It was found that DC-termination enhances the livingness of the system, whereas DC-propagation, DC-activation and DC-deactivation worsen it. Although the inclusion of overall DC-effects into the kinetic model improved the performance of the model by slightly reducing the deviations obtained from experimental data of polymerization rate and molecular weight in the bimolecular NMRP of styrene with TEMPO and BPO, it does not seem to justify adding the extra four free-volume parameters.

Finally, results from an experimental study designed to create conditions where DC effects may be present from the outset, for the bimolecular NMRP of styrene in the presence of TEMPO and BPO, are presented herein. The experiments consisted of adding size exclusion chromatography (SEC) polystyrene standards or nitroxyl-capped polystyrene (of different molecular weights, in several proportions), to a conventional recipe of bimolecular NMRP of styrene, and studying the effect of their presence on polymerization rate and molecular weight development. The kinetic model for NMRP of styrene was modified to take into account the presence of prepolymer as an inert "solvent", or as a monomolecular "controller" of high molecular weight. The effects of DC-reactions (propagation, termination, activation and deactivation of polymer radicals) were modeled using conventional free-volume theory. Reasonably good agreement between experimental data and model predictions with either modeling approach was obtained. It was concluded that DC-effects are weak in the NMRP of styrene, even in the presence of prepolymer.

## RESUMEN

Se llevaron a cabo reacciones de polimerización radicalica mediada por nitróxido (NMRP) bimolecular de estireno con 2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiperidina (TEMPO) como controlador y peróxido de benzoílo (BPO) como iniciador, y se generó una base de datos experimentales confiable con el propósito de validar un modelo y la estimación de parámetros.

Primero, se evaluaron tres técnicas experimentales diferentes para NMRP de estireno. Se evaluó la confiabilidad de los resultados obtenidos de la polimerización en viales con atmósfera inerte de nitrógeno tomando como referencia una técnica más confiable con ampollitas selladas. Los resultados de la rapidez de polimerización obtenidos en viales podrían ser considerados confiables al tomar en cuenta las pérdidas de monómero pero la confiabilidad de los pesos moleculares a altas conversiones podría ser cuestionable. Se llevaron a cabo polimerizaciones a 120 y 130° C con TEMPO y BPO en una relación molar de 0.9 a 1.5. La comparación de resultados experimentales contra las predicciones obtenidas con un modelo cinético detallado reportado previamente en la literatura sugiere que, o bien, el mecanismo de reacción está incompleto o algunas de las constante cinéticas reportadas pueden no ser muy precisas.

Después, se modificó el modelo cinético considerando efectos de control difusional (ECD) en las reacciones de terminación bimolecular, propagación de monómero, activación del polímero durmiente y desactivación del radical polimérico. Se utilizó la teoría del volumen libre para incorporar ECD en el modelo. Se encontró que la inclusión de ECD en la reacción de terminación aumenta el carácter viviente del sistema, mientras que la inclusión de ECD en las reacciones de propagación, activación y desactivación lo empeora. Aunque la inclusión de todos los ECD en el modelo cinético mejoran ligeramente su desempeño, reduciendo las desviaciones obtenidas en los resultados experimentales de rapidez de polimerización y la evolución de pesos moleculares en NMRP bimolecular de estireno, usando TEMPO y BPO, parece que no se justifica agregar los cuatro parámetros de volumen libre.

Finalmente, se presentan resultados de un estudio experimental diseñado para crear condiciones donde los ECD pueden estar presentes desde el inicio en NMRP bimolecular de estireno, en presencia de TEMPO y BPO. Los experimentos consistieron en agregar estándares de poliestireno, utilizados en SEC (size exclusión chromatography) o muestras de poliestireno funcionalizado con TEMPO en el extremo (de diferentes pesos moleculares, en varias proporciones) a una receta convencional de NMRP bimolecular de estireno, y estudiar el efecto de la presencia del prepolímero sobre la rapidez de polimerización y sobre la evolución de pesos moleculares. Se modificó el modelo cinético para NMRP de estireno para tomar en cuenta la presencia de prepolímero ya fuera como un “disolvente” inerte, o como un “controlador” monomolecular de alto peso molecular. Los ECD sobre las reacciones de propagación, terminación, activación y desactivación de radicales poliméricos se modelaron usando teoría convencional del volumen libre. Se obtuvo una buena concordancia entre resultados experimentales y predicciones del modelo, en ambos casos. Se concluye que los ECD son débiles en NMRP de estireno, aún en presencia de prepolímero.

## ÍNDICE

<b>Capítulo 1 INTRODUCCIÓN</b>	1
1.1 ANTECEDENTES	4
1.1.1 Polimerización catiónica y aniónica “vivientes”	4
1.1.2 Polimerización por radicales libres	4
1.1.3 Polimerización radicalica controlada, CRP	6
1.2 ORIGINALIDAD	7
1.3 OBJETIVOS	9
1.4 HIPÓTESIS	9
<b>Capítulo 2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	11
2.1 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA POR TRANSFERENCIA DE ÁTOMO, “METAL CATALYZED ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION” ATRP	13
2.2 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA POR TRANSFERENCIA DE ADICIÓN-FRAGMENTACIÓN REVERSIBLE, “ADITION-FRAGMENTATION CHAIN TRANSFER POLYMERIZATION” (RAFT)	14
2.3 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES ESTABLES (SFRP), POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA MEDIADA CON NITRÓXIDOS, (NMRP)	15
2.3.1 Proceso NMRP bimolecular	16
2.4 EFECTOS DE CONTROL DIFUSIONAL	19
<b>Capítulo 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	22
3.1 REACTIVOS Y MÉTODOS DE PURIFICACIÓN	23
3.2 MÉTODOS DE POLIMERIZACIÓN	26
3.3 CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS	36
3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
3.4.1 Estrategia experimental y aspectos de modelado	39
3.4.2 Comparación de los métodos de polimerización	43
3.4.3 Validación del método de viales	46
3.4.4 Efecto de la temperatura	54
3.4.5 Comparación con experimentos de Veregin	57
3.4.6 Efecto de la relación molar [TEMPO/BPO]	59
<b>Capítulo 4 EVALUACIÓN DE LA IMPORTANCIA DE LOS EFECTOS DE CONTROL DIFUSIONAL SOBRE LA RAPIDEZ DE POLIMERIZACIÓN Y LA EVOLUCIÓN DE PESOS MOLECULARES</b>	64
4.1 INTRODUCCIÓN	64
4.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	66
4.3 MODELO MATEMÁTICO	66
4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	69
4.4.1 NMRP continua de estireno a 120° C usando TEMPO y BPO	69
4.4.2 NMRP semicontinua de estireno a 120° C usando TEMPO Y AIBN	77
4.4.3 Nota sobre la importancia de la Estimación de Parámetros en Modelos Multiparámetros no lineales	82
4.5 CONCLUSIONES	83
<b>Capítulo 5 EFECTO DE LA ADICIÓN DE PREPOLÍMERO INERTE O FUNCIONALIZADO EN EL EXTREMO CON TEMPO SOBRE LA RAPIDEZ DE POLIMERIZACIÓN Y LA EVOLUCIÓN DE PESOS MOLECULARES EN LA POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA DE ESTIRENO MEDIADA POR NITRÓXIDOS</b>	84
5.1 INTRODUCCIÓN	84
5.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL	85
5.2.1 Reactivos y métodos de purificación	85

5.2.2 Método de polimerización	86
5.2.3 Caracterización de los polímeros	86
5.4 MODELAMIENTO	87
5.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	91
5.6 CONCLUSIONES	102
<b>Capítulo 6 CONCLUSIONES</b>	<b>103</b>
<b>Capítulo 7 REFERENCIAS</b>	<b>106</b>
<b>Apéndice 1 NOMENCLATURA</b>	<b>115</b>

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUCCIÓN**

Muchos desarrollos científicos en áreas tales como aeronáutica, biomateriales, nanotecnología y la tecnología en informática, dependen del desarrollo de materiales poliméricos con arquitecturas moleculares muy específicas. Estos materiales pueden ser producidos a través de procesos de polimerización iónica, los cuales son muy caros comparados con la tecnología usada en la polimerización por radicales libres. Ésta última es más versátil, respecto a los monómeros que puedan usarse para producir diferentes materiales que resultan menos caros.

Entonces, resulta atractivo y rentable poder producir materiales con estructuras y arquitecturas sofisticadas usando la tecnología de polimerización por radicales libres.

El control de la arquitectura es un aspecto importante en el desarrollo de materiales avanzados. Las moléculas de polímero pueden ser diseñadas como lineales (homopolímeros, copolímeros dibloque, tribloque), en forma de peine, de estrellas, dendríticas, altamente ramificadas o en estructuras de red. Si se usa sólo un monómero, es decir si se sintetiza un homopolímero, puede ser diferenciado de otros por su peso molecular, su polidispersidad, o su tacticidad. Si se usa más de un monómero se incrementa la versatilidad en el diseño estructural, pues pueden obtenerse copolímeros alternados, al azar, en bloques o injertados, es decir, se pueden diseñar una gran variedad de materiales a partir de sus componentes y es necesario disponer de herramientas de control en la síntesis de estos materiales.

La polimerización por radicales libres es una herramienta importante en la síntesis de polímeros a nivel industrial, debido a que abarca una gran cantidad de monómeros vinílicos, las condiciones de reacción son relativamente suaves y no se requiere que los reactivos sean de alta pureza.

Una desventaja de este proceso, es que no hay control en el crecimiento de las cadenas poliméricas, y se obtienen materiales con distribuciones de pesos moleculares muy amplias, lo cual hace que sus propiedades mecánicas no sean buenas.

Al tratar de eliminar esta desventaja se han realizado investigaciones en este tipo de proceso, de tal manera que han surgido procesos controlados, conocidos como procesos de polimerización radicalica "controlada"/ "viviente", (controlled living radical polymerization, CLRP) y se han convertido en un área prioritaria de investigación en la ciencia y en la ingeniería de los polímeros. En el presente trabajo utilizaremos el término de "polimerización radicalica controlada", (controlled radical polymerization, CRP).

En los últimos 15 años el área de CRP ha recibido mucha atención en la literatura. Este tema ha sido revisado por Matyjaszewski y Davis.<sup>1</sup>

La mayoría de los grupos de investigación en el área de ciencia e ingeniería de los polímeros han enfocado sus investigaciones en CRP atacando aspectos tales como el desarrollo de controladores químicos y su evaluación a escala de laboratorio, propuestas de mecanismos de reacción y su validación, la síntesis de polímeros convencionales con distribuciones estrechas de peso molecular, la síntesis de copolímeros en bloque e intentos para diseñar y sintetizar moléculas de polímeros con estructuras más complejas. Los estudios cinéticos para la determinación experimental de constantes cinéticas son raros y usualmente no se han llevado a cabo de manera sistemática, (con algunas excepciones).

Se han reportado varios tipos de polimerización radicalica controlada ("controlled radical polymerization", CRP). Los más importantes son: a) polimerización por radicales libres estables, ("stable free radical polymerization", SFRP), representada principalmente por la polimerización radicalica mediada por nitroxidos, NMRP (nitroxide mediated radical polymerization); b) polimerización radicalica por transferencia de átomo, ATRP ("metal catalyzed atom transfer radical polymerization"); y c) polimerización radicalica por transferencia de adición-fragmentación reversible, RAFT ("reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization").

El presente trabajo está enfocado al proceso de CRP conocido como polimerización radicalica mediada por nitroxidos, NMRP. Algunas de las desventajas de NMRP incluyen el hecho de que los primeros controladores fueron solo buenos para monómeros estirénicos y se obtuvo una rapidez de polimerización muy baja. CIBA ha desarrollado otros controladores, y han hecho una investigación intensa para producir controladores más efectivos para la polimerización por NMRP de monómeros diferentes al estireno y con mayor rapidez de polimerización que con los propios monómeros estirénicos.<sup>2</sup>

Recientemente se ha reportado que la síntesis de copolímeros en bloque por NMRP ha encontrado su primer uso industrial como dispersantes en el área de pigmentos, proporcionando características reológicas únicas de los concentrados de pigmentos y mejorando la estabilidad de los mismos.<sup>3</sup>

El presente trabajo tiene la finalidad de estudiar las desviaciones que se dan respecto al carácter viviente de CRP, específicamente en la polimerización radicalica mediada por nitroxidos, NMRP, a altas conversiones debido a efectos de control difusional y llevar a cabo simulaciones en las que se toma en cuenta la teoría de volumen libre en la que se introducen factores de difusión en las constantes de rapidez de reacción.

Debido a que de esta investigación se generaron 3 artículos científicos, este trabajo está organizado de la siguiente manera:

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

Capítulo 2: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### Capítulo 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este capítulo corresponde a la información del artículo ya publicado (aunque aquí se trata de manera más extensa):

Roa-Luna, M., Nabifar, A., Díaz-Barber, M. P., McManus, N.T., Vivaldo-Lima, E., Lona, L. M. F., y Penlidis, A., "Another Perspective on the Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMRP) of Styrene Using 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) and Dibenzoyl Peroxide (BPO)", *J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem.*, **44**, 337 (2007).

### Capítulo 4 EVALUACIÓN DE LA IMPORTANCIA DE LOS EFECTOS DE CONTROL DIFUSIONAL SOBRE LA RAPIDEZ DE POLIMERIZACIÓN Y LA EVOLUCIÓN DE PESOS MOLECULARES

Este capítulo es una traducción del artículo ya publicado:

Roa-Luna, M., Díaz-Barber, M. P., Vivaldo-Lima, E., Lona, L. M. F., McManus, N. y Penlidis, A., "Assessing the Importance of Diffusion-Controlled Effects on Polymerization Rate and Molecular Weight Development in Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene", *J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem.*, **44**, 193 (2007).

### Capítulo 5 EFECTO DE LA ADICIÓN DE PREPOLÍMERO INERTE O FUNCIONALIZADO EN EL EXTREMO CON TEMPO SOBRE LA RAPIDEZ DE POLIMERIZACIÓN Y LA EVOLUCIÓN DE PESOS MOLECULARES EN LA POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA DE ESTIRENO MEDIADA POR NITRÓXIDOS

Este capítulo es una traducción del artículo:

Roa-Luna, M., Nabifar, A., McManus, N. T., Vivaldo-Lima, E., Lona, L. M. F., Penlidis, A. "Effect of the Addition of Inert or TEMPO-Capped Prepolymer on Polymerization Rate and Molecular Weight Development in the Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene", aceptado en *Journal of Applied of Polymer Science*, en octubre de 2007.

### Capítulo 6 CONCLUSIONES

### Capítulo 7 REFERENCIAS

En cada capítulo el conteo de las referencias se manejó de manera independiente, por lo que cada capítulo tiene su propia numeración y algunas referencias están repetidas.

## 1.1 ANTECEDENTES

### 1.1.1 Polimerizaciones catiónica y aniónica “vivientes”

Uno de los métodos más efectivos para la síntesis de polímeros de precisión es la polimerización “viviente”. Kamigaito et al.<sup>4</sup> reportan que el primer ejemplo de este tipo de polimerizaciones corresponde a la polimerización aniónica de estireno con naftalenuro de sodio, propuesto en 1956 por Szwarc, quien encontró que la polimerización podía continuarse al agregar más monómero, una vez terminados los reactivos.

Actualmente las polimerizaciones llevadas a cabo aniónica o catiónicamente son muy útiles para la obtención de polímeros, especialmente en bloque, ya que se puede agregar de manera controlada dependiendo del tipo de polímero que se quiera producir.

El que el proceso de polimerización aniónica o catiónica pueda continuar una vez “terminada” la reacción, se debe a que no hay reacciones de terminación, debido a la repulsión de cargas entre el polímero en crecimiento y la especie activa. Es por ello que se puede adicionar más monómero de manera secuencial o alternar otro monómero para producir un copolímero en bloque.

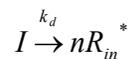
Como el sitio activo es muy lábil, la polimerización se debe llevar a cabo en condiciones de extrema pureza y en ausencia total de humedad para evitar que reaccione con las impurezas o el agua del ambiente, lo que hace que estos tipos de polimerizaciones sean muy costosas y por ende, poco atractivas para la industria.

### 1.1.2 Polimerización por radicales libres

Otro tipo de polimerización es la llamada polimerización por radicales libres, que es más flexible ya que no requiere condiciones de extrema pureza.

Generalmente, la polimerización por radicales libres consiste de cuatro tipos de reacciones elementales:<sup>5</sup>

1) Reacciones de iniciación, las cuales continuamente generan radicales durante la polimerización.

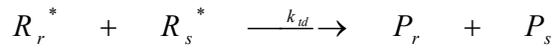


El coeficiente estequiométrico  $n$  es dos para la descomposición térmica de iniciadores, el radical libre  $R_{in}^*$  derivado del iniciador, se llama radical primario.

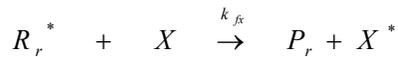
2) Reacciones de propagación, las cuales son responsables de que las cadenas del polímero crezcan por adición de monómero a un radical.



3) Reacciones de terminación bimolecular entre dos radicales, las cuales producen un consumo neto de radicales y pueden ser reacciones de desproporción o combinación



4) Reacciones de transferencia a moléculas pequeñas, las cuales causan el cese del crecimiento de radicales poliméricos y generan radicales libres de bajo peso molecular (primarios). Las reacciones de transferencia de cadena no provocan un consumo neto de radicales y si los radicales primarios generados son tan reactivos como los radicales poliméricos, estas reacciones no deben afectar la rapidez de polimerización o la rapidez del consumo de monómero, cuando las reacciones de terminación bimolecular son controladas químicamente.



X puede ser monómero, una molécula de solvente, o un agente de transferencia de cadena. Cuando X es una molécula polimérica, se forman moléculas poliméricas con ramificaciones.

En el conjunto de reacciones elementales la concentración total de radicales es del orden de  $10^{-9}$ - $10^{-5}$  mol/L para las polimerizaciones más comerciales.

Este proceso de polimerización presenta la principal desventaja de que no hay control en el crecimiento de la cadena ya que se generan radicales libres que inician nuevas cadenas que crecen y terminan produciéndose cadenas inactivas denominadas "polímero muerto". Debido a este fenómeno se producen materiales con una gran variación en el tamaño de las cadenas por lo que nos da materiales con un alto valor en la polidispersidad.

La polidispersidad está definida como la relación entre el peso molecular promedio en peso,  $M_{w}$ , y el peso molecular promedio en número,  $M_n$ .

$M_n$  está definido como

$$M_n = \sum N_i \cdot M_i / \sum N_i$$

Donde  $N_i$  es el número de cadenas con peso molecular  $M_i$ .  $M_n$  es sensible a las cadenas de bajo peso molecular.

$M_w$  está definido como:

$$M_w = \sum N_i \cdot (M_i)^2 / \sum N_i \cdot M_i$$

Es más sensible a las cadenas de mayor peso molecular, ya que su valor por definición está elevado a la segunda potencia.

Entonces  $M_n$  y  $M_w$  son generados como dos números diferentes por lo que si la relación  $M_w/M_n$  da un número muy diferente a la unidad, quiere decir que se trata de un material muy disperso. La polidispersidad cercana a la unidad es una característica muy importante en los polímeros ya que les confiere propiedades mecánicas muy buenas.

### **1.1.3 Polimerización radicalica controlada, CRP**

Hay varias aproximaciones para controlar la polimerización por radicales libres, en las cuales se tratan de reducir al mínimo las reacciones de terminación y de transferencia durante el curso de la polimerización, y asegurando una iniciación cuantitativa.<sup>6,7</sup> En estas aproximaciones se establece un equilibrio dinámico entre radicales libres en crecimiento y varios tipos de especies “durmientes”, que son los radicales desactivados momentánea y reversiblemente mediante la reacción de éstos con ciertos compuestos llamados controladores. Estas polimerizaciones son denominadas como “polimerización radicalica controlada”, “controlled radical polymerization” (CRP) o “controlled/living radical polymerization”, lo cual es más adecuado que polimerización radicalica “viviente” (“living radical polymerizations”, LRP), debido a la presencia de reacciones de terminación que son inevitables.<sup>7</sup>

Debido a que las reacciones de terminación y transferencia están reducidas, el polímero puede seguir creciendo al agregar más monómero.

Una propiedad importante en CRP es que el peso molecular promedio en número,  $M_n$  se incrementa linealmente con respecto a la conversión.

Los estudios de síntesis de macromoléculas bien definidas por CRP, han crecido explosivamente durante los últimos años debido a su importancia académica y comercial.<sup>8</sup>

Quizá la diferencia más importante entre la polimerización por radicales libres convencional y CRP es el tiempo de vida promedio de una cadena. En sistemas convencionales, la cadena nace, crece y muere en

aproximadamente un segundo. Durante este tiempo no es posible llevar a cabo ninguna manipulación sintética, tal como extensión de cadena, funcionalización de extremos, variación del monómero alimentado, etc. Por otro lado, bajo condiciones de CRP las cadenas crecen durante varias horas, permitiendo una ingeniería macromolecular precisa.<sup>7,9</sup>

Además, CRP es menos sensible a condiciones experimentales (pureza, temperatura de reacción, humedad) que las polimerizaciones aniónicas y catiónicas vivientes y ha sido exitosamente aplicada a la síntesis de polímeros con una distribución de peso molecular estrecha, copolímeros en bloque, estrella e injertados.<sup>10,11</sup>

El proceso de intercambio (activación/desactivación de radicales) es la parte esencial de los métodos CRP y difieren dependiendo de la estructura de las especies durmientes y activadas, la presencia del catalizador, la química particular y el mecanismo de intercambio. En general, hay tres métodos que parecen ser los más eficientes y pueden ser aplicados exitosamente en un gran número de monómeros;<sup>7,9</sup> éstos son:

a) Polimerización por radicales libres estables, “stable free radical polymerization” (SFRP) mejor representada por la polimerización radicalica mediada con nitroxidos, “nitroxide mediated radical polymerization” (NMP o NMRP o NM-CRP),

b) Polimerización radicalica por transferencia de átomo, “metal catalyzed atom transfer radical polymerization” (ATRP),

c) Polimerización radicalica por transferencia de adición-fragmentación reversible, “reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization” (RAFT).

## **1.2 ORIGINALIDAD**

El número de publicaciones y patentes en CRP ha ido creciendo en los últimos años, sin embargo, la mayoría de los trabajos reportados en la literatura están enfocados a aspectos químicos de síntesis de polímeros y controladores. Existen muchos estudios experimentales reportados en la literatura. Aunque algunos son sistemáticos, la gran mayoría no abarcan todo el intervalo de conversión, alcanzando como máximo entre el 80 – 90%.

La explotación industrial de los procesos de CRP todavía se encuentran en un estado temprano de desarrollo y aún existen grandes retos por superar. Uno de ellos es mejorar la eficiencia del controlador, ya que una molécula solo controla a pocas cadenas de propagación. Otro reto es alcanzar mayores conversiones, ya que los residuos monoméricos, aunque sea en porcentaje pequeño, son difíciles de tolerar en prácticas industriales. Esto implica un alto costo en separación y reciclado. Cuando las

polimerizaciones alcanzan altas conversiones del monómero, pierden el carácter viviente y experimentan un control de peso molecular pobre, debido a la alta viscosidad del sistema de polimerización, causada por la alta concentración del polímero así como un incremento del peso molecular.

Hay constantes cinéticas reportadas para algunos sistemas de reacción pero su confiabilidad no ha sido evaluada. Es necesario evaluar mecanismos de reacción, contar con valores cinéticos más confiables y explicar y fundamentar las desviaciones observadas a altas conversiones.

Este trabajo está orientado a evaluar la confiabilidad de las técnicas de polimerización más comunes para CRP (polimerización en ampollitas, viales y en matraces), estudiar la polimerización NMRP con 2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiperidina (TEMPO) y peróxido de benzoílo (BPO) en todo el intervalo de reacción a diferentes temperaturas y niveles de la relación TEMPO/BPO, y evaluar teórica y experimentalmente, la importancia de los efectos difusionales en las reacciones en que participan macromoléculas (propagación, terminación, activación, desactivación y transferencia de cadena) en la pérdida del control. Todos estos aspectos no han sido abordados en forma crítica y sistemática en la literatura. Además se aportará una base de datos experimentales amplia y confiable que permita realizar estudios futuros de estimación de parámetros y validación de modelos matemáticos.

### **1.3 OBJETIVOS**

#### **Objetivo global**

Realizar un estudio sistemático de carácter teórico-experimental sobre cinética y distribución de pesos moleculares en la homopolimerización radicalica "viviente" / controlada de estireno con 2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiperidina (TEMPO) y peróxido de benzofl (BPO), abarcando el intervalo máximo de conversión.

#### **Objetivos particulares**

- 1) Evaluar la confiabilidad de las técnicas de polimerización más comunes para estudios cinéticos de CRP (polimerización en viales, ampollas y recipientes de mayor volumen).
- 2) Realizar estudios experimentales en todo el intervalo de conversión, con énfasis en altas conversiones para evaluar los fenómenos que hacen que se pierda el carácter viviente (efectos difusionales).
- 3) Hacer estudios de simulación usando el simulador comercial Predici® o programas de simulación desarrollados en el grupo de ingeniería en reacciones de polimerización de la FQ-UNAM, para guiar los estudios experimentales.
- 4) Diseñar y realizar experimentos que permitan estudiar desde el inicio de la reacción la importancia de los efectos de control difusional (obtener altas viscosidades desde etapas tempranas de reacción)

### **1.4 HIPÓTESIS**

1. La desviación del carácter viviente a altas conversiones se debe a efectos difusionales en las reacciones de propagación, terminación y de activación /desactivación de radicales poliméricos
2. Se puede controlar el carácter viviente de la reacción de polimerización manipulando condiciones de reacción (concentraciones iniciales de los reactivos y temperatura), que controlan el equilibrio entre las reacciones reversibles.

La manera en que se tiene contemplado cumplir con los objetivos planteados es a través del plan de trabajo que se presenta en forma esquemática en la Figura 1.1.

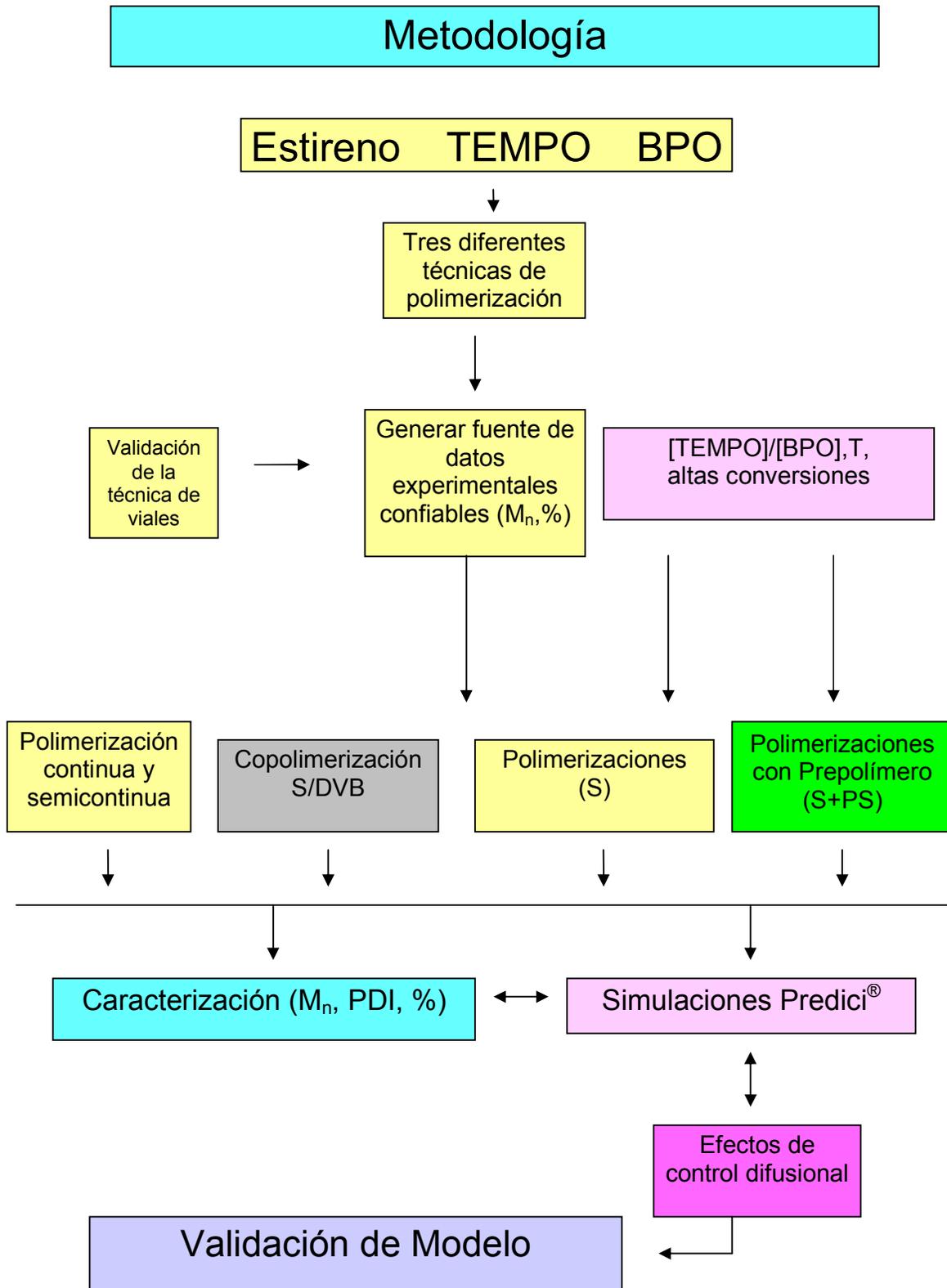


Fig. 1.1 Metodología de trabajo.

## CAPÍTULO 2

### REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La polimerización radicalica controlada (controlled radical polymerization, CRP) se ha desarrollado en los últimos 20 años. Hawker et al.<sup>1</sup> mencionan que el primer intento para usar iniciadores que controlaran la polimerización por radicales de estireno y metacrilato de metilo fue reportado por Werrington y Tobolsky en 1955. Sin embargo, los ditiocarbamatos que emplearon condujeron a constantes de transferencia altas, lo cual provocaba que la polimerización se retardara. Hawker et al.<sup>1</sup> reportan que Otsu, en 1982 introdujo el uso de “iniferters” (*initiator-transfer agent-terminator*), lo cual viene a ser el primer intento por desarrollar una técnica verdadera de polimerización radicalica “viviente” (LFRP living free radical polymerization).

Como se observa en la Figura 2.1, pueden utilizarse compuestos ditiocarbamato, 1, que actúan como iniciadores fotoquímicos en los cuales puede romperse el enlace C-S y dar un radical alquilo de propagación, 2, y un mediador, el radical ditiocarbamato, 3. El radical de propagación, 2, puede adicionar monómero y después recombinarse con el mediador, 3, para dar una especie durmiente, 4.

Esta técnica provee características rudimentarias de sistemas vivientes típicos, tales como un incremento lineal del peso molecular con la conversión. Sin embargo, no se pueden obtener otras características de un verdadero sistema viviente como el control del peso molecular y bajas polidispersidades debido a que el radical tio, 3, también puede sufrir adición de monómero a la doble ligadura iniciando una nueva cadena perdiéndose el control del proceso.

Este trabajo pionero de iniferter proveyó las bases para el desarrollo de la polimerización radicalica controlada. Actualmente se tienen varios tipos de polimerización radicalica controlada (“controlled radical polymerization”, CRP). Los más importantes son: a) polimerización por radicales libres estables, (“stable free radical polymerization”, SFRP), representada principalmente por polimerización mediada por nitroxidos, NMRP (nitroxide mediated radical polymerization); b) polimerización radicalica por transferencia de átomo, ATRP (“metal catalyzed atom transfer radical polymerization”); y c) polimerización radicalica por transferencia reversible de adición-fragmentación, RAFT (“reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization”).

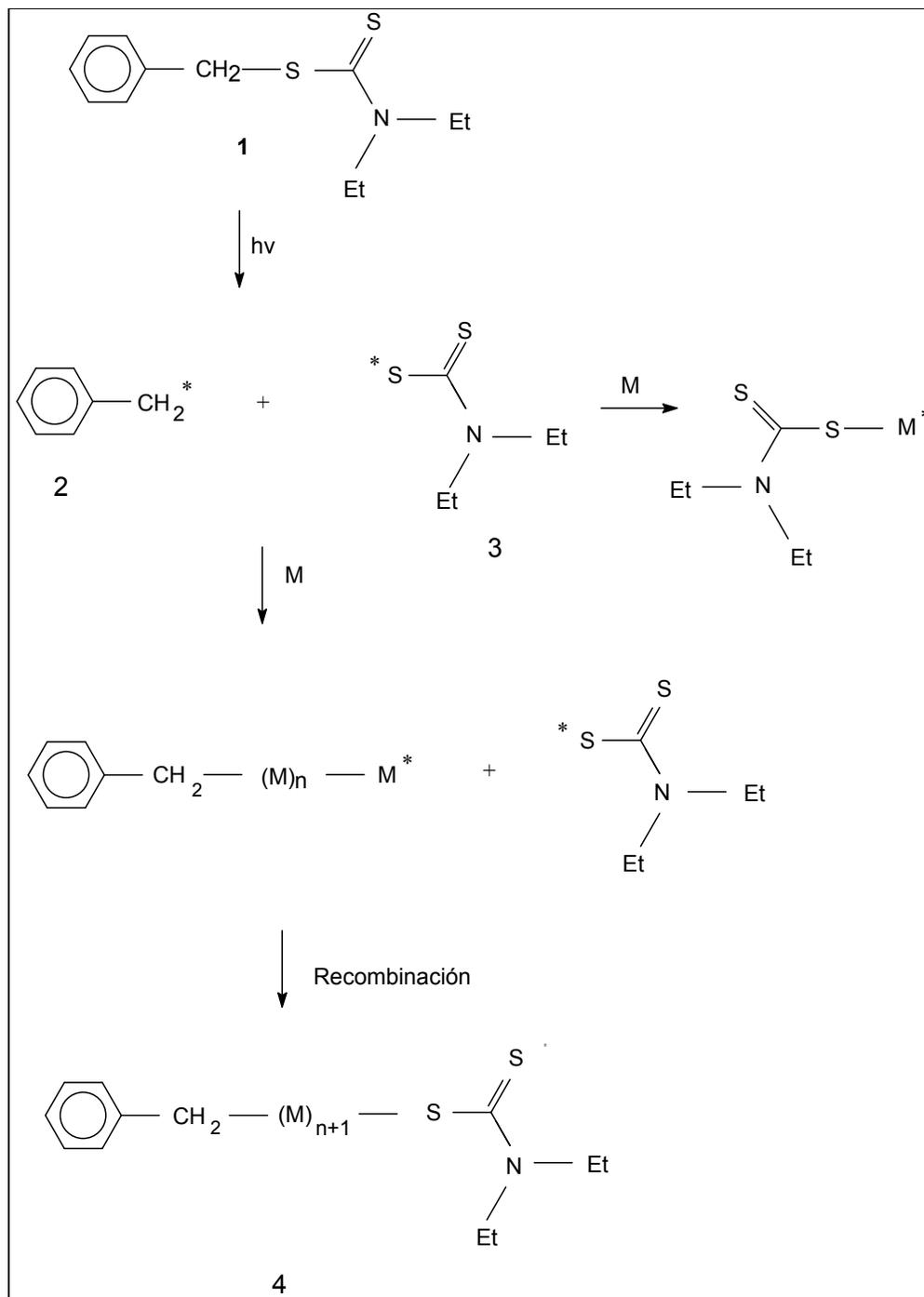
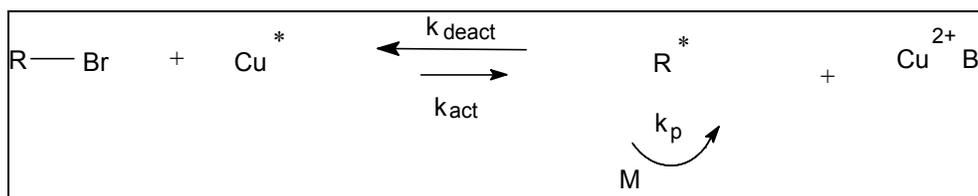


Fig. 2.1 Proceso de "iniferter" introducido por Otsu en 1982.

## 2.1 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA POR TRANSFERENCIA DE ÁTOMO, “METAL CATALYZED ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION” (ATRP)

La polimerización radicalica por transferencia de átomo, (metal catalyzed atom transfer radical polymerization, ATRP, es uno de los métodos más eficientes de control en la polimerización por radicales libres. ATRP está basado en la formación reversible de radicales provenientes de halogenuros de alquilo en presencia de complejos de metales de transición. Simal et al.<sup>2</sup> mencionan que Sawamoto y Matyjaszewski, fueron los primeros en reportar en 1995 sobre ATRP. Ellos usaron sistemas de catalizadores basados en rutenio y cobre, respectivamente. Los sistemas basados en cobre usualmente contienen ligandos nitrogenados (dipiridina, aminas multidentadas, y bases Schiff) mientras que para los sistemas basados en rutenio usan como ligantes las trifenilfosfinas ( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ) y requieren la adición de un ácido de Lewis como por ejemplo  $\text{MeAl}(\text{o},\text{o}'\text{-di-tert-butilfenóxido})_2$  para comenzar a activarse.

La cinética de ATRP se basa en la activación y desactivación reversible de la especie durmiente, el halogenuro de alquilo, en el cual, el átomo de halógeno se transfiere del halogenuro de alquilo al complejo del metal de transición. Entonces, la especie durmiente se activa como un radical libre, el cual puede propagarse en presencia de monómero, como puede apreciarse en la Figura 2.2.



**Fig. 2.2** Proceso de activación/desactivación en ATRP.

Posteriormente el átomo de halógeno se separa del complejo metálico y regresa a la cadena activa formando de nuevo la especie durmiente.

ATRP permite la polimerización controlada de estireno y monómeros tipo acrilato con pesos moleculares predeterminados y con una distribución estrecha y la síntesis de copolímeros en bloque

Sin embargo, al lado de estas importantes ventajas, hay serias desventajas. Los polímeros contienen cantidades relativamente altas de iones metálicos, con frecuencia se obtienen polímeros coloridos, es necesario adicionar materiales sólidos y se tienen que agregar disolventes.

**2.2 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA POR TRANSFERENCIA DE ADICIÓN-FRAGMENTACIÓN REVERSIBLE, “REVERSIBLE ADDITION-FRAGMENTATION CHAIN TRANSFER POLYMERIZATION” (RAFT)**

La polimerización radicalica por transferencia de adición fragmentación reversible, (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, RAFT) consiste simplemente en agregar un compuesto ditiocarbonilo a una polimerización convencional de radicales libres.

Rizzardo y Moad llevaron a cabo este proceso de polimerización radicalica viviente que resultó ser efectivo y versátil. Se cree que el mecanismo del proceso RAFT involucra una serie de pasos reversibles de adición-fragmentación como se indica en la Figura 2.3.<sup>3</sup>

La adición de un radical en propagación,  $P_n^*$ , al compuesto ditiocarbonilo, 1, da un radical aducto, 2, el cual se fragmenta a un compuesto ditiocarbonilo polimérico, 3, y un nuevo radical  $R^*$ . El radical  $R^*$  entonces reinicia la polimerización para dar un nuevo radical en propagación,  $P_m^*$ . Los pasos subsiguientes de adición-fragmentación establecen un equilibrio entre los radicales en propagación  $P_n^*$  y  $P_m^*$  y los compuestos ditiocarbonilo poliméricos durmientes 3 y 4, por medio del radical intermediario 5. Este equilibrio de las cadenas en crecimiento da una distribución muy estrecha de pesos moleculares.

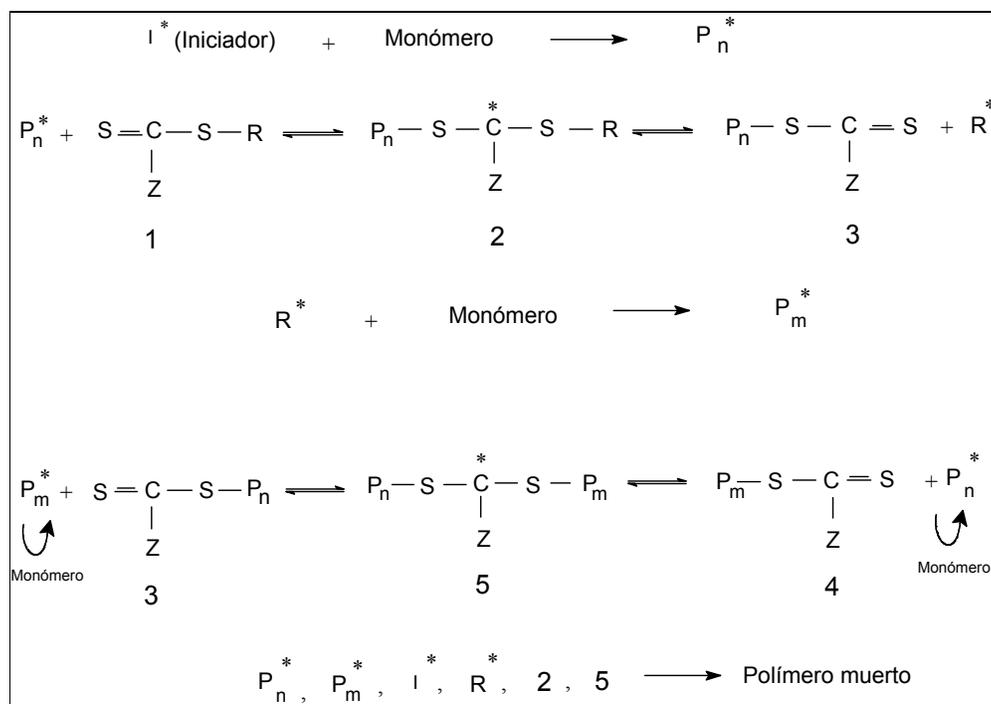


Fig. 2.3 Mecanismo de polimerización RAFT.

Durante toda la polimerización y hasta el final la inmensa mayoría de las cadenas poliméricas están enlazadas en un extremo por el grupo ditiocarbonilo (cadenas durmientes). El proceso global se esquematiza en la Figura 2.4.

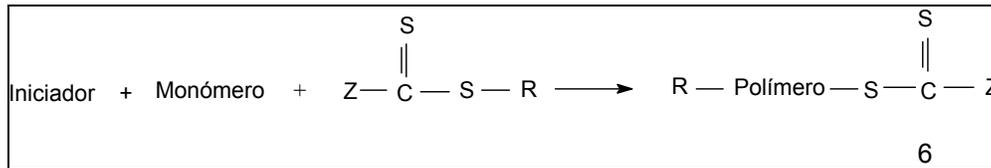


Fig. 2.4 Proceso global para polimerización RAFT.

### 2.3 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES ESTABLES (SFRP), POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA MEDIADA CON NITRÓXIDOS, (NMRP)

Una de las aproximaciones a CRP estudiada más ampliamente en la literatura involucra el uso de radicales libres estables de nitróxido, tales como el 2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiperidina (TEMPO).<sup>1</sup>

Uno de los primeros trabajos publicados en NMRP fue el de Solomon et al.<sup>4</sup> Veregin et al.<sup>5</sup> fueron los primeros en reportar la preparación de poliestireno con baja polidispersidad (PDI=1.26) llevando a cabo la polimerización por radicales libres en masa iniciada por un iniciador convencional como peróxido de benzoílo, BPO, en presencia de TEMPO, a 125° C.

El éxito de este método se basa en que los radicales nitróxido reaccionan con radicales carbono pero no reaccionan con otros radicales centrados en el oxígeno, ni inician cadenas de polímero adicionales. El proceso involucra un equilibrio entre cadenas de polímero durmientes (con un grupo nitróxido terminal) y radicales poliméricos, como puede observarse en la Figura 2.5. Los radicales poliméricos o polímero vivo son capaces de extender la cadena vía adición de monómero de estireno.<sup>6</sup>

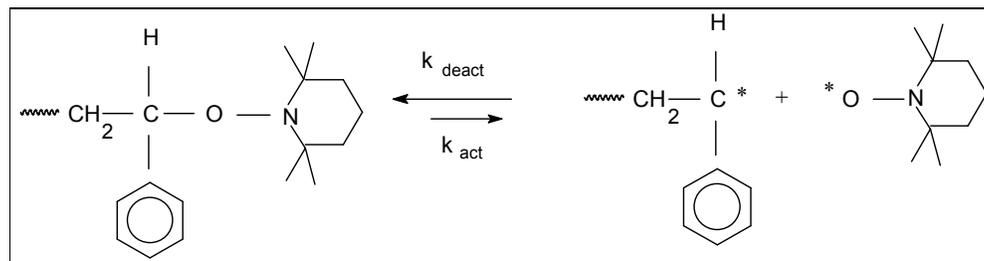


Fig. 2.5 Equilibrio entre cadenas de polímero durmientes y radicales poliméricos.

El papel de los nitróxidos en estos sistemas es mediar la reactividad de una cadena polimérica en crecimiento para formar una cadena alcoxiamina térmicamente inestable. La disociación de la cadena alcoxiamina bajo las condiciones de polimerización regenera la cadena radical, la cual puede entonces agregar más unidades de monómero antes de ser desactivada nuevamente por el nitróxido. Esta reacción de desactivación, térmicamente reversible reduce dramáticamente la concentración de cadenas radicales en la mezcla de polimerización. Además, conduce a un grado significativo de carácter "viviente", permitiendo un control preciso sobre el peso molecular y la arquitectura macromolecular para una variedad de sistemas monómero/comonómero con valores de polidispersidades típicamente abajo del valor límite teórico de 1.5 para procesos de radicales libres convencionales.<sup>7</sup>

Los sistemas de iniciación pueden ser divididos en dos clases: i) proceso bimolecular, en el cual un iniciador tradicional como el peróxido de benzoílo (BPO) se usa junto con un nitróxido estable, y ii) proceso unimolecular, donde una alcoxiamina preformada contiene un grupo latente de iniciación y un nitróxido en una relación estequiométrica 1:1.<sup>1,7</sup>

### **2.3.1 Proceso NMRP bimolecular**

Se tienen registradas en la literatura numerosas investigaciones en donde se han estudiado los procesos de CRP. En la presente investigación nos hemos enfocado a revisar especialmente los procesos SFRP y especialmente los procesos que involucran la polimerización de estireno con TEMPO, ya que este controlador se encuentra disponible comercialmente.

El primer trabajo reportado sobre NMRP fue el de Moad y colaboradores en 1982, en donde analizan el papel que juegan los nitróxidos en reacciones de polimerización de estireno con radicales benzoíloxi y mencionan que con una adecuada concentración de nitróxido se inhibe el paso de propagación de la polimerización vinílica, ya que los nitróxidos se combinan con los radicales alquilo.<sup>8</sup>

Posteriormente Solomon y colaboradores en 1986 patentaron un proceso mejorado para polimerización por radicales libres, en el que es posible tener un control en los pasos de crecimiento de la polimerización, para producir homopolímeros con longitud de cadena relativamente corta y copolímeros en bloques e injertados.<sup>4</sup>

Georges y su grupo en 1993 reportaron la síntesis de poliestireno con una polidispersidad comparable a la obtenida por un proceso de polimerización aniónica y abajo del límite teórico de polidispersidad de 1.5 para un proceso de polimerización por radicales libres convencional. El nuevo proceso consistió en calentar una mezcla de estireno con peróxido de benzoílo (BPO), y 2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiperidina (TEMPO) bajo una atmósfera de argón a 95° C por 3.5 horas, seguido por un calentamiento a 123° C por 69 horas, produciendo un poliestireno con una polidispersidad de 1.26, alcanzando una conversión del 90%.<sup>9</sup>

Veregin et al. estudiaron la reacción del TEMPO y el iniciador BPO en tolueno sin monómero. Propusieron un mecanismo de reacción y utilizaron el programa de cómputo HAVCHM (programa similar al QCPE GEAR iterator). Este programa calcula el tiempo de reacción calculando los efectos de cambios diferenciales de reactivos y productos con pequeños incrementos de tiempo. También polimerizaron estireno en presencia de TEMPO y BPO y concluyeron que en la práctica se debe usar un exceso de TEMPO en comparación con el BPO, en una relación molar de 1.3. De esta manera hay suficiente TEMPO a lo largo de la polimerización para atrapar las cadenas en crecimiento.<sup>5</sup>

Li y sus colaboradores sintetizaron el 2,2,6,6-tetrametil-1-(1-feniletóxi)-piperidina (TMPEP) que se produce de la reacción entre estireno y TEMPO, estudiaron su descomposición térmica y su uso como un iniciador en la polimerización de estireno en condiciones neutras y ácidas, concluyeron que bajo condiciones ácidas, al incrementar la concentración de TMPEP se incrementa la rapidez de polimerización y bajo condiciones neutras la rapidez de polimerización decrece ligeramente.<sup>10</sup>

Veregin et al.<sup>11</sup> estudiaron el papel que juega la concentración inicial del nitróxido en la polimerización en masa de estireno, encontraron que al incrementar la concentración inicial del TEMPO decrece la rapidez de polimerización dramáticamente, concluyeron que la polimerización mediada por TEMPO es una polimerización viviente que está basada en la terminación reversible y definieron un nuevo concepto, la eficiencia de germinación, la cual describe la producción de cadenas vivientes en términos de un agente de terminación reversible definiéndola como el número de cadenas de polímero viviente dividido por el número inicial de moléculas de TEMPO.

Greszta y Matyjaszewski estudiaron la cinética de estireno iniciada por el aducto 1-feniletíl-TEMPO en presencia de cantidades variables del iniciador peróxido de dicumilo (DCP). Encontraron que la rapidez de polimerización aumenta con los incrementos de la cantidad de DCP agregada.<sup>12</sup>

Devenport y colaboradores llevaron a cabo la polimerización de estireno y derivados estirénicos en ausencia de iniciadores, es decir, en un sistema unimolecular con la alcoxiamina preformada, obteniendo polímeros con polidispersidades dentro de un intervalo de 1.2-1.3 aproximadamente. En su estudio variaron la relación molar de monómero/TEMPO.<sup>7</sup>

Técnicas espectroscópicas como la de infrarrojo medio han sido usadas para obtener información cinética de SFRP *in situ*.<sup>6</sup>

He y colaboradores estudiaron el efecto de las reacciones de transferencia de hidrógeno en las cadenas durmientes que pueden descomponerse para dar una hidroxiamina y un polímero muerto con cadena insaturada o bien la oxidación de una hidroxiamina por un radical en crecimiento para dar un polímero muerto. Concluyeron que la reacción de transferencia de hidrógeno no sólo reduce la rapidez de polimerización, si no que también amplía la distribución de pesos moleculares.<sup>13</sup>

Todos estos estudios han estado enfocados a tratar de elucidar el mecanismo de reacción, estudiar la cinética y averiguar las reacciones laterales. Sin embargo, los resultados experimentales no alcanzan altas conversiones. Por otro lado, se han hecho numerosos estudios encaminados a obtener modelos cinéticos. Algunos de éstos se mencionan a continuación.

Greszta y Matyjaszewski<sup>6</sup> propusieron un mecanismo de reacción de polimerización de estireno iniciada con azobisisobutironitrilo (AIBN) y BPO en presencia de TEMPO, y analizaron el efecto de varias reacciones, como la iniciación, terminación, transferencia, descomposición de alcoxiamina. Usaron el programa de simulación Predici<sup>®</sup> para estudiar la polimerización de estireno mediada con TEMPO y su objetivo fue determinar el orden de la magnitud de las constantes cinéticas y el efecto de varias reacciones sobre la rapidez de polimerización, pesos moleculares y polidispersidades. Observaron que el desprestigiar algunas de las reacciones conduce a interpretaciones erróneas y mecanismos incorrectos. Compararon contra datos experimentales, sin embargo éstos no rebasaban el 80% de conversión.

Fukuda y colaboradores propusieron un esquema cinético simple, en el cual se asume la existencia de un estado estacionario con respecto a las concentraciones de radicales poliméricos y nitroxilo. Bajo estas premisas encontraron que la rapidez de polimerización,  $R_p$ , es independiente de la concentración del aducto y estimaron el valor de la constante de equilibrio,  $K$ , para la reacción reversible PS-TEMPO.<sup>14</sup>

Zhu desarrolló un modelo cinético para SFRP usando el método de momentos. Su modelo predice conversión, peso molecular, y polidispersidad y utilizó el modelo para investigar los efectos de varios parámetros como las constantes de equilibrio, concentración del radical estable y rapidez de iniciación térmica. No obstante, sólo analiza los efectos y no compara contra datos experimentales y asume que todas las constantes cinéticas permanecen sin cambio durante el curso de la polimerización, aunque acepta que en realidad algunas constantes pueden disminuir en muchos órdenes de magnitud cuando se tienen altas conversiones del monómero causadas por la alta viscosidad y los “enredos” de las cadenas.<sup>15</sup>

Butté et al.<sup>16</sup> presentaron un modelo matemático para la polimerización de estireno por LFRP (living free-radical polymerization) mediada por nitróxido y por ATRP y lo validaron con datos experimentales, tanto de literatura como propios.

Fukuda, et al.<sup>17</sup> presentaron mecanismos y cinéticas de dos variantes de LRP (mediada por nitróxido y ATRP) enfocados a dos cuestiones principales: la rapidez de polimerización,  $R_p$ , y la determinación del valor de la constante de activación  $k_{act}$  de PS-TEMPO por medio del método directo de GPC (cromatografía de permeación en gel) encontrando un valor de  $3.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Lacroix-Desmazes et al.<sup>18</sup> estudiaron la cinética de CRP de N-tert-butil-N-(1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropilo)-N oxilo (DEPN) e hicieron una simulación numérica en el paquete de simulación Predici<sup>®</sup>.

Bonilla et al.<sup>19</sup> propusieron un mecanismo cinético detallado para NMP de estireno y el correspondiente modelo matemático basado en el método de momentos, siendo el resultado un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias. Se compara el modelo contra datos experimentales usando los nitróxidos CGXPR299 y CGXPR298, prototipos de Ciba.

Kruse y colaboradores desarrollaron un modelo cinético para la polimerización de estireno, tomando en cuenta once reacciones fundamentales que gobiernan en la NM-CRP. Consideraron, además, nueve reacciones laterales y usaron el método de momentos.<sup>20</sup>

## **2.4 EFECTOS DE CONTROL DIFUSIONAL**

Los modelos cinéticos mencionados anteriormente no contemplan los efectos de reactividad controlada por difusión. Es importante mencionar que junto a la cinética química convencional, los fenómenos físicos relacionados a la difusión de varias especies químicas reactivas juegan un papel importante en las polimerizaciones de radicales libres. Las reacciones que están influenciadas por fenómenos de difusión incluyen la terminación bimolecular entre macroradicales “vivos”, el crecimiento de cadenas “vivas” de polímero (propagación) e incluso las reacciones de iniciación química.<sup>21</sup>

Las reacciones de terminación, propagación e iniciación controladas por difusión están relacionadas a los fenómenos bien conocidos de efecto gel, efecto vítreo y efecto “jaula”, respectivamente. El efecto gel o efecto Norrish-Trommsdorff ha sido atribuido al decremento de la constante cinética de terminación, causada por el decremento de la movilidad de las cadenas de polímero. Este fenómeno afecta fuertemente a las propiedades finales del polímero debido a que provoca que se amplíe la distribución de pesos moleculares.<sup>21</sup>

El efecto vítreo está relacionado al decremento de la constante cinética de propagación, causada por el decremento de la movilidad de las moléculas de monómero. Una consecuencia de este fenómeno es el “congelamiento” de la mezcla de reacción a conversiones menores al 100%.<sup>21</sup>

La iniciación química involucra la descomposición de las moléculas del iniciador para formar radicales primarios activos capaces de iniciar nuevas cadenas de polímero. Sin embargo, debido a la gran cercanía de los radicales generados, no todos ellos pueden escapar de sus “jaulas” para reaccionar con moléculas de monómero, por lo que algunos radicales primarios terminarán reaccionando entre ellos o reaccionarán con las moléculas vecinas más cercanas antes de difundirse fuera de sus “jaulas”. Así, la difusión de radicales primarios puede estar influenciada por propiedades de transporte del medio de reacción.<sup>21</sup>

En los últimos 30 años se han desarrollado modelos matemáticos, que permiten describir en forma cuantitativa el fenómeno de control difusional en la polimerización radicalica convencional.<sup>22-27</sup>

En general, en los modelos propuestos de polimerización radicalica convencional con control por difusión, las constantes cinéticas de las reacciones de propagación y terminación, así como la eficiencia del iniciador son expresadas en términos cinéticos y de difusión, este último tiene que ver con el coeficiente de difusión de las especies correspondientes (polímero, monómero y radicales primarios). Todos los parámetros que aparecen en la parte de difusión de las constantes cinéticas tienen un claro significado físico y pueden ser evaluados en términos de propiedades físicas y de transporte. El cálculo de los coeficientes de difusión está generalmente basado en la teoría del volumen libre generalizada de Vrentas y Duda.<sup>28</sup>

Sin embargo las publicaciones sobre modelos de reacciones poliméricas controladas por difusión en CRP son muy limitadas.

Yu et al.<sup>29</sup> reportaron una investigación experimental en donde utilizaron espectrometría de resonancia de electrón-spin (EPR) en ATRP de poli(etilenglicol)dimetacrilato, PEGDMA iniciada por metil- $\alpha$ -bromofenilacetato y mediada por bromuro de cobre ( $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$ )/1,1,4,7,10,10-hexametiltriethilene-tetramina y también en una polimerización radicalica convencional. Abajo del 40% de conversión en el proceso ATRP, la polimerización procede de una manera viviente con una concentración baja de radicales. Sin embargo, a medida que la reacción continúa, la movilidad del complejo-catalizador/ligando va siendo restringida por el incremento de la resistencia a la difusión, lo que resulta en un incremento en la concentración de  $\text{Cu}(\text{II})$  y de radicales, e interrumpe el equilibrio entre radicales en crecimiento y especies durmientes. Ello provoca la transición del mecanismo de reacción a un proceso de polimerización radicalica convencional.

Delgadillo-Velázquez et al.<sup>30</sup> desarrollaron un modelo para ATRP incorporando los efectos de reacciones controladas por difusión. El modelo indica que el control difusional en las reacciones de propagación reduce el comportamiento viviente del sistema mientras que en las reacciones de terminación lo promueve. Si los parámetros de control difusional para las reacciones de activación y de desactivación son los mismos, se encontró que el carácter viviente del sistema aumenta, pero si son diferentes, éste se reduce. Resultados experimentales en la literatura en homopolimerizaciones de estireno, metacrilato de metilo y acrilato de metilo en ATRP permitieron validar parcialmente su modelo cinético.

Wan y Zhu<sup>31</sup> investigaron los efectos de control difusional en reacciones de polimerización RAFT, particularmente la reacción de desactivación de radicales. Desarrollaron un modelo basado en reacciones elementales y utilizaron el método de momentos. Mencionan que cuando la polimerización procede a altas conversiones de monómero, la viscosidad del sistema aumenta y los reactivos experimentan limitaciones de difusión, particularmente en las reacciones bimoleculares rápidas, tales como las de adición de radical y las de terminación. Aclararon que para otras reacciones, como la descomposición del iniciador, propagación y fragmentación, puede haber también control difusional; no obstante, debido a que las constantes cinéticas son de varios órdenes de magnitud más baja que las de adición de radical y terminación, su control difusional comienza más tarde. Además, la descomposición del iniciador y la

propagación del monómero involucran moléculas más pequeñas que tienen coeficientes de difusión más grandes. Los efectos de control por difusión de estas reacciones son ligeros y no las incluyen en su modelo. El objetivo de su trabajo fue investigar los efectos de control por difusión de la reactividad en el proceso RAFT y no intentaron predecir ningún sistema de polimerización específico.

### CAPÍTULO 3

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Inicialmente nuestra atención se concentró en el primer sistema experimental reportado por el grupo de Georges<sup>1</sup> conocido como proceso NMRP bimolecular, usando 2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiperidina (TEMPO) como controlador y peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador, para llevar a cabo la polimerización en masa de estireno.

El objetivo primario fue generar una base de datos experimentales confiable para poder validar modelos matemáticos de NMRP de estireno, los cuales resultan de gran utilidad para el mejor entendimiento de este proceso y para proveer herramientas para estudios futuros de optimización del proceso NMRP.

Los experimentos fueron diseñados para cubrir el intervalo máximo de conversión a dos diferentes temperaturas y diferentes relaciones molares de controlador e iniciador.

Para que la base de datos fuera confiable, era necesario asegurarse de que la técnica experimental de polimerización proporcionara resultados confiables y repetibles.

Con el fin de comparar el desempeño de las técnicas experimentales de polimerización que son usuales en estudios similares a este, se llevó a cabo una polimerización de referencia, utilizando tres métodos diferentes. En dicho estudio participaron dos estudiantes de posgrado de la Universidad de Waterloo (ET y AN), una estudiante de la Universidad de Campinas de Brasil (JBX), una estudiante de licenciatura de la UNAM (MPDBT) y la que suscribe (MRL) de la UNAM. Las tres primeras llevaron a cabo sus experimentos en el Instituto de Investigaciones en Polímeros (IPR) de la Universidad de Waterloo (UW), MPDBT en la Facultad de Química (FQ) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), y MRL en la Facultad de Química (FQ), en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), el Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), y en el IPR. Todas nosotras bajo la dirección de los Drs. Neil T. McManus, Alexander Penlidis, Eduardo Vivaldo Lima y Liliana M. F. Lona, quienes trabajaban conjuntamente en el proyecto internacional *Development and Validation of Mathematical Models for Controlled Free-Radical Copolymerization Process*, que en el caso de México era financiado por CONACYT

El trabajo experimental se desarrolló en cuatro etapas. La primera etapa consistió en aprender las tres técnicas de polimerización más usadas (polimerización en Schlenk, viales y ampolletas), en la cual se llevaron a cabo los primeros 4 juegos de experimentos (corridas 1, 2, 3 y 4) en el Instituto de Investigaciones en Materiales, (IIM), en la Facultad de Química, (FQ), y en el Instituto de Ciencias Nucleares, (ICN) y fueron comparados con los resultados obtenidos por ET en el Instituto de Investigaciones en Polímeros (IPR) de la Universidad de Waterloo (UW) (corrida 5).

La segunda etapa consistió en los experimentos realizados por la suscrita en la UW. En esta etapa se llevaron a cabo las corridas 6 y 7, y las primeras polimerizaciones con prepolímero.

La tercera etapa se dio al regreso de la estancia de la suscrita en la UW y consistió en repetir los experimentos iniciales, haciendo una mejor purificación del BPO, corregir errores y hacer mejoras en la técnica de viales y ampollas (corridas 8 y 9). Las corridas 10 - 15 fueron polimerizaciones realizadas por AN y JBX en ampollas, en la UW.

La cuarta etapa consistió en hacer una repetición de la polimerización a 130° C y el resto de las polimerizaciones con prepolímero, de las que se hablará en el capítulo 5.

Con el fin de tener un patrón de referencia en los resultados, se utilizaron las concentraciones de BPO y de TEMPO que habían sido reportadas por el grupo de investigación de Georges.<sup>1</sup>

### **3.1 REACTIVOS Y MÉTODO DE PURIFICACIÓN**

#### **Etapa 1, Corridas 1, 2, 3 y 4**

El estireno (99% Sigma-Aldrich S4972-4L, CAS 100-42-5 inhibido con 15 ppm de 4-tert-butylcatecol), se lavó tres veces con una disolución de hidróxido de sodio, (97+% ACS reagent CAS 1310-73-2 Sigma Aldrich 221465-500G) al 2% en agua destilada en un embudo de separación. Se agregó sulfato de magnesio ( $\geq 99\%$ , CAS 7487-88-9 Sigma Aldrich 246972-500G) para eliminar el agua se dejó reposar por 12 horas dentro del refrigerador. Después se filtró para eliminar el sulfato de magnesio hidratado y posteriormente se destiló a una presión de 8.3 mm Hg.



**Fig. 3.1** Destilación de estireno a vacío en el laboratorio de la FQ-UNAM.

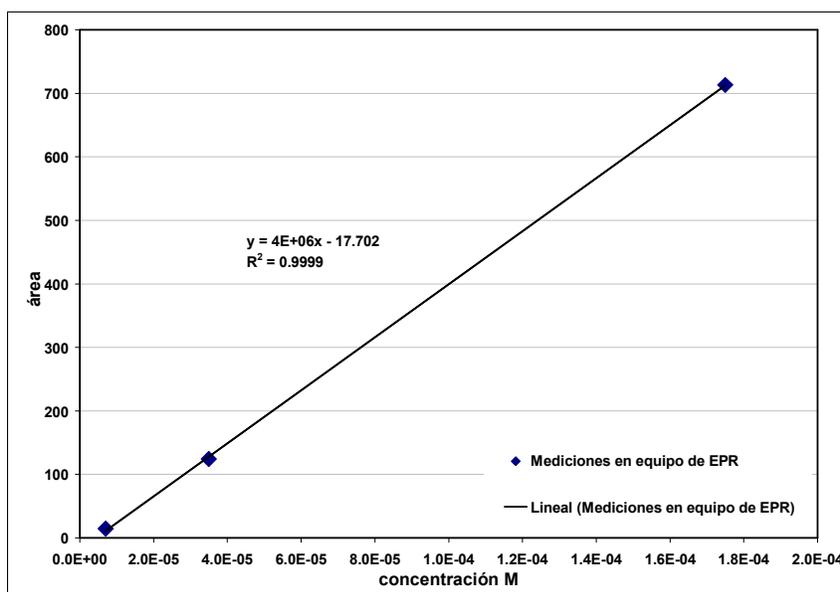
El peróxido de benzoílo, BPO (75% AKZO NOBEL PXIW75), y el radical 2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiperidina, TEMPO (99% sublimado Sigma-Aldrich 42,636-9-5G, 2564-83-2), se utilizaron sin una previa recristalización, con la correspondiente corrección en el peso, por la presencia de impurezas.

Aunque el TEMPO fue utilizado sin previa recristalización (purificación) se midió la concentración de los radicales en disoluciones de concentración conocida en un equipo de EPR de la USAI-UNAM (Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación) con un nitróxido ( $C_{14}H_{26}NO_2$  de PM 240 g/mol) muy estable que funcionó como estándar. En la Figura 3.2 se presenta la gráfica de calibración, encontrándose que la concentración de radicales de TEMPO medida por el equipo de EPR correspondió a la concentración de las disoluciones preparadas para las mediciones con una diferencia de solo 1.7 % en concentración de radicales.

Los nitróxidos, el de la curva patrón  $C_{14}H_{26}NO_2$  y el TEMPO, fueron disueltos en tolueno (CAS 108-88-3, J. T. Baker, reactivo ACS 4L 9460-03).

**Tabla 3.1** Resultados de la curva de calibración.

Disolución	Concentración de la disolución de $C_{14}H_{26}NO_2$	Área dada por equipo de EPR
1	$1.75 \cdot 10^{-4}$ M	712.84031
2	$3.5 \cdot 10^{-5}$ M dilución de la disolución 1	124.02630
3	$7 \cdot 10^{-6}$ M dilución de la disolución 2	15.02457



**Fig. 3.2** Curva de calibración del equipo de EPR.

Posteriormente se preparó una disolución con el TEMPO a analizar y dos diluciones de esta disolución.

**Tabla 3.2** Mediciones obtenidas de las disoluciones de TEMPO a medir.

Disolución	Concentración de la disolución de TEMPO	Área medida por el EPR
1	0.01026 M	Concentración fuera de intervalo
2	0.00205 M dilución de la disolución 1	Concentración fuera de intervalo
3	$4.1062^{-4}$ M dilución de la disolución 2	1653

Usando la ecuación de la recta, el área resultante es 1624.

Con el valor del área dado por el equipo y usando la ecuación dada por la calibración, la concentración de radicales sería:  $4.1767^{-4}$

Calculando el % de error:  $((4.1767^{-4} - 4.1062^{-4}) / 4.1062^{-4}) \times 100 = 1.70\%$

### **Etapa 2, Corridas 5,6 y 7**

Los reactivos utilizados en esta etapa fueron: estireno (99% Sigma-Aldrich S4972-4L), peróxido de benzoílo, BPO (97% Sigma-Aldrich 17,998-1, 94-36-0) y el radical 2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiperidina, TEMPO (99% sublimado Sigma-Aldrich 42,636-9-5G, 2564-83-2).

El estireno se lavó 3 veces con una disolución de hidróxido de sodio al 10%, se dejó reposar dentro del refrigerador por 24 horas con cloruro de calcio ( $\geq 96.0\%$  Sigma-Aldrich 10043-52-4, 383147-100G), para secarlo, y posteriormente se destiló a una presión de 2 mbar en un rotavapor. Calculando la temperatura de destilación con la ecuación de Antoine resulta ser  $3.89^{\circ}$  C. El BPO y el TEMPO fueron utilizados sin previa purificación, haciendo la corrección correspondiente en el peso por la pureza.

Otros reactivos y disolventes utilizados fueron: diclorometano 99.6% CAS 75-09-2 Sigma Aldrich D65100-2L., etanol, hidroquinona 99% Aldrich HI790-2 y acetona grado histológico 99% min (utilizada para limpiar las ampollas), todos ellos sin previa purificación.



**Fig. 3.3** Destilación de estireno en el laboratorio del IPR-UW.

### **Etapa 3, Corridas 8 y 9**

El BPO (AKZO PXIW75) fue recristalizado por 3 ocasiones seguidas en metanol para asegurar la eliminación de agua, ya que tiene un contenido de agua de 25%. El procedimiento fue: se pesó 1 g de BPO en un vaso de precipitado y se agregaron 40 mL de metanol. El BPO se disolvió al calentar el metanol directamente en una parrilla eléctrica, cuidando que la temperatura no rebasara los 50° C y posteriormente el BPO se recristalizó en un baño de hielo, desechando el metanol por decantación. Esto se llevó a cabo por dos ocasiones más para asegurar la purificación del BPO. Los cristales obtenidos se secaron en estufa de vacío a temperatura ambiente hasta peso constante (aproximadamente 3 días).

El estireno (ALDRICH 99% inhibido con 15 ppm de 4-tert-butilcatecol) se lavó con una disolución de hidróxido de sodio al 2% en agua destilada en un embudo de separación por 3 veces, se secó con sulfato de magnesio, dejándolo reposar dentro del refrigerador por 12 horas, y posteriormente se destiló a vacío a 15° C.

El TEMPO (ALDRICH 99% sublimado) fue usado sin previa recristalización.

Otros reactivos utilizados fueron tolueno (CAS 108-88-3, J. T. Baker, reactivo ACS 4L 9460-03); metanol (CAS 67-56-1, J. T. Baker 9070-03); sulfato de magnesio ( $\geq 99\%$ , CAS 7487-88-9 Sigma Aldrich 246972-500G); hidroquinona (mínimo 99% CAS 123-31-9 Sigma Aldrich H9003-100G), diclorometano (99.6% CAS 75-09-2 Sigma Aldrich D65100-2L).

Las condiciones de todas las reacciones realizadas se pueden ver resumidas en la Tabla 3-3. En la siguiente sección se describe cada una de las reacciones realizadas, nombradas como corridas, y las técnicas empleadas.

## **3.2 MÉTODOS DE POLIMERIZACIÓN**

### **Etapa 1, Corrida 1**

#### **Reacción en matraz Schlenk, MRL en UNAM**

Se prepararon 10 mL de una disolución con una concentración molar de estireno 8.7 M a 25° C, 7.8 M a 120° C, TEMPO 0.0396 M y BPO 0.036 M, en una relación  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=1.1$ .

La disolución preparada se colocó en un matraz Schlenk al que se le hizo correr una corriente de gas argón por una hora con el fin de remover el aire y crear una atmósfera inerte. Después, el matraz se introdujo en un baño de aceite silicón (polidimetilsiloxano 200/50), calentado por una parrilla a 120° C.

La reacción se llevó a cabo por un periodo de 40 horas y cada hora se tomaron muestras de reacción (0.3 mL) con una jeringa y una aguja de acero inoxidable (Aldrich Z10879-0 12 in long) de 30 cm de longitud. Cada muestra se colocó en una charola de aluminio (VWR Scientific products) pesando la charola con la muestra inmediatamente después de haberla sacado. Se agregaron 0.02 mL de disolución de hidroquinona en THF al 1% en peso y después, se secaron a temperatura ambiente en un horno de vacío (Precisión 19) a una presión de 200 mm Hg, con el fin de evaporar el estireno no polimerizado, hasta la obtención de peso constante. La conversión se determinó por gravimetría



Fig.3.4 Polimerización en equipo Schlenk del IIM-UNAM.

### **Etapa 1, Corrida 2**

#### **Reacción en viales, MRL en UNAM**

Se preparó una disolución de 65 mL con la concentración arriba indicada (corrida 1), adicionando 1.5 mL de esta disolución a cada vial de vidrio Pyrex para Headspace de 20 mL, de 2.26 cm de diámetro externo, 1.94 cm de diámetro interno y 7.5 cm de altura, hasta completar 41 viales, cerrando cada uno con septum y gárgola. Posteriormente se pesaron y se purgó cada uno por 3 minutos, con una corriente de nitrógeno (comprimido, grado 4.8, alta pureza 99.998% de Praxair) introducida con una aguja, a través del septum, dentro de la disolución de estireno permitiendo la salida de aire (oxígeno) y del gas a través de otra aguja, con el fin de formar una atmósfera inerte.

Los 41 viales se sumergieron en un baño de aceite silicón (Silicone 210 H fluid, Dow Corning) a 120° C  $\pm$ 0.1 contenido en un recirculador (Polyscience) sacando viales a diferentes horas en un periodo de 75

horas, para seguir la cinética de la reacción. Una vez afuera, se introducían en un baño de hielo con sal para detener la reacción. Cada vial se abrió y se agregaron 0.5 mL de hidroquinona en tetrahidrofurano, THF, al 1% en peso y 3 mL de tolueno para poder disolver el polímero. Una vez disuelto se vertió en un vaso de precipitados y se agregaron 50 mL de metanol para precipitar el polímero formado, el cual se secó hasta peso constante en el horno de vacío a 30° C, obteniendo la conversión por gravimetría.

En este experimento se cometió el error de no cuantificar las pérdidas de estireno evaporado por fugas al purgar con nitrógeno. También, durante la reacción, al calentar se elevó la presión, presentándose fugas de estireno que tampoco fueron cuantificadas.



**Fig. 3.5** Polimerización en viales llevada a cabo en un recirculador en FQ-UNAM.

### **Etapa 1, Corrida 3**

#### **Reacción en viales con un tiempo de inertización de 30 minutos, MRL en UNAM**

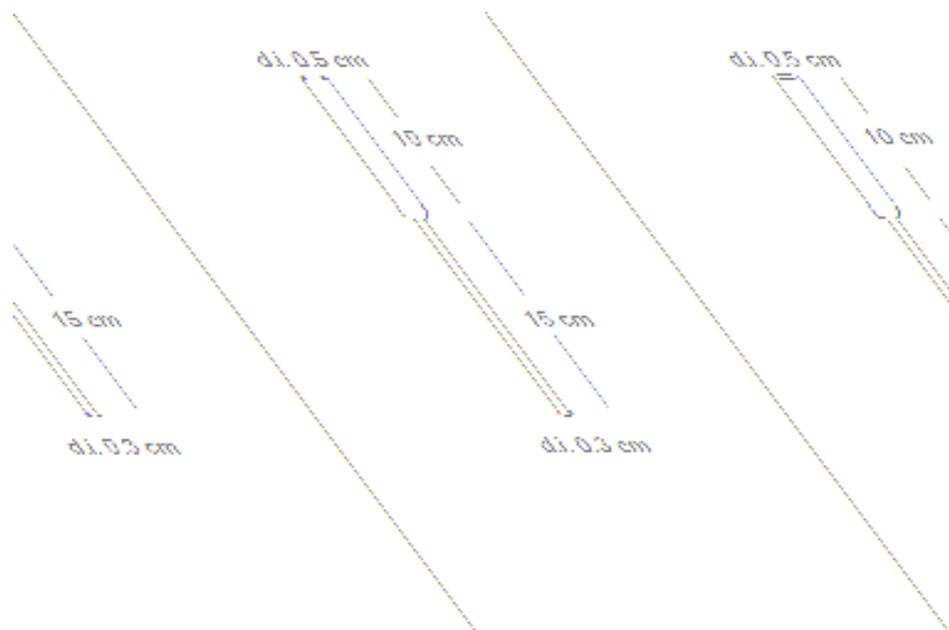
Se preparó una disolución con la misma concentración de las corridas 1 y 2 y se llevó a acabo una reacción de polimerización en viales aumentando el tiempo de purgado con nitrógeno a 30 minutos en cada vial.

### **Etapa 1, Corrida 4**

#### **Reacción en ampollitas, MRL en UNAM**

Se llevó a cabo un tercer método de polimerización, en ampollitas de vidrio pirex. Para ello se hicieron 20 ampollitas uniendo 2 tubos de vidrio pirex, uno de 15 cm de largo con un diámetro externo de 0.5 cm e interno de 0.3 cm sellado en la parte inferior y en la parte superior unido a otro de 10 cm de largo con un diámetro externo de 0.8 cm e interno de 0.5 cm abierto en la parte superior para conectarse a una línea de vacío.

**Fig. 3.6** Esquema de las ampolletas utilizadas en la corrida 4 en FQ-UNAM.



Se prepararon 10 mL de una disolución de estireno con BPO y TEMPO con la concentración indicada arriba y se introdujo en cada ampolleta alrededor de 0.3 mL de disolución. En cada una se efectuaron 5 ciclos de congelamiento-descongelamiento con nitrógeno líquido conectadas a la línea de vacío con el fin de desgasificar lo más posible (eliminar el oxígeno). Una vez logrado esto, fueron selladas en la parte superior con un soplete y se pesaron.

Las ampolletas se metieron en un baño-recirculador a  $120^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$  y se muestreó de tal manera que se pudiera abarcar una cinética de 72 horas de reacción.

El contenido de cada ampolleta se logró obtener cortando la ampolleta con un cortador de tubos de vidrio (glass-tubing cutter) y disolviendo el producto en tolueno, dentro de un vaso de precipitados previamente pesado. Se eliminaron los fragmentos de ampolleta y el polímero se precipitó con 20 mL de metanol. El polímero se secó en el horno de vacío a temperatura ambiente hasta obtener peso constante, para obtener la conversión por gravimetría.

### **Etapas 1, Corrida 5**

#### **Reacción en ampolletas, E T en UW**

En la Universidad de Waterloo se llevó a cabo un experimento por la estudiante ET. Se preparó una disolución con la concentración de las corridas 1-4, y se llevó a cabo la polimerización en ampolletas, poniendo aproximadamente 3 mL de dicha disolución en cada una. Se realizaron 4 ciclos de congelamiento-descongelamiento, para lo cual se utilizó nitrógeno líquido para congelar, etanol para descongelar y una presión de 0.03 mbar para desgasificar. Una vez desgasificadas, se sellaron con soplete y se guardaron en nitrógeno líquido hasta su utilización.

Para llevar a cabo la polimerización, las ampolletas se retiraron del nitrógeno líquido, se descongelaron con etanol, se pesaron y se introdujeron en un baño NESLAB con aceite silicón a  $120^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ .

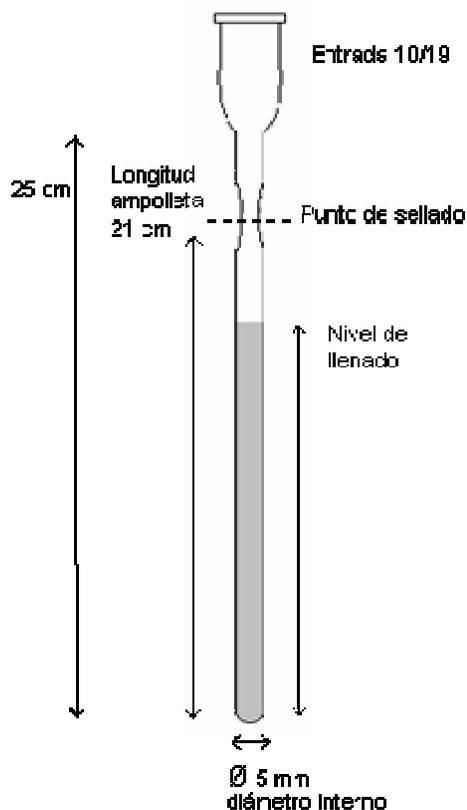


Fig. 3.7 Esquema de las ampolletas utilizadas en el IPR-UW.

## Etapa 2, Corrida 6

### Reacción en ampolletas, MRL en UW (réplica)

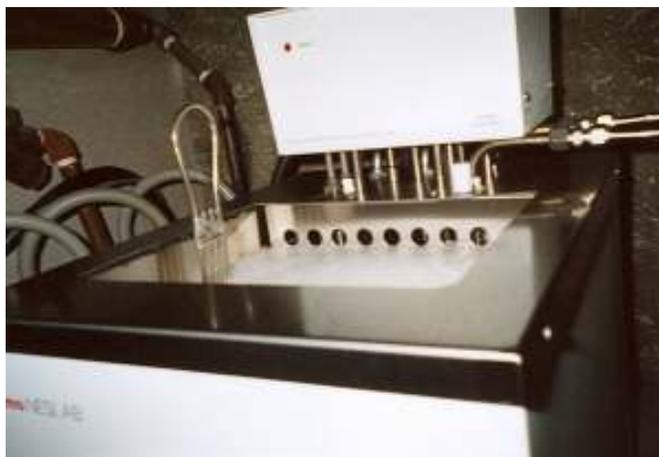
Se llevó a cabo una repetición en la Universidad de Waterloo, utilizando la concentración de las corridas 1-5, repitiendo los pasos seguidos por ET y utilizando los mismos reactivos. Se prepararon 44 mL de disolución y se llevó a cabo la polimerización en ampolletas, de 5 mm de diámetro interno poniendo aproximadamente 3 mL de dicha disolución en cada una, se colocaron en una línea de vacío para realizar 4 ciclos de congelamiento-descongelamiento, para lo cual se utilizó nitrógeno líquido para congelar, etanol para descongelar y para desgasificar una presión de 0.03 mbar.



**Fig. 3.8** Línea de vacío utilizada para desgasificar las ampollitas en el IPR-UW.

En el último ciclo de congelamiento las ampollitas se sellaron con soplete con una mezcla de gas propano y oxígeno y se guardaron en un vaso Dewar con nitrógeno líquido. Posteriormente las ampollitas a reaccionar se retiraron del nitrógeno líquido, se descongelaron, se secaron y se pesaron dentro de un matraz Erlenmeyer, el cual sirve, después, para contener el polímero precipitado, ambos debidamente identificados.

Las ampollitas se sumergieron completamente dentro de un baño de aceite silicón contenido en un recirculador a temperatura constante de  $120^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ .



**Fig. 3.9** Polimerización llevada a cabo en ampollitas introducidas en un recirculador en el IPR-UW.

Las ampollitas se sacaron del baño a tiempos determinados para seguir la cinética de reacción, se eliminó rápidamente el aceite silicón embarrado en cada ampollita y se colocaron en nitrógeno líquido en un vaso dewar aproximadamente por tres minutos. Posteriormente se sacaron del nitrógeno líquido, se

descongelaron con etanol, se limpiaron perfectamente con acetona y se rompieron con un cortador de tubo de vidrio para sacar la mezcla de polímero-monomero contenido en la ampolleta y vaciarla en un matraz Erlenmeyer pesado e identificado, (los trozos de ampolleta se conservaron para obtener la conversión por gravimetría posteriormente). El polímero se disolvió con diclorometano e hidroquinona disuelta y se agregó un exceso de diclorometano. Posteriormente se precipitó con etanol, quedando en la disolución el monómero de estireno, el diclorometano y el etanol, la cual se evaporó en una corriente de aire.



**Fig. 3.10** Eliminación de etanol y diclorometano con una línea de aire en el IPR-UW.

Posteriormente el polímero precipitado se secó en un horno de vacío a 37° C con una presión de 28 in Hg hasta obtener peso constante, y se obtuvo la conversión por gravimetría.

### **Etapa 2, Corrida 7**

#### **Reacción en ampolletas a 130° C, MRL en UW**

Se llevó a cabo el mismo procedimiento de la corrida 6 utilizando una disolución con la misma concentración, pero la polimerización se realizó a 130° C, con la finalidad de ver el efecto de la temperatura.

### **Etapa 3, Corrida 8**

#### **Reacción en ampolletas con BPO recristalizado, MRL en UNAM**

Se tomaron en cuenta las sugerencias del Dr. Neil Mc Manus de la Universidad de Waterloo, entre ellas recristalizar el BPO con mayor cuidado (ya mencionado en la sección de reactivos y métodos de

purificación de este capítulo), y cambiar el par disolvente/no disolvente para precipitar el polímero. Esto contribuyó para tener resultados muy satisfactorios tanto en conversión como en peso molecular de los productos obtenidos por polimerización en ampollitas, como se podrá observar más adelante. El TEMPO (ALDRICH 99% sublimado) fue usado sin ninguna recrystalización adicional.

Se preparó una disolución con la misma concentración de estireno, TEMPO y BPO utilizada en las reacciones anteriores, se pusieron 4 mL de la disolución en cada ampollita, con un total de ocho ampollitas. En cada ampollita se efectuaron tres ciclos de congelamiento/descongelamiento en una línea de vacío a una presión de 50 mm Hg. Luego de esto, se sellaron y se pesaron, y posteriormente se introdujeron a un baño de aceite silicón dentro de un recirculador a 120° C para llevar a cabo la polimerización

A diferentes tiempos se retiraron del baño, se les quitó el exceso de aceite silicón y se introdujeron en un baño de hielo con sal por tres minutos para enfriarlas y parar la reacción, después se limpiaron perfectamente y se cortaron, para sacar la mezcla polímero/monómero, la cual fue disuelta en 20 mL de diclorometano al que se le agregó 0.3 mL de hidroquinona al 1% en THF, contenidos en un vaso de precipitados previamente pesado y una vez disuelta, se procedió a precipitar el polímero con un exceso de metanol, el vaso se colocó en una estufa de vacío para evaporar las aguas madres a temperatura de 35° C, reteniendo los disolventes evaporados en una trampa de vapor, y se continuó con el secado del polímero hasta peso constante a las mismas condiciones.

Cabe mencionar que se preparó la disolución de estireno con la misma concentración utilizada tanto en la UW como en la UNAM (corridas 1-4) con el fin de comparar los resultados en conversión y en peso molecular, para, por un lado, tratar de validar el método de viales y por otro tratar de evaluar cuantitativamente las modificaciones antes mencionadas y tener resultados repetibles en los dos métodos utilizados, viales y ampollitas, todo esto con el fin de tener resultados reproducibles para validar el modelo cinético utilizado en las simulaciones en el paquete de Predici®.

### **Etapa 3, Corrida 9 (V1) y Corrida 9 (V2 y V3)**

#### **Reacciones en viales por MRL y MDTB en UNAM**

Se implementaron modificaciones a la técnica de polimerización en viales, tomando en cuenta las recomendaciones del Dr. Neil Mc Manus: recrystalizar el BPO (como se mencionó anteriormente); mejorar el sellado de los viales; purgar con nitrógeno dentro de un baño de hielo; cambiar el par disolvente/no disolvente para precipitar el polímero. Todo esto contribuyó para tener resultados muy buenos y se corrigieron los errores cometidos en las corridas 2 y 3. Esta vez sí se cuantificaron las pérdidas de estireno por fugas a través del septum.

Modificaciones en la técnica de la polimerización en viales. Se llevó a cabo una polimerización en viales, identificadas como corrida 9 (V1), se encontró que las pérdidas en masa debido a fugas por el mal sellado, en las primeras horas de reacción estaban alrededor del 1%, 2%, 3%, y 7%. En las siguientes horas fueron alrededor de 10%, 15%, 26%. Hubo viales que presentaron pérdidas en peso por fugas de 30% 36% y 43%, por lo que se hicieron las siguientes modificaciones para evitar tener estos valores.

Se probaron otros tipos de septa para asegurar un mejor sellado de la gárgola, sin tener éxito. Se introdujo en la engargoladora una rondana de acero inoxidable fabricada ex profeso para mejorar el sellado de las gárgolas a los viales y tratar de disminuir las fugas de monómero evaporado. Se hicieron pruebas para cuantificar el estireno evaporado perdido introduciendo viales con estireno al baño de aceite silicón, sacándolos por diferentes periodos, pesando los viales antes y después de la introducción al baño, y se encontró que a 2, 3 y 4 horas, las pérdidas fueron menores a 2% y a 20, 24, 48 horas, fueron en un intervalo de 5-8%, solo algunos presentaron alrededor de 20% de pérdidas y muy pocos 30%. Esta modificación se llevó a cabo en la corrida 9 (V2 y V3), arrojando mejores resultados.



**Fig. 3.11** Viales de Head space en los que se lleva a cabo la polimerización.

Por otro lado, para ambas corridas 9 (V1) y 9 (V2 y V3), el purgado de viales con gas nitrógeno se realizó por un periodo de 3 minutos, introduciendo los viales en un baño de hielo, para condensar el estireno evaporado y se midió la cantidad perdida de estireno que, en general, fue alrededor de 1%.



**Fig. 3.12** Inyección de nitrógeno en un baño de hielo para condensar el estireno evaporado.

Polimerización en viales. Tanto para la corrida 9 (V1) como para la corrida 9 (V2 y V3), se preparó una disolución de estireno, BPO, TEMPO, con la misma concentración de las corridas 1-8. Se pusieron 2 mL en cada vial previamente pesados, se cerraron con un septum y una gárgola, y se pesaron para conocer la cantidad de disolución contenida en el vial. Los viales se colocaron dentro de un baño de hielo para condensar el estireno evaporado al purgar con gas nitrógeno dentro de la mezcla, por tres minutos, a través de una aguja que traspasaba el septum, permitiendo la salida de gas a través de otra aguja y posteriormente se pesaron para cuantificar de mezcla evaporada perdida. Los viales se introdujeron en un baño de aceite silicón a 120° C y fueron retirados a diferentes tiempos. Una vez afuera, se quitó el exceso de aceite de cada vial y se introdujeron a un baño de hielo por tres minutos aproximadamente. Una vez fríos, se limpiaron perfectamente retirando el aceite silicón con acetona y se pesaron para cuantificar la mezcla perdida debido a fugas durante la polimerización.



**Fig. 3.13** Polimerización en viales dentro de un recirculador.

Posteriormente se abrieron, quitando la gárgola junto con el septum, y se agregó 0.3 mL de una disolución de hidroquinona al 1% en THF, y se procedió a disolver el contenido de cada vial, el cual es una mezcla de monómero con polímero, con diclorometano. Una vez disuelto, la mezcla se vertió en un vaso de precipitados, previamente pesado y se procedió a precipitar el polímero con un exceso de metanol. Se colocó en una estufa de vacío para evaporar los disolventes a la temperatura de 35° C, y se continuó con el secado del polímero hasta peso constante.

La única diferencia entre estas dos corridas fue que en la corrida 9 (V2 y V3) se mejoró el sellado de los viales. En la corrida 9 (V1) se tuvo un porcentaje alto de pérdidas, en tanto que en la corrida 9 (V2 y V3), que abarcaron bajas y altas conversiones, se disminuyeron las fugas. Como ya se mencionó esta acción condujo a tener mejores resultados, como se podrá apreciar en la sección 3.4.3 de este capítulo.

### **Etapa 3, Corridas 10-15**

#### **Reacción en ampollitas a 120 y 130° C, AN y JBX en UW**

Se llevaron a cabo 6 polimerizaciones en ampollitas siguiendo el mismo procedimiento de las corridas 5-7 a 120 y 130° C, manteniendo la concentración de BPO constante pero variando la relación entre TEMPO y BPO.

### **Etapa 4, Corrida 16**

#### **Reacción en ampollitas a 130° C, con BPO recristalizado, MRL en UNAM**

Repetición de la corrida 7, pero realizada en la UNAM siguiendo el procedimiento de la corrida 8.

## **3.3 CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS**

Los pesos moleculares de los productos obtenidos en la etapa 1 corridas 1-4, fueron evaluados en el IIM-UNAM en un equipo de cromatografía de permeación en gel, GPC, Waters 150 C con una columna Shodex KF 806 M, THF grado HPLC y un detector de índice de refracción (GPC 1).

Los productos de todas las etapas y los obtenidos en el IPR-UW por AN y JBX en un equipo de GPC perteneciente a ese instituto, el cual consta principalmente de: una bomba isocrática Waters 515 HPLC; un inyector Waters 717 plus y un conjunto de detectores Viscotek TDA 302 que contiene un banco de columnas conformado por 3 columnas Waters HR 5E; detector de luz ultravioleta (ultra-violet (UV) light detector); detector de dispersión de luz de bajo ángulo (low-angle light scattering (LALS) detector); detector de dispersión de luz de ángulo recto (right-angle light scattering (RALS) detector); detector de índice de refracción (refractive index (RI) detector); y detector de viscosidad intrínseca (IV-DP viscometer differential pressure), (GPC 2).

Los productos de la cuarta etapa de esta investigación fueron evaluados en un equipo de GPC Waters perteneciente a la FQ-UNAM formado por un módulo de separación Waters 2695 con una capacidad para analizar 120 viales con 4 carruseles, un detector de índice de refracción Waters 2414 configurado con un diodo de emisión de luz de 880 nm LED (Light-emitting diode) con un banco de columnas Shodex KF802, KF803, KF 804 y KF 806 colocadas dentro de un horno, (GPC 3).

En el GPC 2 se evaluaron todos los productos de todas las etapas de esta investigación y fueron comparados con los resultados obtenidos en GPC 1 y GPC 3. La calibración de los tres equipos se realizó con estándares de poliestireno.

Las conversiones de todos los productos de reacción fueron obtenidas por gravimetría.



**Fig. 3.14** Equipo GPC del IPR de la UW, (GPC 2).



**Fig. 3.15** Equipo de GPC perteneciente al laboratorio de polímeros de FQ de UNAM, (GPC 3).

**Tabla 3.3** Resumen de las Corridas y las condiciones de polimerización.

Corrida	[BPO], M	[TEMPO]/[BPO]	T (° C)	Características de la polimerización
1	0.036	1.1	120	Matraz Schlenk en IIM-UNAM por MRL, BPO con 75% de pureza (BPO-75% AKZO NOBEL PXIW75) sin recrystalizar.
2	0.036	1.1	120	Viales de 20 mL, por MRL en FQ-UNAM, BPO con 75% de pureza (BPO-75% AKZO NOBEL PXIW75 sin recrystalizar).
3	0.036	1.1	120	Viales de 20 mL, BPO con 75% de pureza (BPO-75% AKZO NOBEL PXIW75 sin recrystalizar), tiempo de inertización con N <sub>2</sub> incrementado a 30 minutos, MRL en FQ-UNAM.
4	0.036	1.1	120	Ampolletas de 3 mm de diámetro interno, BPO con 75% de pureza (BPO-75% AKZO NOBEL PXIW75 sin recrystalizar), con tres ciclos de congelamiento/descongelamiento, MRL en ICN-UNAM, polimerización en FQ-UNAM.
5	0.036	1.1	120	Ampolletas de 5 mm de diámetro interno, BPO de alta pureza, ET en IPR-UW.
6	0.036	1.1	120	Repetición de la corrida 5 por MRL en estancia de investigación en IPR-UW después de un entrenamiento en la técnica de ampollitas.
7	0.036	1.1	130	Ampolletas de 5 mm de diámetro interno por MRL en IPR-UW, BPO de alta pureza. Misma polimerización de las corridas 5 y 6 pero a mayor temperatura.
8	0.036	1.1	120	Ampolletas 5 mm de diámetro interno, (BPO-75% AKZO NOBEL PXIW75 recrystalizado) mejorando la técnica, desgasificación en ICN-UNAM, polimerización en FQ-UNAM por MRL.
9	0.036	1.1	120	Viales de 20 mL minimizando las pérdidas de monómero, BPO-75% AKZO NOBEL PXIW75 recrystalizado) 3 repeticiones (V1, V2, V3), MRL y MPDB en FQ-UNAM.
10	0.036	1.3	130	Ampolletas de 5 mm de diámetro interno, por AN en IPR-UW, BPO de alta pureza.
11	0.036	1.5	120	Ampolletas de 5 mm de diámetro interno, por AN en IPR-UW, BPO de alta pureza.

12	0.036	0.9	120	Ampolletas de 5 mm de diámetro interno, por AN en IPR-UW, BPO de alta pureza.
13	0.036	1.2	120	Ampolletas de 5 mm de diámetro interno, por JBX en IPR-UW, después de un cuidadoso entrenamiento, BPO de alta pureza.
14	0.036	1.1	130	Ampolletas de 5 mm de diámetro interno, por AN en IPR-UW, BPO de alta pureza.
15	0.036	0.9	130	Ampolletas de 5 mm de diámetro interno, por AN en IPR-UW, BPO de alta pureza.
16	0.036	1.1	130	Ampolletas de 5 mm de diámetro interno, por MRL en FQ-UNAM, BPO recristalizado.

### 3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.4.1 Estrategia experimental y aspectos de modelado

Todas las condiciones experimentales de las reacciones realizadas y que fueron modeladas, se plasman en la Tabla 3.3.

Debido a que el principal propósito de este estudio fue generar una base de datos experimentales, de conversión y peso molecular, que pudieran ser usados para validar modelos, fue de suma importancia estar seguros que los datos experimentales fueran confiables. Parte del procedimiento de validación incluyó también que los resultados fueran reproducibles si se obtenían por diferentes personas en un mismo laboratorio, o por esas mismas personas en diferentes laboratorios.

Otro aspecto importante fue validar resultados usando diferentes equipos de GPC (IIM-UNAM e IPR-UW) para la medición de pesos moleculares. Una vez que estuvimos seguros de la confiabilidad de los resultados experimentales fue importante correr experimentos en condiciones diferentes de operación, los cuales incluyeron: el máximo intervalo de conversión, hacer experimentos a dos diferentes temperaturas y varias relaciones molares de [TEMPO]/[BPO].

Uno de los mejores métodos para llevar a cabo polimerizaciones es el método de ampolletas ya que no hay fugas de monómero por el sellado de las ampolletas que se hace con el soplete, se asegura una eficiente salida de oxígeno al realizar varios ciclos de desgasificación y debido a que se pueden trabajar con diámetros internos menores a 1 cm, se tiene menor variación de temperatura entre la pared de la ampolleta y el centro de la misma.

Sin embargo no todos los laboratorios pueden contar con una línea de vacío y con una bomba de vacío muy eficiente. En algunas ocasiones se requiere tener cantidades suficientes de producto (para llevar a

cabo análisis térmico y dinámico-mecánico) por lo que es necesario llevar a cabo las polimerizaciones en matraces de 10 a 100 mL o en viales de 2 a 20 mL de volumen de reacción. Sin embargo, en el caso de una polimerización radicalica convencional, la polimerización en viales o en matraces no es adecuada para estudios cinéticos debido a las condiciones no isotérmicas (transversalmente) en el sistema de reacción, con diferencias de temperatura entre la línea central y la pared en contacto con el fluido de calentamiento entre 5 y 70° C.<sup>2</sup>

Como se mencionó anteriormente en este capítulo fueron llevadas a cabo tres técnicas de polimerización, en matraz Schlenk, en viales y en ampollitas, en dos lugares diferentes: en la UNAM (en IIM, matraz Schlenk, en ICN, desgasificación de ampollitas, en FQ, reacción de ampollitas y en FQ, viales) y en el IPR-UW por 5 personas diferentes usando tres diferentes GPCs, (GPC1 y GPC2 y GPC3). Esta combinación permitió llevar a cabo un estudio cruzado de validación tomando en consideración varias fuentes de variación en la confiabilidad de los resultados obtenidos. Una vez que se tuvieron resultados confiables, se realizaron experimentos direccionados para ver los efectos de la temperatura, y la relación molar de [TEMPO] y [BPO] sobre la conversión del monómero y el desarrollo del peso molecular.

Se simularon computacionalmente todos los casos experimentales descritos en la Tabla 3.3 y se usaron para analizar los resultados. El mecanismo de polimerización y el modelo cinético usado aquí, son los mismos que los propuestos por Bonilla et al.<sup>3</sup> Las constantes cinéticas fueron estimadas por Belicanta Ximenes et al.<sup>4</sup> (como una etapa del plan de trabajo conjunto entre el IPR, UNICAMP y la UNAM, en el que se enmarca esta tesis) o tomadas de Zhang y Ray.<sup>5</sup> Todas las constantes cinéticas usadas se listan en la Tabla 3.4.

Las ecuaciones del modelo fueron resueltas con un programa de simulación desarrollado en lenguaje Fortran en el grupo de trabajo de la UNAM. También se utilizó el software comercial Predici<sup>®</sup> para simular las diferentes condiciones de polimerización analizadas aquí. Los perfiles producidos con el código en Fortran coincidieron en forma casi total con los perfiles generados con el paquete Predici<sup>®</sup>.

**Tabla 3.4** Parámetros cinéticos usados en el modelo.

Parámetro	Unidades	Valor o Función	Referencia
$k_d(\text{BPO})$	$\text{s}^{-1}$	$1.7 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{30000}{RT}\right)$	5
$f_0$		0.54-0.55 <sup>a</sup>	5
$k_{\text{dim}}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$188.97 \exp\left(-\frac{16185.1}{RT}\right)$	4, 6
$k_{\text{ia}}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$6.359 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{36598.55}{RT}\right)$	4, 7
$k_{\text{p0}}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$4.266 \times 10^7 \exp\left(-\frac{7769.17}{RT}\right)$	5
$k_{\text{t0}}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$2.002 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{3081.84}{RT}\right)$	5
$k_{\text{td}}/k_{\text{t0}}$		0.0	4
$k_{\text{fm}}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$9.376 \times 10^6 \exp\left(-\frac{13372}{RT}\right)$	5
$k_{\text{fd}}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	50	Despreciada
$k_{\text{a2}}$	$\text{s}^{-1}$	0.0	4
$k_{\text{d2}}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	0.0	4
$k_{\text{da}}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$5.03 \times 10^9 \exp\left(-\frac{3722}{RT}\right)$	5, 6
$k_{\text{a}}$	$\text{s}^{-1}$	$2.0 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{29683}{RT}\right)$	5, 6
$k_{\text{decomp}}$	$\text{s}^{-1}$	$5.7 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{36639.6}{RT}\right)$	5
$k_{\text{h3}}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	0.01	4, 3

a) Intervalo de eficiencia del iniciador (f) dependiendo de la temperatura de reacción.

**Tabla 3.5** Mecanismo de Polimerización.

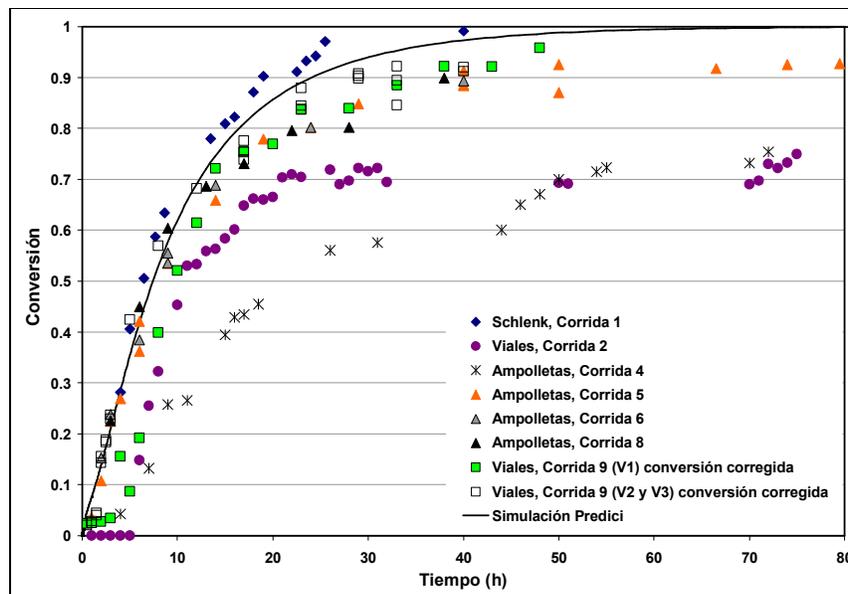
Descripción	Reacción
Iniciación química	$I \xrightarrow{k_d} 2 R_{in} \bullet$
Dimerización de Mayo	$M + M \xrightarrow{k_{dim}} D$
Iniciación Térmica	$M + D \xrightarrow{k_{ia}} D \bullet + M \bullet$
Primera propagación (radicales primarios)	$R_{in} \bullet + M \xrightarrow{k_p} R_1 \bullet$
Primera propagación (radicales monoméricos)	$M \bullet + M \xrightarrow{k_p} R_1 \bullet$
Primera propagación (radicales diméricos)	$D \bullet + M \xrightarrow{k_p} R_1 \bullet$
Propagación	$R_r \bullet + M \xrightarrow{k_p} R_{r+1} \bullet$
Intercambio con especie durmiente (alcoxiamina monomérica)	$M \bullet + NO_x \bullet \xrightleftharpoons[k_a]{k_{da}} MNO_x$
Intercambio con especie durmiente (alcoxiamina polimérica)	$R_r \bullet + NO_x \bullet \xrightleftharpoons[k_a]{k_{da}} R_r NO_x$
Descomposición de alcoxiamina	$MNO_x \xrightarrow{k_{decomp}} M + HNO_x$
Reacción de incremento de rapidez	$D + NO_x \bullet \xrightarrow{k_{n3}} D \bullet + HNO_x$
Terminación por combinación	$R_r \bullet + R_s \bullet \xrightarrow{k_{tc}} P_{r+s}$
Terminación por desproporción	$R_r \bullet + R_s \bullet \xrightarrow{k_{td}} P_r + P_s$
Transferencia al monómero	$R_r \bullet + M \xrightarrow{k_{fM}} P_r + M \bullet$
Transferencia al dímero	$R_r \bullet + D \xrightarrow{k_{fD}} P_r + D \bullet$

### **3.4.2 Comparación de los métodos de polimerización**

La Figura 3.16 muestra una comparación entre los resultados experimentales de conversión contra tiempo por los tres métodos de polimerización para NMRP de estireno a 120° C y  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=1.1$ . Los resultados experimentales correspondientes a la Corrida 5 fueron obtenidos por Ellen Tuinman (ET) en el laboratorio de polímeros del IPR-UW. Estos puntos fueron tomados como referencia no sólo por el nivel de la experiencia del personal sino debido a que se utilizó un BPO de alta pureza. Repeticiones de experimentos en ampollas realizados por la que suscribe en el IPR-UW (Corrida 6) y en FQ-UNAM (Corrida 8) se llevaron a cabo para verificar la reproducibilidad y confiabilidad de la técnica de polimerización en ampollas. La concordancia entre las tres réplicas independientes fue bastante buena con una desviación estándar de 0.02147.

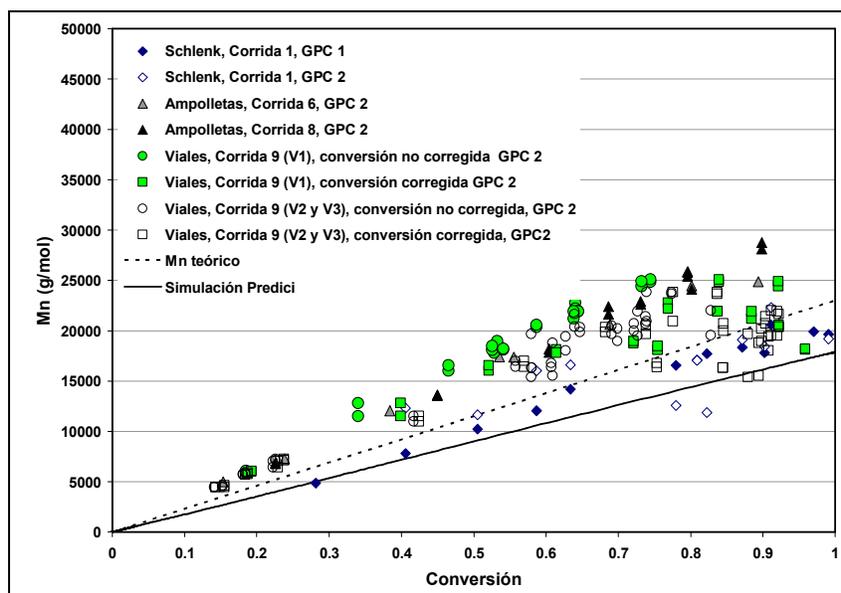
Los resultados experimentales de la corrida 1 se obtuvieron en un matraz Schlenk con BPO sin recristalizar, con 75% de pureza, en el IIM-UNAM. Se puede observar en la Figura 3.16 que la rapidez de polimerización es mayor a partir del intervalo medio de conversión en la polimerización y hasta altas conversiones. Esto puede deberse a la forma de muestrear, al tomar una pequeña cantidad con una jeringa o con una espátula cuando la viscosidad es alta, y pesar el polímero seco sin tomar en cuenta que puede quedar atrapado monómero sin evaporar, y al pobre mezclado interno debido a las dimensiones relativamente grandes del matraz, ya que a altas conversiones se tienen altas viscosidades.

La concordancia obtenida entre las predicciones del modelo ("simulación Predici" en la Figura 3.16) y los resultados experimentales obtenidos en ampollas fue buena hasta alrededor de 50% de conversión del monómero. No obstante, el modelo sobreestima la rapidez de polimerización a altas conversiones y la conversión máxima obtenida a esas condiciones de polimerización. El modelo predice 90% de conversión alrededor de las 20 horas, y conversión total a las 60 horas, mientras que los resultados experimentales alcanzan el 90% de conversión del monómero a las 40 horas aproximadamente y la conversión final no rebasó el 93%. Como se puede observar en la Figura 3.16, hay mejor concordancia entre las predicciones del modelo y los resultados experimentales obtenidos en la técnica usando el matraz Schlenk (una ligera subestimación obtenida con el modelo), y aún mejor entre el modelo y los resultados experimentales obtenidos en viales (una ligera sobreestimación del modelo a altas conversiones).

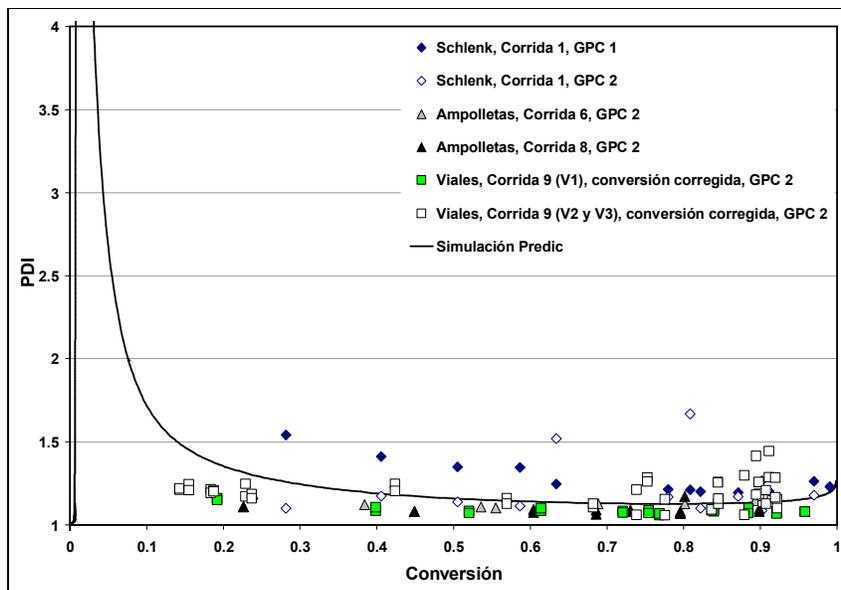


**Fig. 3.16** Comparación de los resultados experimentales y predicciones del modelo de conversión vs. tiempo, a 120°C y  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=1.1$ , usando tres técnicas de polimerización.

Las Figuras 3.17 y 3.18 muestran gráficas del peso molecular promedio y la polidispersidad (PDI) contra la conversión, respectivamente, para comparar los resultados de las tres técnicas de polimerización utilizadas (Corridas 1, 6, 8 y 9 de la Tabla 3.3)



**Fig. 3.17** Comparación de los resultados experimentales, teóricos y predicciones del modelo de  $M_n$  vs. conversión a 120° C y  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=1.1$  usando tres técnicas de polimerización.



**Fig. 3.18** Comparación de resultados experimentales y predicciones del modelo de PDI vs. conversión, a 120° C y  $[TEMPO]/[BPO]=1.1$  usando tres técnicas de polimerización.

Las Figuras 3.17 y 3.18 muestran las gráficas del peso molecular promedio en número,  $M_n$ , y la polidispersidad (PDI) contra conversión, respectivamente, para todos los resultados relacionados a la comparación de las tres técnicas de polimerización utilizadas (corridas 1 a 6, 8 y 9 de la Tabla 1). El conjunto de las dispersiones en ambos casos ( $M_n$  y PDI) es más grande si se combinan los resultados de las tres técnicas de polimerización, pero la dispersión es pequeña si las técnicas son consideradas en forma independiente. Hay una tendencia lineal en el perfil de  $M_n$  contra conversión (Figura 3.17), y los valores de PDI son menores a 1.5 (en la mayoría de los casos están en el intervalo de 1.07 a 1.3) (Figura 3.18), características típicas de los sistemas de polimerización viviente. Los valores de  $M_n$  en el caso del Schlenk son los más pequeños, como es de esperarse debido a que corresponden a los valores de más alta rapidez. Los resultados experimentales obtenidos en ampolletas y viales muestran los mismos valores promedio, pero la dispersión correspondiente a la técnica de viales es mayor. Los valores experimentales de  $M_n$  (Figura 3.17) y PDI (Figura 3.18) obtenidos de la corrida 9 (V1) usando la “conversión corregida” indican una dispersión grande (indicada por cuadrados llenos) en conversiones mayores al 50%. Los resultados experimentales obtenidos de los experimentos realizados en ampolletas (triángulos grises y negros) indican un error experimental muy pequeño.

En la Figura 3.17, los resultados experimentales de  $M_n$ , obtenidos en viales (corrida 9 (V1) y corrida 9 (V2 y V3)), círculos llenos y vacíos, graficados contra conversión referida a la masa inicial (conversión no corregida), muestran una mejor concordancia, pero no hay valores después del 75% de conversión del monómero (debido a las pérdidas de monómero evaporado). Por lo tanto, parece que usando la polimerización en viales puede generar datos cinéticos confiables para la rapidez de polimerización, pero no son lo suficientemente buenos para trabajos donde se requiere de datos de pesos moleculares desarrollados en NMRP de estireno a altas conversiones. También se muestra en la Figura 3.17 los

perfiles teóricos (concentración de monómero dividido por la concentración del iniciador a cualquier tiempo) (ecuación 3.1) y el pronosticado con el simulador Predici®.

$$\frac{x \cdot C_0 \cdot PM_{\text{monómero}}}{C_{0 \text{ inic}} \cdot f \cdot F} = M_n \text{ polímero} \quad (3.1)$$

Donde

$x$  = conversión del monómero

$C_0$  = concentración inicial del monómero

$C_{0 \text{ inic}}$  = concentración inicial del iniciador

$f$  = eficiencia del iniciador

$F$  = funcionalidad

El perfil calculado con el modelo se encuentra por debajo del perfil teórico y ambos subestiman los pesos moleculares reales. Los valores bajos de  $M_n$  pronosticados con el modelo matemático pueden deberse a las reacciones de transferencia no consideradas en el modelo, o posiblemente a estimados erróneos de algunas de las constantes cinéticas involucradas en el mecanismo de reacción.

El perfil calculado de PDI contra conversión mostrado en la Figura 3.18 concuerda bien con los datos experimentales, pasando por el PDI experimental promedio durante toda la reacción

El perfil calculado pronostica altos valores de PDI (mayores a 5) al principio de la polimerización, cayendo hasta un valor de 2 alrededor del 10% de conversión del monómero y permaneciendo constante, entre 1.1 y 1.2, a partir de ese momento, mostrando un ligero incremento a conversiones altas, arriba del 95% de conversión.

Es interesante notar que las mejores concordancias entre los resultados experimentales y los perfiles calculados con el modelo para rapidez de polimerización (Figura 3.16),  $M_n$  contra conversión (Figura 3.17) y PDI contra conversión (Figura 3.18), a 120° C y una relación  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}] = 1.1$ , se obtuvieron con los resultados experimentales obtenidos en matraz Schlenk (en el caso de rapidez de polimerización, los resultados con viales también muestran buena concordancia).

### **3.4.3 Validación del método de viales**

Como ya se mencionó en la sección anterior, se implementaron mejoras en la técnica de polimerización en viales en la corrida 9, evitando repetir los errores cometidos en las corridas 2 y 3, obteniendo en general mejores resultados.

Como también ya se mencionó, en la corrida 9 se hicieron 3 polimerizaciones identificadas como corridas 9 (V1) y 9 (V2 y V3). En las tres corridas, las correcciones hechas fueron: mejorar el proceso de

recristalización del BPO; realizar el purgado de los viales con nitrógeno dentro de un baño de hielo, para condensar el estireno evaporado; cuantificar las pérdidas por fugas a través de la septa, y al darse cuenta de los altos porcentajes de pérdidas en la corrida 9 (V1), se mejoró el sellado de los viales en las corridas 9 (V2 y V3) disminuyendo las pérdidas debido a las fugas, ya que en los viales no se puede tener un sellado hermético perfecto.

Quizá estos detalles resulten muy triviales, pero si se desprecian puede conducir a grandes errores, como podrá verse más adelante.

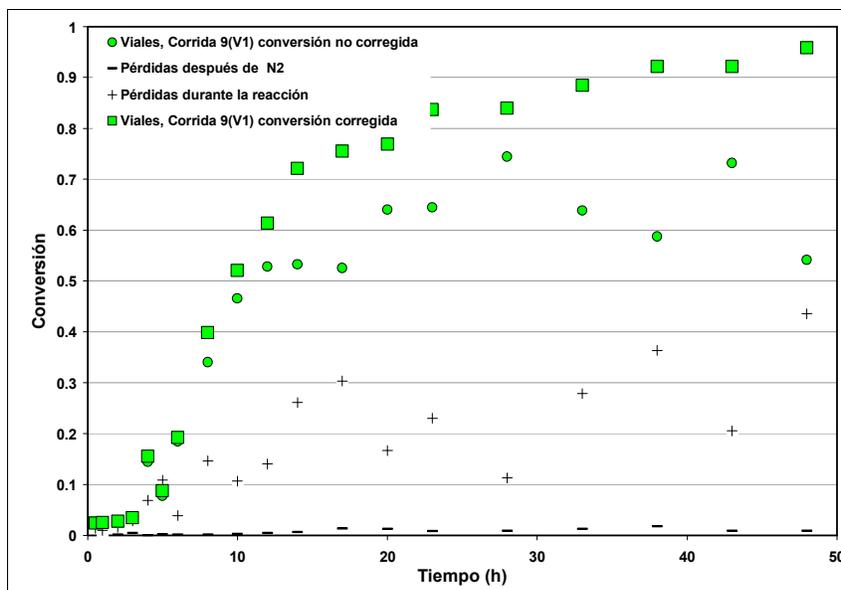
En la Tabla 3.6 se pueden apreciar las fracciones de pérdida obtenidas en la corrida 9 (V1).

**Tabla 3.6** Resultados de pérdidas y conversiones en la corrida 9 (V1).

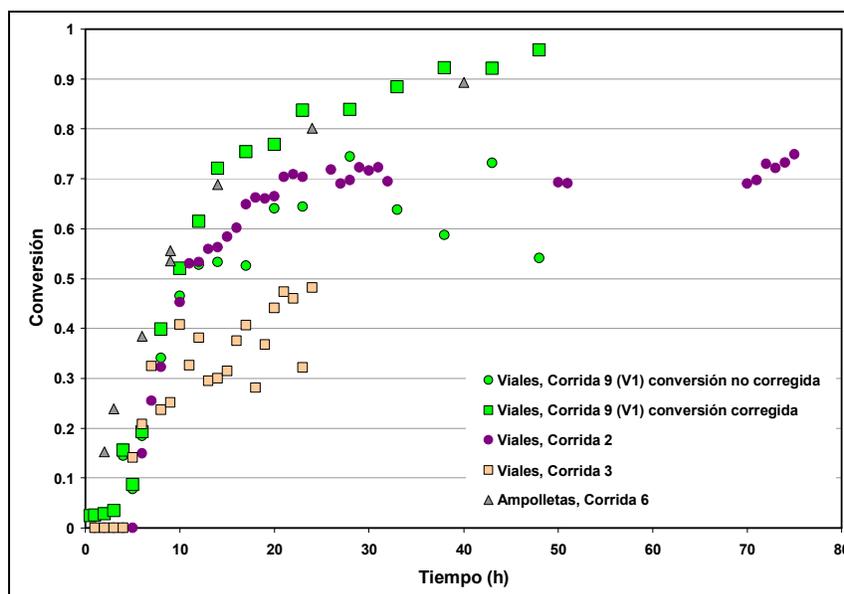
Vial	tiempo hr	Fracción pérdidas después N2	Fracción pérdidas después de reacción	Conversión referida a masa inicial	Conversión referida a masa final
V1-1	0.5	0.0170	0.0144	0.0238	0.0242
V1-2	1	0.0055	0.0097	0.0248	0.0250
V1-3	2	0.0012	0.0157	0.0272	0.0276
V1-4	3	0.0046	0.0284	0.0338	0.0348
V1-5	4	0.0003	0.0690	0.1443	0.1550
V1-6	5	0.0016	0.1082	0.0776	0.0870
V1-7	6	0.0005	0.0389	0.1846	0.1921
V1-8	8	0.0012	0.1465	0.3403	0.3987
V1-9	10	0.0031	0.1064	0.4652	0.5206
V1-10	12	0.0046	0.1404	0.5279	0.6142
V1-11	14	0.0059	0.2611	0.5327	0.7210
V1-12	17	0.0134	0.3034	0.5257	0.7546
V1-13	20	0.0122	0.1669	0.6404	0.7687
V1-14	23	0.0081	0.2303	0.6443	0.8371
V1-15	28	0.0086	0.1129	0.7446	0.8394
V1-16	33	0.0121	0.2787	0.6381	0.8846
V1-17	38	0.0175	0.3633	0.5869	0.9219
V1-18	43	0.0090	0.2054	0.7321	0.9213
V1-19	48	0.0086	0.4355	0.5411	0.9585

En la Fig.3.19 se pueden apreciar las fracciones de pérdida después del purgado con nitrógeno, marcadas con guiones. Como se ve sólo 5 de 19 viales están entre el 1% y el 2%, el resto no rebasa el 1%. Las pérdidas mayores se dan durante la polimerización: la mayoría se encuentran por debajo del 30%, con una tendencia a aumentar a medida que avanza el tiempo de polimerización, presentándose un 36% de pérdidas a las 38 horas y un 43% a las 48 horas de reacción.

Ahora bien, la conversión puede estar referida a la masa inicial, es decir a la masa contenida en la ampollita después de purgar y antes de iniciar la polimerización, nombrada en la Fig. 3.19 como conversión no corregida (marcada con círculos llenos), o referida a la masa final (masa contenida en la ampollita al final de la polimerización), es decir sin tomar en cuenta la masa perdida durante la polimerización, que en la Fig. 3.19 se indica como conversión corregida, marcada con cuadrados llenos.



**Fig. 3.19** Resultados de conversión vs. tiempo, a 120° C y  $[TEMPO]/[BPO]=1.1$ , usando la técnica de polimerización en viales y las pérdidas obtenidas durante el purgado y la reacción.



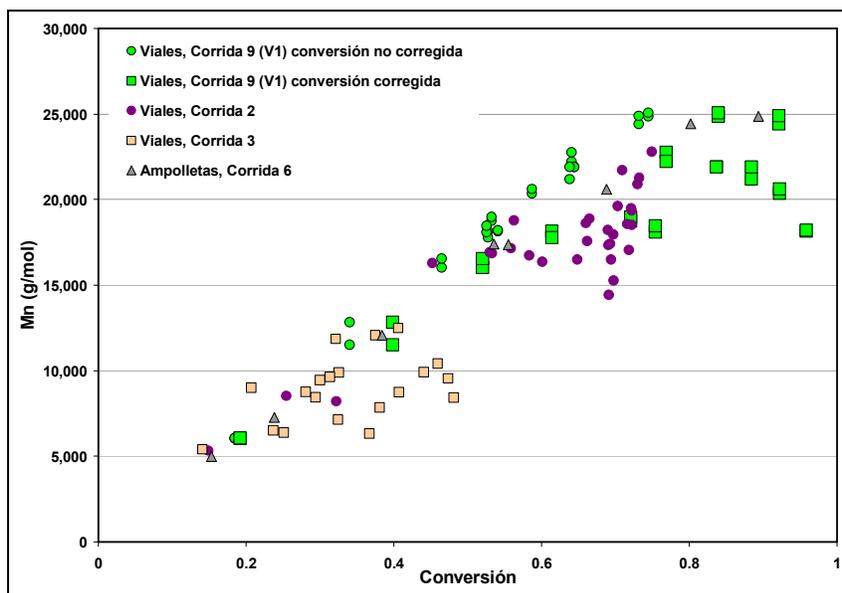
**Fig. 3.20** Comparación de los resultados experimentales de conversión vs. tiempo, a 120° C y  $[TEMPO]/[BPO]=1.1$ , usando la técnica de polimerización en viales y ampollitas.

En la Figura 3.20 se puede apreciar la comparación entre tres corridas hechas en viales (2, 3 y 9 (V1)) y la corrida 6, hecha en ampollitas. La conversión corregida de la corrida 9 (V1), marcada con cuadrados grandes llenos, coincide bastante bien con la conversión de la corrida 6, llevada a cabo en ampollitas.

También se puede apreciar que la conversión de la corrida 2 coincide con la conversión no corregida de la corrida 9 (V1), a pesar de sus diferencias. La primera fue realizada con BPO sin recrystalizar, aunque se hizo la corrección en masa por impurezas, pero no se cuantificaron las pérdidas y las conversiones están referidas a la masa inicial antes del purgado, mientras que la conversión no corregida de la corrida 9 (V1) está referida a la masa medida después del purgado. Incluso las conversiones correspondientes a las 33, 38 y 48 horas presentan menor conversión, debido a que en esos viales hubo mayor fuga.

Con respecto a los resultados de la corrida 3, se puede apreciar que estos viales son los que presentan la menor conversión de todas las corridas ya que al obtener los resultados de la corrida 2, menores a los valores de la reacción realizada en Schlenk, se pensó en su momento, que los valores de las conversiones podrían aumentar si se aumentaba el tiempo de purgado, pero no se tomó en cuenta que si se aumentaba el tiempo también aumentaba la cantidad de pérdidas por fugas del monómero evaporado.

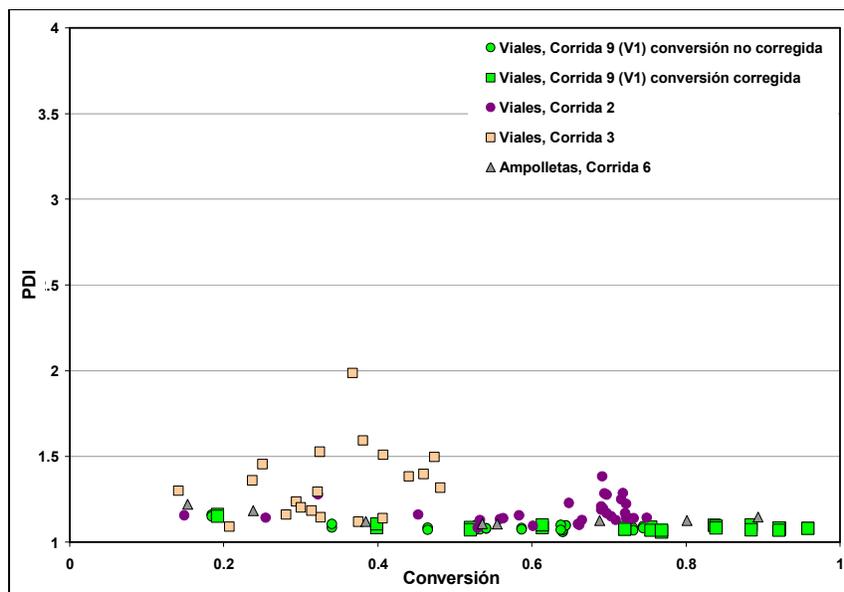
La dispersión de los datos de las corridas 2 y 3 se debe a que en algunos viales el sellado era mejor que en otros y no se podían obtener conversiones corregidas, ya que no se cuantificaron las pérdidas, como en la corrida 9 (V1).



**Fig. 3.21** Comparación de los resultados experimentales de  $M_n$  vs. conversión, a  $120^\circ\text{C}$  y  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=1.1$ , usando la técnica de polimerización en viales y ampollitas.

Se puede apreciar en la Figura 3.21 que aunque hay una tendencia a aumentar el peso molecular con la conversión, estos datos presentan mucha dispersión. A una conversión dada se tienen diferentes pesos moleculares, y a dos diferentes conversiones se tiene un mismo peso molecular.

La mejor tendencia lineal se muestra en la corrida 9 (V1) (conversión no corregida), e incluso los pesos moleculares se encuentran por encima a los obtenidos en la polimerización por ampolletas.



**Fig. 3.22** Comparación de los resultados experimentales de PDI vs. conversión, a 120° C y [TEMPO]/[BPO]=1.1, usando la técnica de polimerización en viales y ampolletas.

Las mayores polidispersidades se tienen en la corrida 3 donde hubo mayores pérdidas por haber aumentado el tiempo de purgado, por lo que pudo haber habido pérdidas del TEMPO, perdiendo el control de la reacción. Lo mismo ocurre en la corrida 2.

Sin embargo se tuvieron muy buenos resultados en la corrida 9 (V1), semejantes a los obtenidos en la corrida 6 de ampolletas, siendo los esperados en este tipo de reacciones de radicalica controlada.

Se podría pensar que se pierde parte del controlador durante el purgado de los viales, ya que la corrida 2 presenta mayores polidispersidades que la corrida 9 (V1) pero la corrida 3 es la que presenta la mayor polidispersidad de todas, y es la que tuvo mayor tiempo de purgado sin condensación y, por ende, mayores pérdidas.

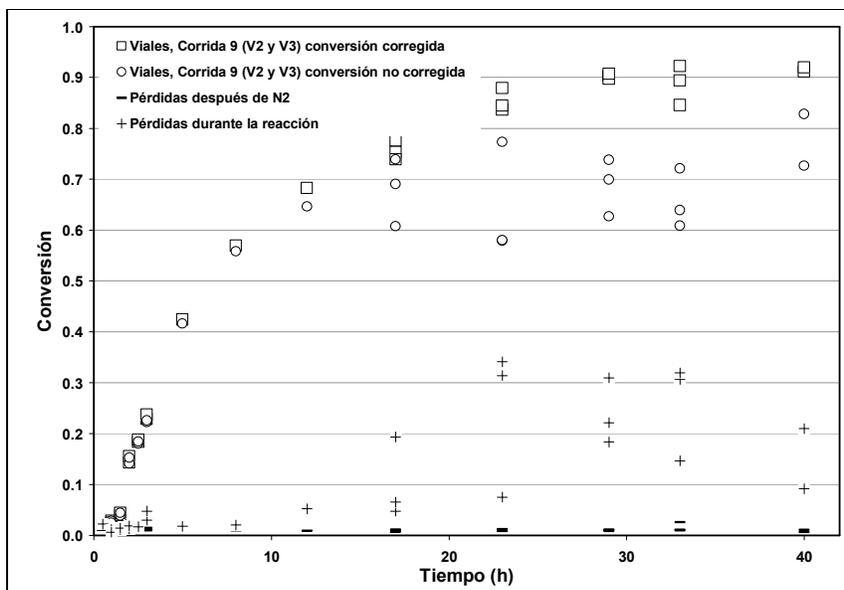
Posteriormente se efectuaron dos polimerizaciones nombradas como corrida 9 (V2 y V3) donde V2 corresponde a altas y bajas conversiones y V3 corresponde a conversiones intermedias. Ambas se complementan y algunos tiempos están repetidos (17, 23, 29 y 33). En estas polimerizaciones se hicieron correcciones en el sellado de las gárgolas y se lograron disminuir en gran medida las fugas. No obstante, es imposible eliminarlas ya que no se logra un cierre totalmente hermético. Las pérdidas llegaron a ser alrededor de 1% en el purgado con nitrógeno. Solo 5 viales tuvieron pérdidas de alrededor de 20%, y otros 5 de 30% arriba del 50 % de conversión de un total de 28 viales, como se puede observar en la Tabla 3.7 y en la Figura 3.23.

**Tabla 3.7** Resultados de pérdidas y conversiones en la corrida 9 (V2 y V3).

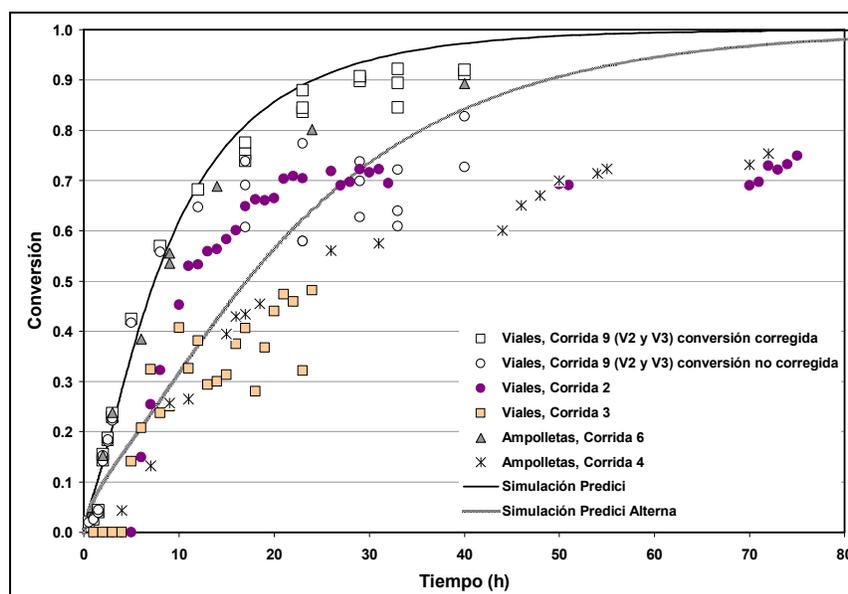
vial	tiempo (h)	fracción pérdidas		conversión	conversión
		después N2	después de reacción	referida a masa inicial	referida a masa final
3V-1	0.5	0.0109	0.0223	0.0196	0.0201
3V-2	1	0.0105	0.0111	0.0279	0.0282
3V-2R	1	0.0106	0.0058	0.0248	0.0250
3V-3	1.5	0.0099	0.0119	0.0391	0.0395
3V-3R	1.5	0.0110	0.0138	0.0438	0.0444
3V-4	2	0.0114	0.0127	0.1412	0.1430
3V-4R	2	0.0105	0.0181	0.1524	0.1552
3V-5	2.5	0.0128	0.0175	0.1805	0.1837
3V-5R	2.5	0.0104	0.0172	0.1843	0.1875
3V-6	3	0.0100	0.0301	0.2219	0.2288
3V-6R	3	0.0137	0.0474	0.2260	0.2372
2V-1	5	0.0125	0.0178	0.4165	0.4241
2V-2	8	0.0100	0.0205	0.5580	0.5697
2V-3	12	0.0088	0.0521	0.6466	0.6821
2V-4	17	0.0074	0.0475	0.7389	0.7757
2V-5	23	0.0077	0.0753	0.7735	0.8365
2V-6	29	0.0083	0.1833	0.7379	0.9034
2V-7	33	0.0255	0.1466	0.7215	0.8455
3V-7	17	0.0105	0.1933	0.6075	0.7531
3V-7R	17	0.0106	0.0651	0.6905	0.7386
3V-8	23	0.0113	0.3412	0.5794	0.8795
3V-8R	23	0.0104	0.3135	0.5799	0.8448
3V-9	29	0.0103	0.2214	0.6991	0.8978
3V-9R	29	0.0107	0.3094	0.6269	0.9077
3V-10	33	0.0099	0.3067	0.6394	0.9222
3V-10R	33	0.0102	0.3192	0.6089	0.8944
3V-11	40	0.0062	0.0921	0.8279	0.9118
3V-11R	40	0.0104	0.2100	0.7265	0.9197

A pesar de haber tenido un cuidado extremo en el manejo de los viales en esta corrida y aunque mejoraron mucho los resultados, pues se tuvieron resultados de conversión con una tendencia semejante a la simulada con Predici<sup>®</sup>, la repetibilidad no fue buena en las horas 23, 29 y 33, como se puede apreciar en la Figura 3.23. Esto puede deberse a que como el sellado no es totalmente hermético a lo largo de la reacción se pueden presentar fugas.

En la Figura 3.24 se muestra la comparación de los resultados de conversión entre las diferentes corridas realizadas en viales (2, 3 y 9 (V2 y V3)) con las obtenidas en ampollitas de las corridas 4 y 6, y se observa que los resultados de la corrida 9 (V2 y V3) mejoran bastante al disminuir las fugas. Aunque están ligeramente por encima de las conversiones en ampollitas de la corrida 6, coinciden mejor con la simulación en Predici<sup>®</sup>.

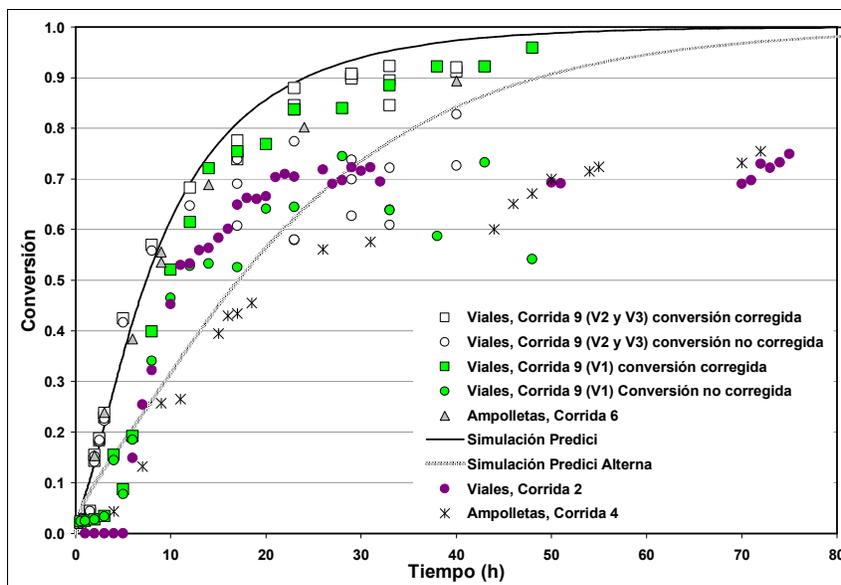


**Fig. 3.23** Resultados de conversión vs. tiempo, a 120° C y [TEMPO]/[BPO]=1.1, usando la técnica de polimerización en viales y las pérdidas obtenidas durante el purgado y la reacción.



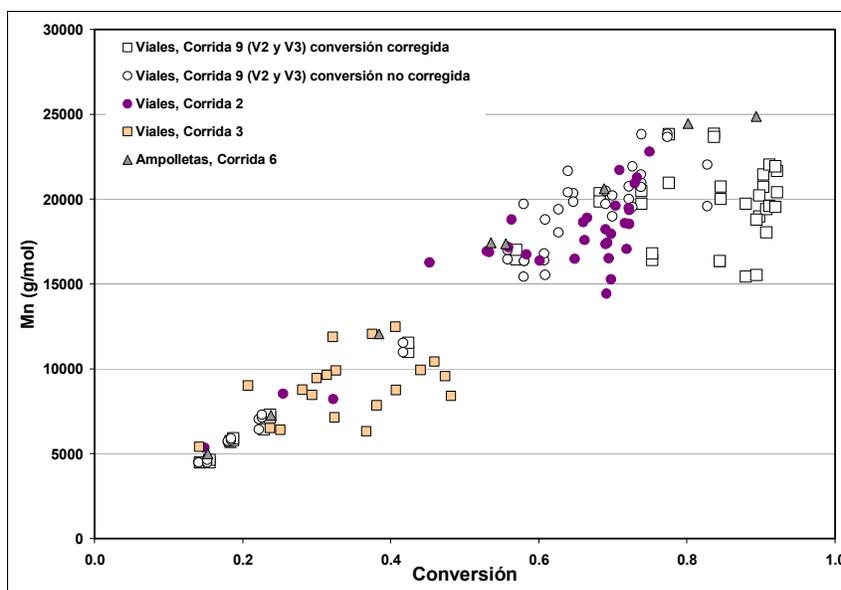
**Fig. 3.24** Comparación de los resultados experimentales de conversión vs. tiempo, a 120° C y [TEMPO]/[BPO]=1.1, usando la técnica de polimerización en viales y ampolletas.

En la Figura 3.25 se puede apreciar la mejora que hubo entre los resultados de la corrida 9 (V2 y V3) en comparación con la corrida 9 (V1) al haber disminuido las fugas de material marcados por cuadrados y círculos vacíos, y cuadrados y círculos llenos, respectivamente.

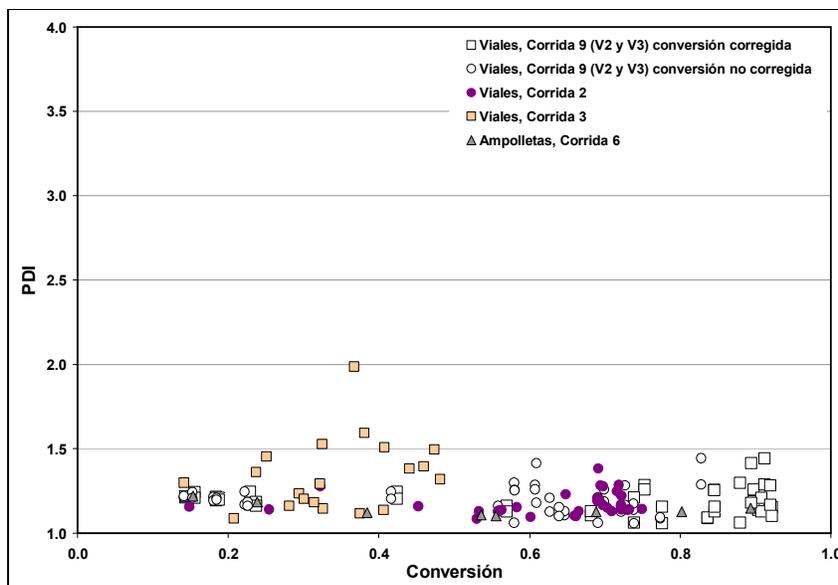


**Fig. 3.25** Resultados de conversión vs. tiempo, a 120° C y  $[TEMPO]/[BPO]=1.1$ , usando la técnica de polimerización en viales.

En las Figuras 3.24 y 3.25 se pueden apreciar los resultados preliminares obtenidos en las corridas 2, 3 y 4 cuyas conversiones son menores a las obtenidas en las polimerizaciones realizadas posteriormente. Inicialmente, al tener los resultados de las polimerizaciones preliminares se trataron de hacer simulaciones que se acercaran a esos resultados, haciendo modificaciones a las constantes cinéticas. Se muestra una de estas simulaciones en las figuras 3.24 y 3.25, identificada como Simulación Predici “Alterná”. El no haber contado con resultados experimentales posteriores (corridas 5, 6, 8 y 9) nos hubiese conducido a tener resultados erróneos y, por ende, a conclusiones falsas.



**Fig. 3.26** Comparación de los resultados experimentales de  $M_n$  vs. conversión, a 120° C y  $[TEMPO]/[BPO]=1.1$ , usando la técnica de polimerización en viales y ampolletas.



**Fig. 3.27** Comparación de los resultados experimentales de PDI vs. conversión, a 120° C y  $[TEMPO]/[BPO]=1.1$ , usando la técnica de polimerización en viales y ampollitas.

Al igual que en las Figuras 3.21 y 3.22, en esta corrida (9 (V2 y V3)), aunque se obtuvieron mejores resultados de conversión en las conversiones mayores a 80%, se observa una mayor dispersión, tanto en peso molecular como en polidispersidad. Quizá se puede observar una mayor linealidad en la corrida 9 (V1) porque en esa corrida solo se hizo un vial por cada tiempo. Cabe mencionar que también se hicieron dos mediciones del peso molecular en cada muestra tanto en la corrida 9 (V1) como en la 9 (V2 y V3), por lo que también por cada muestra se tienen dos valores de PDI.

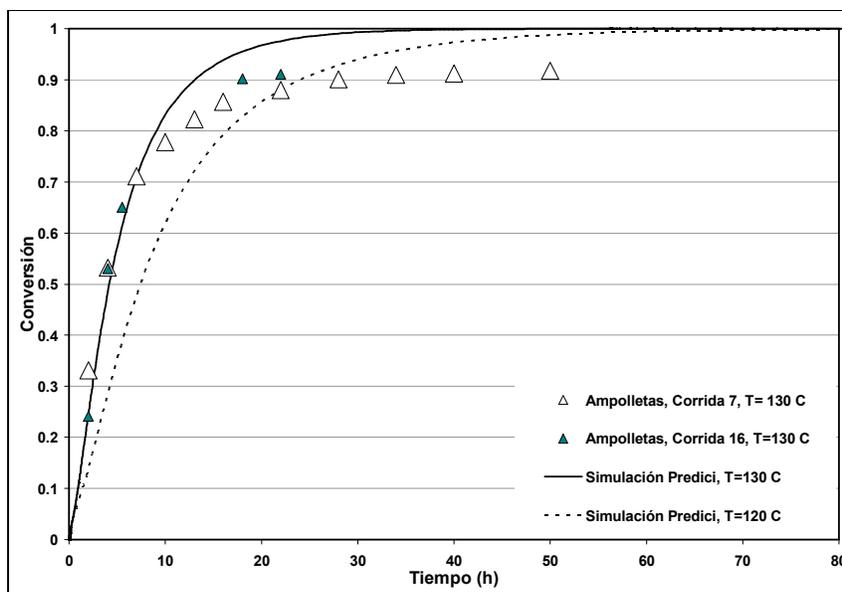
Todo el trabajo realizado durante esta etapa de este proyecto de investigación, (corridas 2, 3 9 (V1) y 9 (V2 y V3)), y el haber realizado las corridas 5, 6 y 8 para tener valores con los cuales comparar, nos llevó a validar el método de viales. Es muy importante tomar en cuenta que cuando se realicen polimerizaciones en viales se tomen en cuenta todas las recomendaciones para obtener mejores resultados, pues es fácil cometer errores, y no todos los laboratorios cuentan con la infraestructura necesaria para llevar a cabo la polimerización en ampollitas. El no tener cuidado con la polimerización en viales nos puede llevar a proponer conclusiones erróneas.

### 3.4.4 Efecto de la temperatura

Los primeros estudios y resultados de las simulaciones NMRP de estireno con TEMPO y BPO se basaron en un conjunto de condiciones: 120° C y una relación de  $[TEMPO]/[BPO]=1.1$ . En las Figuras 3.28, 3.29 y 3.30 se muestran resultados experimentales y los perfiles calculados de conversión contra tiempo,  $M_n$  contra conversión y PDI contra conversión, respectivamente, a 130° C con una presión dentro de las ampollitas de 0.03 mbar y una relación  $[TEMPO]/[BPO]=1.1$ . En la Figura 3.28, también se muestra el

perfil simulado de conversión contra tiempo a 120° C. Como es de esperarse, la polimerización procede más rápido a 130° C que a 120° C.

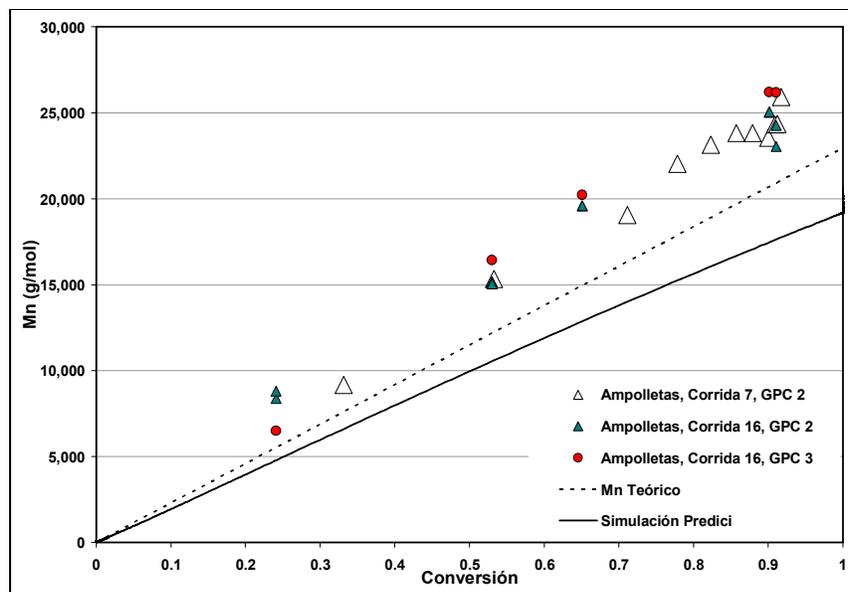
Al igual que en la temperatura de 120° C la concordancia entre los resultados experimentales y el perfil pronosticado de la simulación en Predici® es buena hasta el 70% de conversión del monómero. A conversiones mayores el perfil calculado sobreestima significativamente la rapidez de polimerización.



**Fig. 3.28** Comparación de los resultados experimentales a 130° C y predicciones del modelo de conversión vs. tiempo, a 120° C y 130° C,  $[TEMPO]/[BPO]=1.1$ , usando la técnica de polimerización en ampolletas.

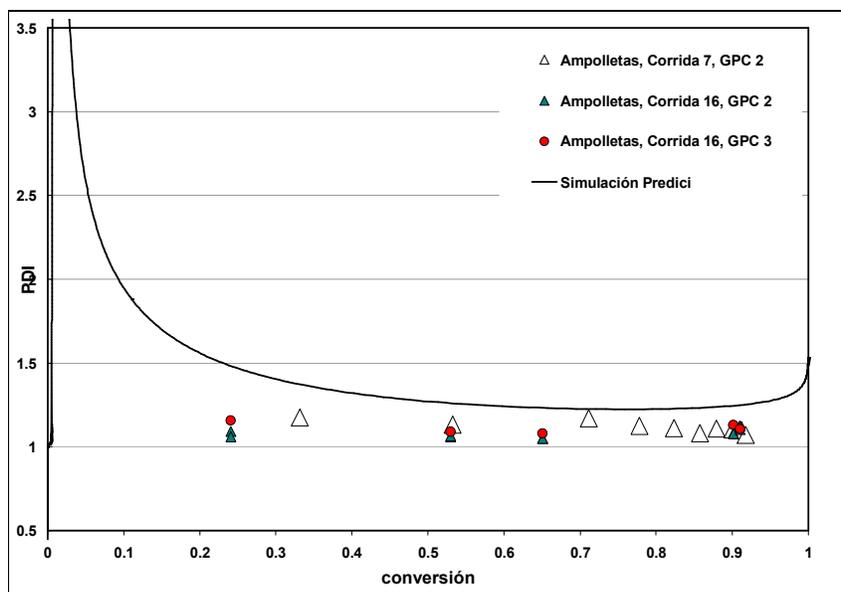
En la Figura 3.28 se muestran los resultados experimentales de la corrida 7 (triángulos vacíos) realizada en el laboratorio de la Universidad de Waterloo y una repetición, la corrida 16 (triángulos llenos), llevada a cabo en la UNAM. A excepción de los dos últimos puntos que quedan ligeramente por encima a los de la corrida 7, se puede decir que en ambas corridas se obtuvieron datos repetibles.

Los perfiles de  $M_n$  contra conversión, tanto el teórico como el calculado con el modelo de Bonilla et al.<sup>3</sup> caen por debajo de los resultados experimentales, aunque son más cercanos que en el caso en que en la temperatura es de 120° C. Se observa una ligera reducción en los valores de  $M_n$  en el perfil obtenido a 130° C, con respecto a 120° C, lo cual es un efecto esperado de la temperatura sobre el peso molecular en la polimerización por radicales libres. En la Figura 3.29 se muestran los pesos moleculares de las dos corridas mencionadas en el párrafo anterior, evaluadas en el GPC de la Universidad de Waterloo (GPC 2), y la corrida 16 también evaluada por el GPC de la Facultad de Química de la UNAM (GPC 3). Se observa que hay buena concordancia entre los valores de  $M_n$  obtenidos con los tres cromatógrafos.



**Fig. 3.29** Comparación de los resultados experimentales, teóricos y predicciones de modelo de  $M_n$  vs. conversión a  $130^\circ\text{C}$  y  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=1.1$  usando la técnica de polimerización en ampollitas.

En el caso de PDI contra conversión, una vez más el modelo pronostica valores altos de PDI en la etapa inicial de la polimerización. Sin embargo, en este caso la tendencia hacia valores bajos de PDI (menores que 1.3) se presenta más tarde, en comparación con la temperatura de  $120^\circ\text{C}$ . También se observa que los resultados de PDI, tanto experimentales como los pronosticados con el modelo, son ligeramente mayores que los obtenidos a  $120^\circ\text{C}$ . La concordancia entre los datos experimentales y el perfil simulado de PDI vs. conversión no es tan buena como en el caso de  $120^\circ\text{C}$ .



**Fig. 3.30** Comparación de los resultados experimentales, teóricos y predicciones de modelo de PDI vs. conversión a  $130^\circ\text{C}$  y  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=1.1$  usando la técnica de polimerización en ampollitas.

También se observa en la Figura 3.30, en el intervalo de conversión de 90 a 100%, que el PDI se incrementa de 1.2 a 1.6. La polidispersidad determinada por el GPC parece no detectar el incremento interesante a muy altas conversiones.

### 3.4.5 Comparación con experimentos de Veregin<sup>1,8</sup>

Como se dijo al principio de este capítulo, originalmente se decidió hacer reacciones con concentraciones de las cuales ya se tuviera una referencia para poder comparar los resultados.

Haciendo una revisión bibliográfica se encontró que el grupo de Georges<sup>1,8</sup> tenía dos trabajos publicados en los que reportan resultados experimentales, y aunque no dan detalles de su técnica de polimerización, se menciona que fue hecha en un matraz redondo de tres bocas, bajo atmósfera de nitrógeno o argón, muy parecido al matraz Schlenk utilizado en la corrida 1. Debido a que las constantes cinéticas de rapidez para activación y desactivación en NMRP de estireno con TEMPO han sido estimadas usando datos experimentales generados por el grupo de Georges, no debe sorprendernos que nuestras predicciones del modelo concuerden mejor con los resultados experimentales generados por la corrida 1.

Adicionalmente, también se realizó una comparación entre los resultados experimentales reportados por Veregin et al.<sup>8</sup> del grupo de Georges, y los nuestros, los cuales se muestran en las Figuras 31 y 32. Como se puede observar en la Figura 31, comparando la corrida 7 (130° C, [TEMPO]/[BPO]=1.1), corrida 6 (120° C, [TEMPO]/[BPO]=1.1) y los resultados reportados por Veregin (125° C, [TEMPO]/[BPO]=1.1), se puede observar que los valores de  $M_n$  correspondientes a la corrida 6 queda ligeramente por encima de los correspondientes a una temperatura de 125° C, y también por encima de los de 130° C.

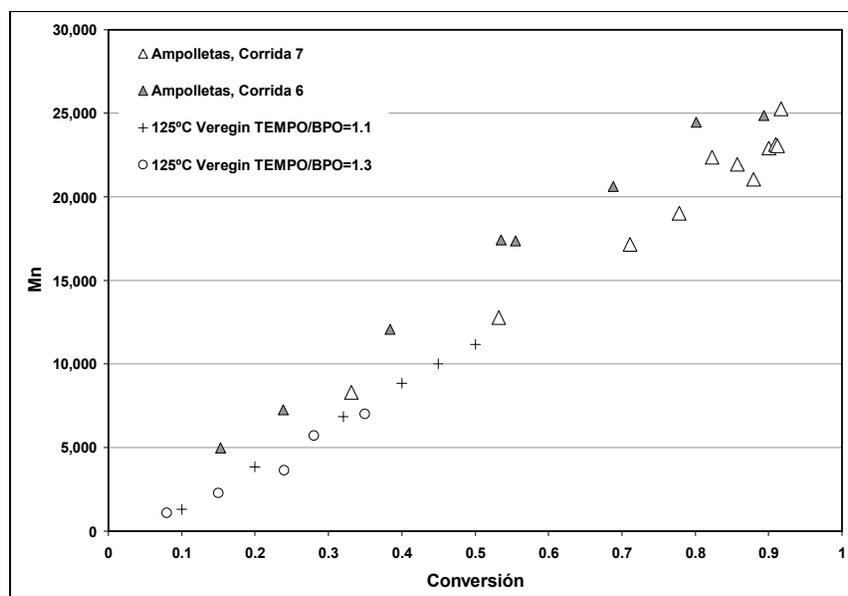
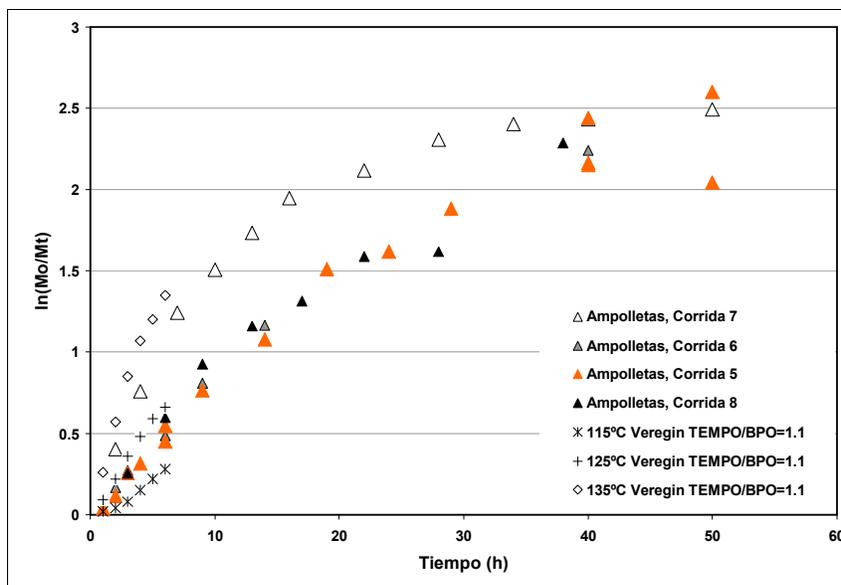
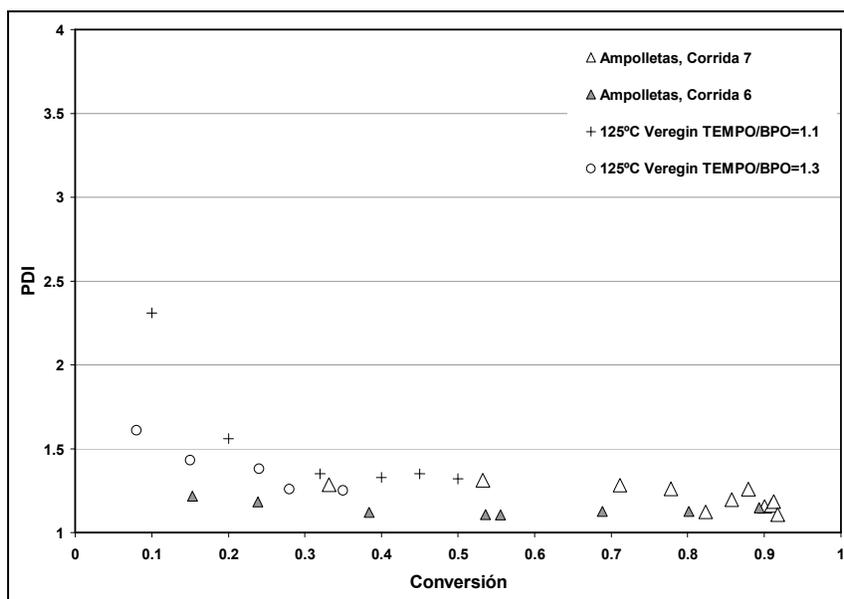


Fig. 3.31 Comparación de los resultados experimentales de  $M_n$  vs. conversión a 120, 125 y 130° C y [TEMPO]/[BPO]=1.1.



**Fig. 3.32** Comparación de los resultados experimentales de  $\ln(M_0/M_t)$  vs. conversión a 115, 120, 125, 130 y 135° C y  $[TEMPO]/[BPO]=1.1$ .

En la Figura 3.32 se puede ver muy claramente una tendencia a aumentar los valores de  $\ln(M_0/M_t)$  de la temperatura de 115, 120, 125, 130 y 135° C. Desafortunadamente, sólo se cuenta con valores menores a las 10 horas que corresponden a valores menores a 60 % de conversión del monómero.



**Fig. 3.33** Comparación de los resultados experimentales de PDI vs. conversión a 120, 125 y 130° C y  $[TEMPO]/[BPO]=1.1$ .

Al observar la Figura 3.33 vemos que los valores de PDI obtenidos en la corrida 7 coinciden con los obtenidos por Verigin a 125° C de la relación TEMPO/BPO=1.1.

### 3.4.6 Efecto de la Relación Molar [TEMPO]/[BPO]

La Figura 3.34 indica el efecto de la relación de la concentración de TEMPO con respecto a la concentración de BPO ([TEMPO]/[BPO]) en la rapidez de polimerización, expresada como conversión contra tiempo, a 120° C. Los resultados experimentales y los perfiles simulados de las relaciones de [TEMPO]/[BPO] de 0.9, 1.1, 1.2 y 1.5 se muestran en la Figura 3.34. Como es de esperarse, a mayor valor de la relación (mayor cantidad de TEMPO alimentado a la reacción) disminuye la rapidez de polimerización. Ambos, resultados experimentales y los perfiles simulados, indican esta tendencia. Sin embargo, el efecto es mucho más pronunciado en los resultados experimentales que en las predicciones del modelo. El modelo predice un cruce de curvas; a medida que la relación [TEMPO]/[BPO] se incrementa, se alcanzan valores más altos en los valores límites de conversión. Este cruce de curvas no se observa en los resultados experimentales, pero se puede explicar por el hecho de que los errores experimentales parecen ser más altos que la sensibilidad requerida en la región de altas conversiones para observar este efecto.

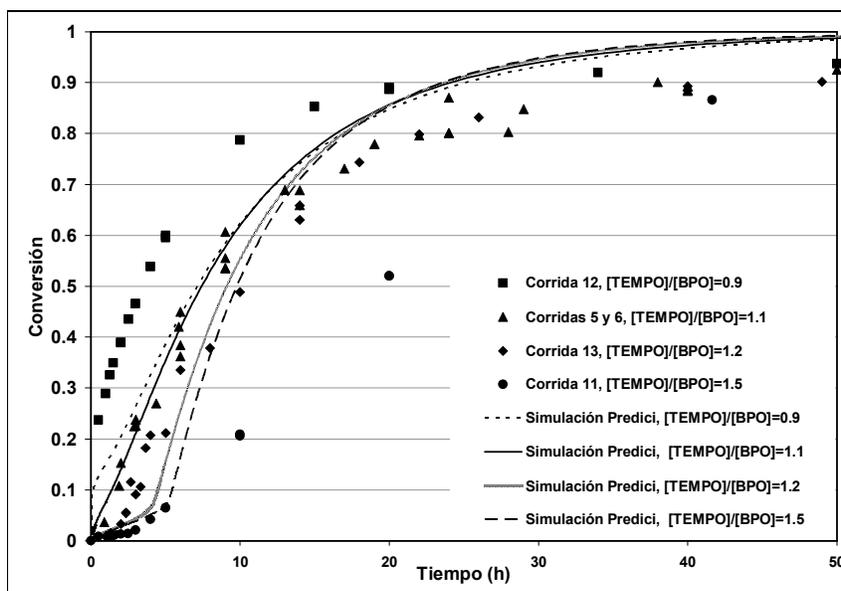


Fig. 3.34 Efecto de la relación molar [TEMPO]/[BPO] sobre la rapidez de polimerización a 120° C.

Otra característica importante de la polimerización NMRP captada con los resultados experimentales, observada en la relación [TEMPO]/[BPO]=1.5, es la existencia de un aparente tiempo de inducción, relacionado al tiempo requerido para alcanzar un equilibrio entre la activación y desactivación de radicales de polímero, el cual dura alrededor de 2.5 horas en esas condiciones.

La Figura 3.35 muestra los perfiles correspondientes a los de la Figura 3.34 para peso molecular promedio numeral,  $M_n$ . Los símbolos y las líneas corresponden a las mismas relaciones  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  usadas en la Figura 3.34. Se observa que los valores de  $M_n$  aumentan cuando la relación  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  disminuye, a saber, cuando la rapidez de polimerización se incrementa. En la polimerización por radicales libres convencional,  $M_n$  decrece debido al incremento de rapidez de la terminación bimolecular cuando se incrementa la temperatura, la cual domina sobre el incremento de la rapidez de propagación. En CLRP los efectos de la terminación bimolecular se suprimen en gran parte, así que el incremento de la temperatura promueve el crecimiento controlado de las cadenas de polímero permitiendo a las cadenas crecer más rápido con el insignificante incremento de los pasos de terminación. El modelo capta muy bien este comportamiento, pero todos los perfiles se encuentran por debajo de los datos experimentales, lo cual ya se notó en la subsección anterior.

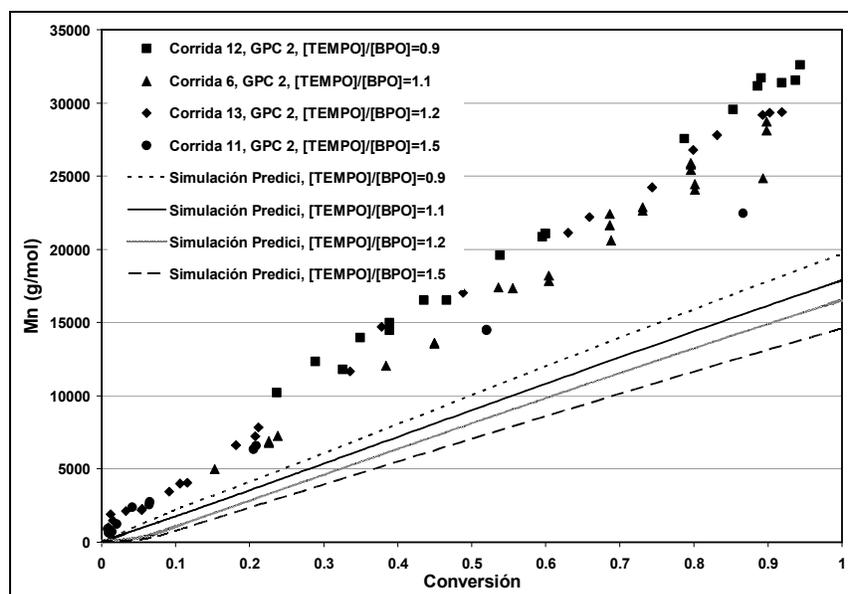
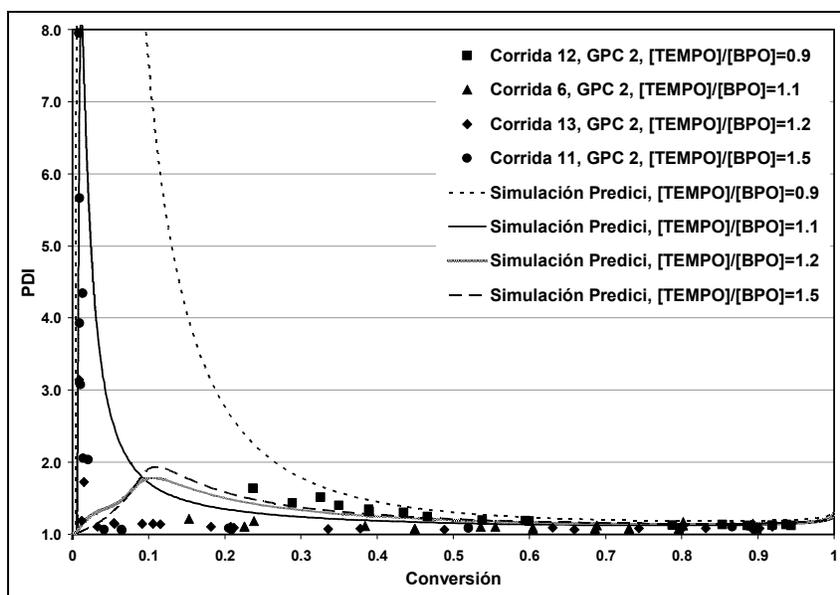


Fig. 3.35 Efecto de la relación molar  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  sobre el peso molecular promedio numeral  $M_n$  a  $120^\circ\text{C}$ .

La Figura 3.36 muestra una comparación de las simulaciones del modelo contra los resultados experimentales de PDI versus conversión, a  $120^\circ\text{C}$ , a las mismas relaciones de  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  analizadas en las Figuras 3.34 y 3.35. Los resultados experimentales de  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=0.9$  indican que el PDI es más alto que los valores correspondientes a las otras relaciones, conversiones intermedias. En esta relación, es hasta el 60% de conversión del monómero que se logra alcanzar el mismo nivel en PDI (alrededor de 1.2), el cual es alcanzado mucho más pronto en los otros casos.

Los resultados experimentales de PDI a las relaciones de  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  de 1.1, 1.2 y 1.5 no muestran mucha diferencia. Se obtuvieron valores muy bajos, entre 1.07 y 1.2, para esas tres relaciones, y parecen más como réplicas de las mismas condiciones que resultados a diferentes condiciones. Esto significa que

se puede alcanzar un muy buen control con una relación  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=1.1$ , el cual es cercano al caso equimolar, dada la eficiencia del iniciador. Los perfiles simulados para las relaciones  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=0.9$  y  $1.1$  indican que se obtienen valores de PDI altos a conversiones intermedias, siendo los valores más altos de PDI en la relación  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=0.9$ . Los perfiles calculados para las relaciones  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=1.2$  y  $1.5$  indican que el valor máximo de PDI en ese intervalo de conversión es significativamente reducido disminuyendo hacia valores más altos de conversión a medida que la relación se incrementa, aunque el perfil en  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=1.5$  indica valores de PDI mas altos que los del perfil de  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=1.2$ . Se tomaron muchas muestras durante el periodo de muy bajas conversiones en los experimentos de  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=1.5$ . Es muy interesante observar que los PDI medidos en esta relación indican la tendencia pronosticada por el modelo, principalmente que los valores de PDI obtenidos alcanzan valores tan altos como 8.0, a muy bajas conversiones. Sin embargo, esos PDI medidos a  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=1.5$  en las etapas tempranas de la polimerización, no concuerdan con el perfil simulado para esa relación, la cual indica un valor máximo de PDI de 1.93 al 11% de conversión del monómero, mientras que el valor máximo de PDI experimental es de 7.95 obtenido a 0.8% (menores al 1% de conversión).



**Fig. 3.36** Efecto de la relación molar  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  sobre el índice de polidispersidad, PDI, a  $120^\circ\text{C}$ .

Por último, las Figuras 3.37, 3.38 y 3.39 muestran una comparación de las predicciones del modelo contra resultados experimentales de conversión contra tiempo,  $M_n$  contra conversión y PDI vs. conversión, respectivamente, para NMRP de estireno a  $130^\circ\text{C}$  y  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=0.9, 1.1$  y  $1.3$ . Como en el caso a  $T=120^\circ\text{C}$  (Figuras 3.34 - 3.36), las predicciones del modelo muestran las tendencias correctas, pero la concordancia cuantitativa no es buena, particularmente en la relación  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  de  $1.5$ . En

este caso se observa otra vez lo discutido anteriormente. Algunas de las constantes cinéticas para NMRP de estireno usadas en los cálculos con el modelo (tomadas de la literatura) podrían no ser correctas.

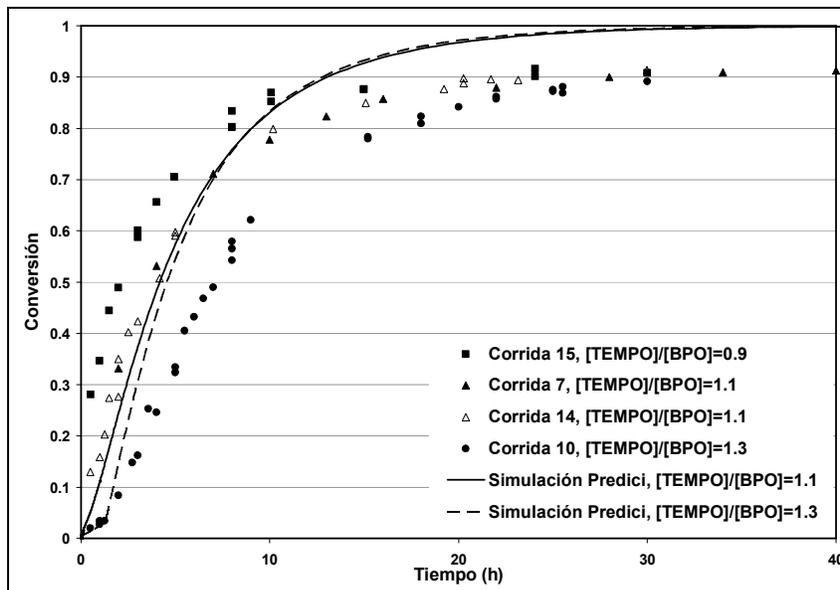


Fig. 3.37 Efecto de la relación molar  $[TEMPO]/[BPO]$  sobre la rapidez de polimerización a 130° C.

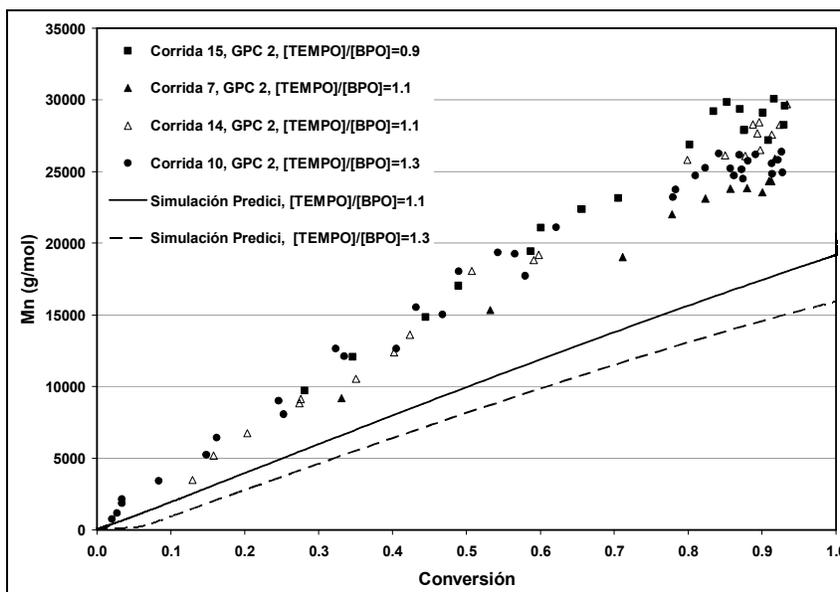


Fig. 3.38 Efecto de la relación molar  $[TEMPO]/[BPO]$  sobre el peso molecular promedio numérico  $M_n$  a 130° C.

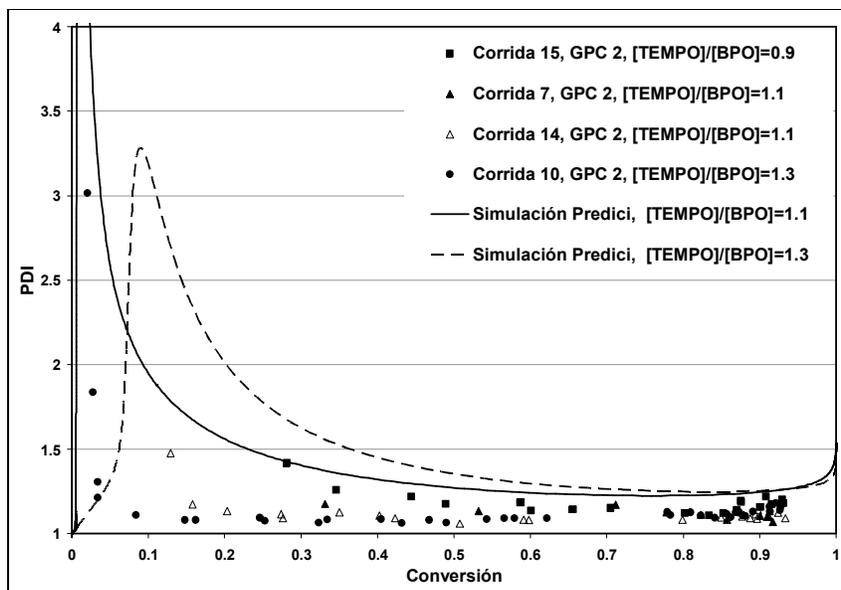


Fig. 3.39 Efecto de la relación molar  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  sobre el índice de polidispersidad, PDI, a  $130^\circ \text{C}$ .

En el siguiente capítulo se demuestra que la concordancia entre los perfiles simulados y algunos de los resultados experimentales presentados en esta tesis pueden ser mejorados si se ajustan algunos parámetros relacionados con la iniciación (eficiencia del iniciador), iniciación térmica y la llamada reacción de incremento de rapidez.

Las adecuadas tendencias cualitativas pronosticadas con el modelo y la descripción cuantitativa inexacta del comportamiento del sistema de polimerización sugiere que las constantes cinéticas reportadas en la literatura podrían ser lo suficientemente confiables para fines predictivos. Parece que algunas de estas constantes cinéticas (las relacionadas a la activación y desactivación de radicales de polímero) están sesgadas hacia altas velocidades de polimerización, debido a las técnicas de polimerización usadas para generar los resultados experimentales usados en los estudios previos de estimación de parámetros. El hecho de que se obtienen desviaciones importantes en la rapidez de polimerización a altas conversiones sugiere que los efectos de control difusional (en las reacciones de terminación, propagación, activación y desactivación) podrían jugar un papel importante. Sin embargo, también puede ser posible que el mecanismo de reacción esté incompleto o sea impreciso.

## CAPÍTULO 4

### EVALUACIÓN DE LA IMPORTANCIA DE LOS EFECTOS DE CONTROL DIFUSIONAL SOBRE LA RAPIDEZ DE POLIMERIZACIÓN Y LA EVOLUCIÓN DE PESOS MOLECULARES.\*

#### RESUMEN

Se modificó un modelo cinético derivado previamente para la polimerización radicalica de estireno mediada por nitroxidos, (NMRP) de estireno se modificó considerando efectos de control difusional (ECD) en las reacciones de terminación bimolecular, propagación de monómero, activación del polímero durmiente y desactivación del radical polimérico.

Se utilizó la teoría del volumen libre para incorporar ECD en el modelo. Se encontró que la inclusión de ECD en la reacción de terminación aumenta el carácter viviente del sistema, mientras que la inclusión de ECD en las reacciones de propagación, activación y desactivación lo empeora. Aunque la inclusión de todos los ECD en el modelo cinético mejoran ligeramente su desempeño, reduciendo las desviaciones obtenidas en los resultados experimentales de rapidez de polimerización y la evolución de pesos moleculares en NMRP bimolecular de estireno, usando 2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiperidina (TEMPO) como controlador y peróxido de benzoílo (BPO) como iniciador, parece que no se justifica agregar los cuatro parámetros de volumen libre.

En otra serie de experimentos se adicionó en forma semicontinua el iniciador azo-bis-isobutironitrilo (AIBN) (varias inyecciones de iniciador disuelto en tolueno a intervalos definidos) en NMRP de estireno. Se encontró que los ECD son más significativos, pero se observó que hay una dependencia fuerte de la rapidez de polimerización con la frecuencia de adición de las inyecciones de iniciador (se observó un máximo en la rapidez de polimerización a una cierta frecuencia de adición de las inyecciones) lo cual no pudo ser explicado adecuadamente en términos de los ECD.

#### 4.1 INTRODUCCIÓN

La polimerización radicalica mediada por nitroxidos (nitroxide mediated radical polymerization, NMRP) es una de las áreas más avanzadas de la polimerización radicalica “controlada”/ “viviente” (controlled living radical polymerization, CLRP). Como ya se ha mencionado en los capítulos precedentes, utilizando la técnica CRP se pueden sintetizar copolímeros bien definidos injertados y en bloque, en gradiente y periódicos, estrellas, peines, redes poliméricas, polímeros funcionalizados en un extremo.<sup>1</sup> Estos materiales encuentran uso como adhesivos, surfactantes, dispersantes, lubricantes, geles, aditivos y

---

\* Traducción del artículo: Roa-Luna, M., Díaz-Barber, M. P., Vivaldo-Lima, E., Lona, L. M. F. McManus, N. T., Penlidis, A. Assessing the Importance of Diffusion-Controlled Effects on Polymerization Rate and Molecular Weight Development in Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene *Journal of Macromol. Sci. A: Pure Appl. Chem.* (2007) **44**, 193-203.

elastómeros termoplásticos, así como también en muchas aplicaciones electrónicas y biomédicas.<sup>1</sup> Están comenzando a producirse estabilizadores sintetizados por NMRP a escala industrial.<sup>2-4</sup>

La literatura sobre la química de NMRP, centrada en el diseño y síntesis de controladores más eficientes, ha sido revisada por Hawker<sup>5</sup> y los estudios cinéticos de la polimerización radicalica viviente, incluida NMRP, ha sido revisada por el grupo de Fukuda.<sup>6,7</sup> El entendimiento cinético/mecanístico de NMRP, considerando el estado cuasiestacionario (QSS) de los radicales vivos y el cuasi-equilibrio (QSE) de los radicales persistentes está en un estado muy avanzado.<sup>6-15</sup> Cuando las reacciones laterales no consideradas en el mecanismo de reacción estándar de NMRP o cuando las condiciones de polimerización quedan fuera de los límites teóricos impuestos por la aproximación de QSS son tomadas en cuenta, resulta más conveniente usar modelos matemáticos basados en mecanismos de reacción detallados (que incluyan las reacciones laterales específicas) y resolver las ecuaciones sin las suposiciones del QSS o del QSE, tal como lo propusieron Zhang y Ray,<sup>16</sup> y Bonilla et al.<sup>17</sup>

Los ECD han sido considerados en el modelamiento de CLRP por algunos autores con el fin de explicar algunas desviaciones respecto a la rapidez de polimerización y a la evolución de los pesos moleculares. En el caso de NMRP, se han usado correlaciones empíricas solo para el efecto gel.<sup>16, 18, 19</sup> Las reacciones de propagación, activación y desactivación, así como reacciones de terminación, han sido modeladas con ECD usando la teoría del volumen libre en el caso de la polimerización INIFERTER<sup>20</sup> y ATRP,<sup>21</sup> y RAFT.<sup>22,23</sup> Se ha propuesto que los ECD en las reacciones de propagación, terminación, activación y desactivación pueden explicar la aceleración en la rapidez de polimerización cuando se agrega AIBN en forma semicontinua (inyecciones discretas de iniciador en intervalos regulares) en NMRP de estireno.<sup>24</sup> Sin embargo en esos estudios se presentaron muy pocas simulaciones y la discusión fue muy limitada.

En este capítulo, el modelo cinético detallado para NMRP propuesto por Bonilla et al.<sup>17</sup> se modificó incluyendo ECD en todas las reacciones que involucran moléculas poliméricas (terminación bimolecular de radicales, propagación de monómero, activación del polímero durmiente y desactivación del radical polimérico) usando la teoría del volumen libre. Se presentan análisis de sensibilidad paramétrica sobre el efecto de los parámetros de volumen libre en la rapidez de polimerización y en el desarrollo del peso molecular. Las predicciones del modelo se compararon contra los resultados experimentales de NMRP bimolecular de estireno, usando TEMPO y BPO, y de NMRP bimolecular de estireno usando TEMPO y AIBN, con una adición semicontinua del iniciador.<sup>24</sup>

## 4.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los resultados experimentales para NMRP bimolecular de estireno, usando TEMPO y BPO en una relación molar de  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]=1.1$  y  $T = 120^\circ \text{C}$ , utilizados en la primer parte de este capítulo fueron generados por nuestro grupo de investigación.<sup>25, 26</sup> (Capítulo 3 de esta tesis y resultados adicionales obtenidos en la Universidad de Waterloo.<sup>25</sup>

Los resultados experimentales para NMRP bimolecular de estireno a  $T= 120^\circ \text{C}$ , usando TEMPO y AIBN (agregado en forma semicontinua) con una relación molar de  $[\text{TEMPO}]/[\text{AIBN}]$  entre 0.87 y 1.8, utilizados en la segunda parte de este capítulo, fueron tomados de Díaz-Camacho et al.<sup>24</sup>

## 4.3 MODELO MATEMÁTICO

El mecanismo de polimerización y el modelo cinético utilizados en este capítulo son los mismos que los propuestos por Bonilla et al.<sup>17</sup> El mecanismo de polimerización se indica en la Tabla 4.1. Todas las constantes cinéticas están listadas en la Tabla 4.2.

Con excepción de la eficiencia del iniciador,  $f$ , y la constante cinética la reacción de “incremento de rapidez”,  $k_{h3}$ , los cuales fueron usados como parámetros de ajuste en algunas situaciones, para todas las demás constantes cinéticas se usaron valores fijos tomados de la literatura.

Las ecuaciones del modelo para el caso por lotes fueron resueltas con un programa en lenguaje Fortran desarrollado en el grupo de trabajo del asesor de la suscrita.<sup>27</sup> También se usó el software comercial Predici<sup>®</sup> para simular todas las condiciones de polimerización estudiadas en este capítulo, incluyendo todas las simulaciones relacionadas a la adición semicontinua de AIBN. Los perfiles producidos con nuestro programa en lenguaje Fortran para el caso en lotes empalman en forma casi total con los perfiles producidos con Predici<sup>®</sup>.

Las reacciones de propagación, terminación bimolecular, activación del polímero durmiente y desactivación de los radicales poliméricos con ECD fueron modeladas usando la teoría del volumen libre.<sup>20-22,24,32</sup> Las expresiones usadas para las constantes cinéticas dependientes de la conversión se muestran en la Tabla 4.3. En estas ecuaciones  $v_f$  es la fracción de volumen libre, mientras que  $v_{f0}$  es la fracción de volumen libre a condiciones iniciales. Los parámetros de volumen libre  $\beta_t$ ,  $\beta_p$ ,  $\beta_a$ , y  $\beta_d$  son los factores de “traslape” (parámetros difusionales) para las reacciones de terminación, propagación, activación y desactivación, respectivamente. Estos factores difusionales explican el hecho de que el mismo volumen libre está disponible para varias moléculas. También explican la posibilidad de separación de moléculas, una vez que las moléculas están cercanas pero aun no reaccionan.<sup>32</sup>  $T$  y  $T_{gi}$  son la temperatura de reacción y la temperatura de transición vítrea del componente  $i$ , respectivamente; y

$\alpha_i$  es el coeficiente de expansión para la especie  $i$ .  $V_i$  y  $V_t$  son el volumen de la especie  $i$  y el volumen total del sistema, respectivamente.

**Tabla 4.1** Mecanismo de Polimerización.

Descripción	Reacción
Iniciación química	$I \xrightarrow{k_d} 2R_{in} \bullet$
Dimerización de Mayo	$M + M \xrightarrow{k_{dim}} D$
Iniciación Térmica	$M + D \xrightarrow{k_{ia}} D \bullet + M \bullet$
Primera propagación (radicales primarios)	$R_{in} \bullet + M \xrightarrow{k_p} R_1 \bullet$
Primera propagación (radicales monoméricos)	$M \bullet + M \xrightarrow{k_p} R_1 \bullet$
Primera propagación (radicales diméricos)	$D \bullet + M \xrightarrow{k_p} R_1 \bullet$
Propagación	$R_r \bullet + M \xrightarrow{k_p} R_{r+1} \bullet$
Intercambio con especie durmiente (alcoxiamina monomérica)	$M \bullet + NO_x \bullet \xrightleftharpoons[k_a]{k_{da}} MNO_x$
Intercambio con especie durmiente (alcoxiamina polimérica)	$R_r \bullet + NO_x \bullet \xrightleftharpoons[k_a]{k_{da}} R_r NO_x$
Descomposición de alcoxiamina	$MNO_x \xrightarrow{k_{decomp}} M + HNO_x$
Reacción de incremento de rapidez	$D + NO_x \bullet \xrightarrow{k_{h3}} D \bullet + HNO_x$
Terminación por combinación	$R_r \bullet + R_s \bullet \xrightarrow{k_{tc}} P_{r+s}$
Terminación por desproporción	$R_r \bullet + R_s \bullet \xrightarrow{k_{td}} P_r + P_s$
Transferencia de cadena al monómero	$R_r \bullet + M \xrightarrow{k_{pM}} P_r + M \bullet$
Transferencia de cadena al dímero	$R_r \bullet + D \xrightarrow{k_{pD}} P_r + D \bullet$

**Tabla 4.2** Parámetros cinéticos utilizados en el modelo

Parámetro	Unidades	Valor o Función	Referencia
$k_{di}$ (BPO)	$s^{-1}$	$1.7 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{30000}{RT}\right)$ ; $6.94 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{29229}{RT}\right)$	16 (Figs. 1-5); 28 (perfil "alternativo" en Fig. 5)
$k_{di}$ (AIBN)	$s^{-1}$	$2.89 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{31122}{RT}\right)$	28
f (BPO)		0.55 (0.1)	16 (ver la discusión acerca del perfil "alternativo" de la Fig. 5)
f (AIBN)		0.461	
$k_{dim}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$188.97 \exp\left(-\frac{16185.1}{RT}\right)$	27
$k_{ia}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$6.359 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{36598.55}{RT}\right)$	27
$k_{p0}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	2050	29
$k_{tc0}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3.34 \times 10^8$	30
$k_{fM}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0	Despreciada
$k_{fD}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0	Despreciada
$k_{da}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$4.7905 \times 10^7$	Asumiendo la misma constante de equilibrio (K) a 125°C de la ref. 8
$k_a$	$s^{-1}$	$3 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{29634}{RT}\right)$	31
$k_{decomp}$	$s^{-1}$	$5.7 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{36639.6}{RT}\right)$	16
$k_{h3}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0.001 (0.01)	17 (27)

**Tabla 4.3** Expresiones matemáticas para los efectos de control difusional (ECD).

Reacción o Variable	Expresión Matemática	Comentarios
Propagación del monómero	$k_p = k_p^0 \exp\left[-\beta_p\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right]$	
Terminación bimolecular	$k_{tjn} = k_{tj}^0 \exp\left[-\beta_t\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right]$ , $j = c, d$	“c” se refiere a terminación por combinación y “d” a terminación por desproporción.
Activación del polímero durmiente	$k_a = k_a^0 \exp\left[-\beta_a\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right]$	
Desactivación del polímero vivo	$k_{da} = k_{da}^0 \exp\left[-\beta_d\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right]$	
Fracción de volumen libre	$v_f = \sum_{i=1}^{\text{\# of componentes}} \left[0.025 + \alpha_i(T - T_{gi})\right] \frac{V_i}{V_t}$	

#### 4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La NMRP bimolecular de estireno a 120° C, usando TEMPO y BPO a una relación molar TEMPO/BPO de 1.1, se usó como referencia en la primera parte de este estudio. El análisis de sensibilidad paramétrica para los parámetros de volumen libre (ECD), para estudiar su efecto en la rapidez de polimerización y en el desarrollo del peso molecular, así como la comparación de las predicciones del modelo (con y sin ECD) contra resultados experimentales generados en nuestro grupo de investigación<sup>25,26</sup> se presentan en el subcapítulo 4.4.1.

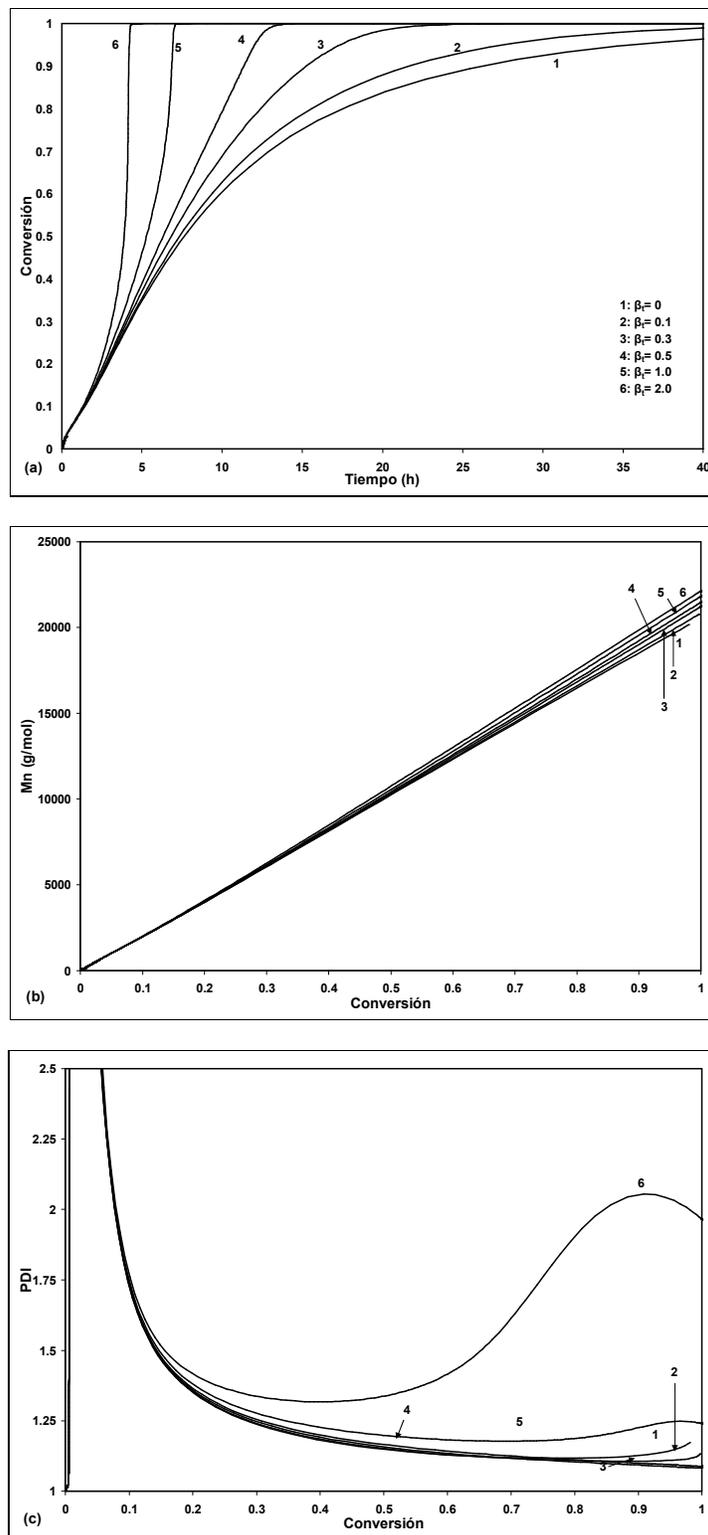
En la segunda parte de este capítulo se estudia la NMRP de estireno a 120° C, usando TEMPO y AIBN (agregado en forma semicontinua), en un intervalo de relación TEMPO/AIBN entre 0.87 y 1.8. Un estudio de simulación mucho más detallado que el presentado en Díaz-Camacho et al.<sup>24</sup> se presenta en la segunda parte de este capítulo (subcapítulo 4.4.1.) También se ofrece en este subcapítulo una comparación de las predicciones del modelo contra resultados experimentales seleccionados del artículo de Díaz-Camacho et al.<sup>24</sup>

##### 4.4.1 NMRP continua de estireno a 120° C usando TEMPO y BPO.

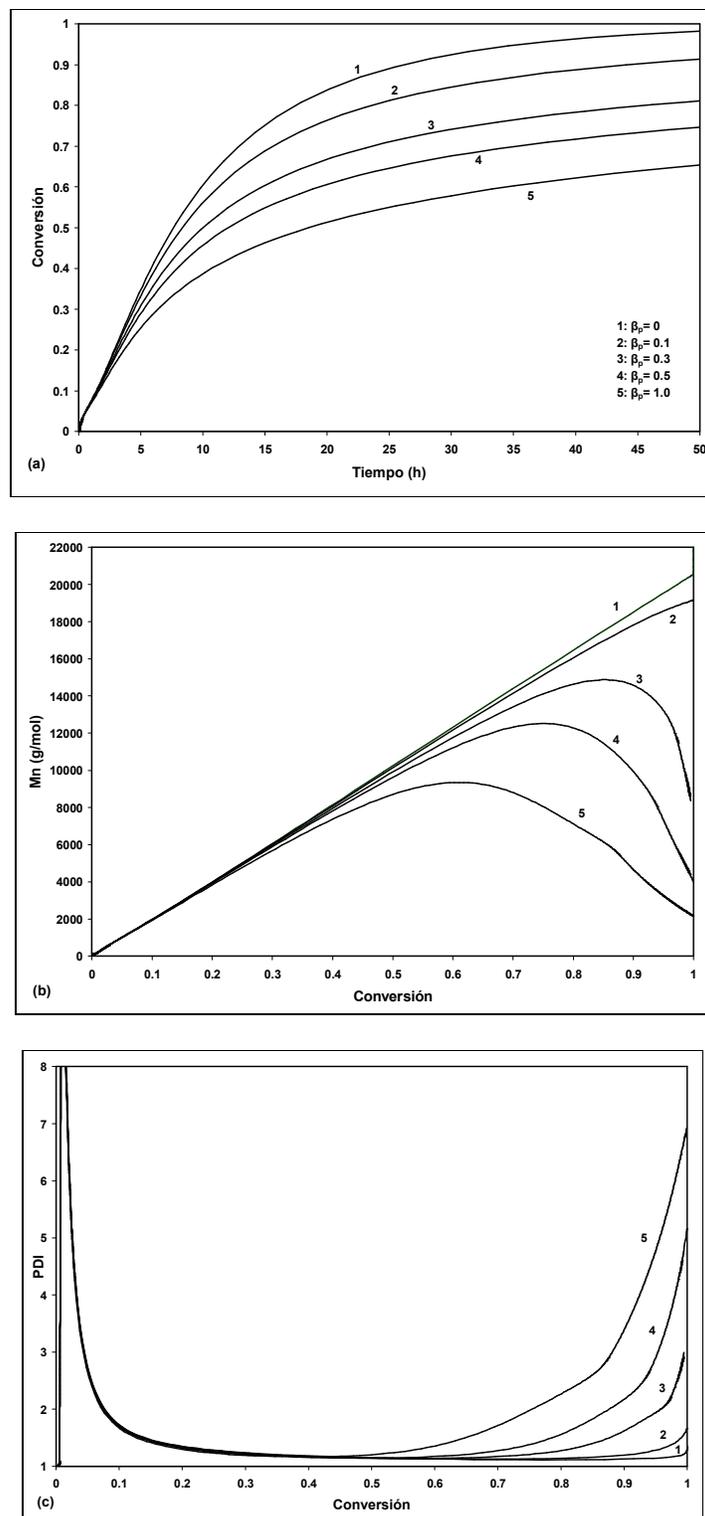
La Figura 4.1 muestra los ECD en terminación (efecto gel) sobre la rapidez de polimerización (Figura 4.1a), promedio en número de peso molecular (Fig. 4.1 b) e índice de polidispersidad (PDI) (Figura 4.1c), considerando que las otras reacciones involucran moléculas poliméricas que no tienen control difusional,

es decir,  $\beta_p = \beta_a = \beta_d = 0$ . Se consideraron los casos desde el efecto gel inexistente ( $\beta_t = 0$ ) hasta efecto gel muy fuerte ( $\beta_t = 2$ ). Se puede observar que aunque la rapidez de polimerización es muy sensible a la magnitud del parámetro volumen libre de terminación ( $\beta_t$ ) el peso molecular promedio en número,  $M_n$ , no se ve afectado significativamente por ECD en terminación (sólo se observa un ligero incremento de  $M_n$  con los incrementos de  $\beta_t$ ). En el caso de PDI, se observa el comportamiento esperado al incorporar ECD en terminación, es decir, una mejora del comportamiento viviente del sistema (PDI tiende al valor de uno),<sup>20,21</sup> cuando se consideran ECD débiles o moderados (perfiles 1 a 4 en la Figura 4.1c), pero cuando se consideran ECD de fuertes a muy fuertes, (perfiles 5 y 6), y entonces PDI aumenta significativamente. Para una polimerización convencional de estireno por radicales libres  $\beta_t = 0.45$  (efecto gel moderado) pero en el caso de ATRP de estireno se ha reportado un valor mucho más alto ( $\beta_t=2.12$ ).<sup>21</sup> Estos valores contrastan con el valor de  $\beta_t=0.15$  reportado para polimerización INIFERTER de estireno.<sup>20</sup> Sin embargo, los datos experimentales usados para estimar  $\beta_t$  en los casos de INIFERTER<sup>20</sup> y ATRP<sup>21</sup> fueron escasos y no incluían resultados en la región de alta conversión, donde se sabe que los ECD son especialmente importantes.

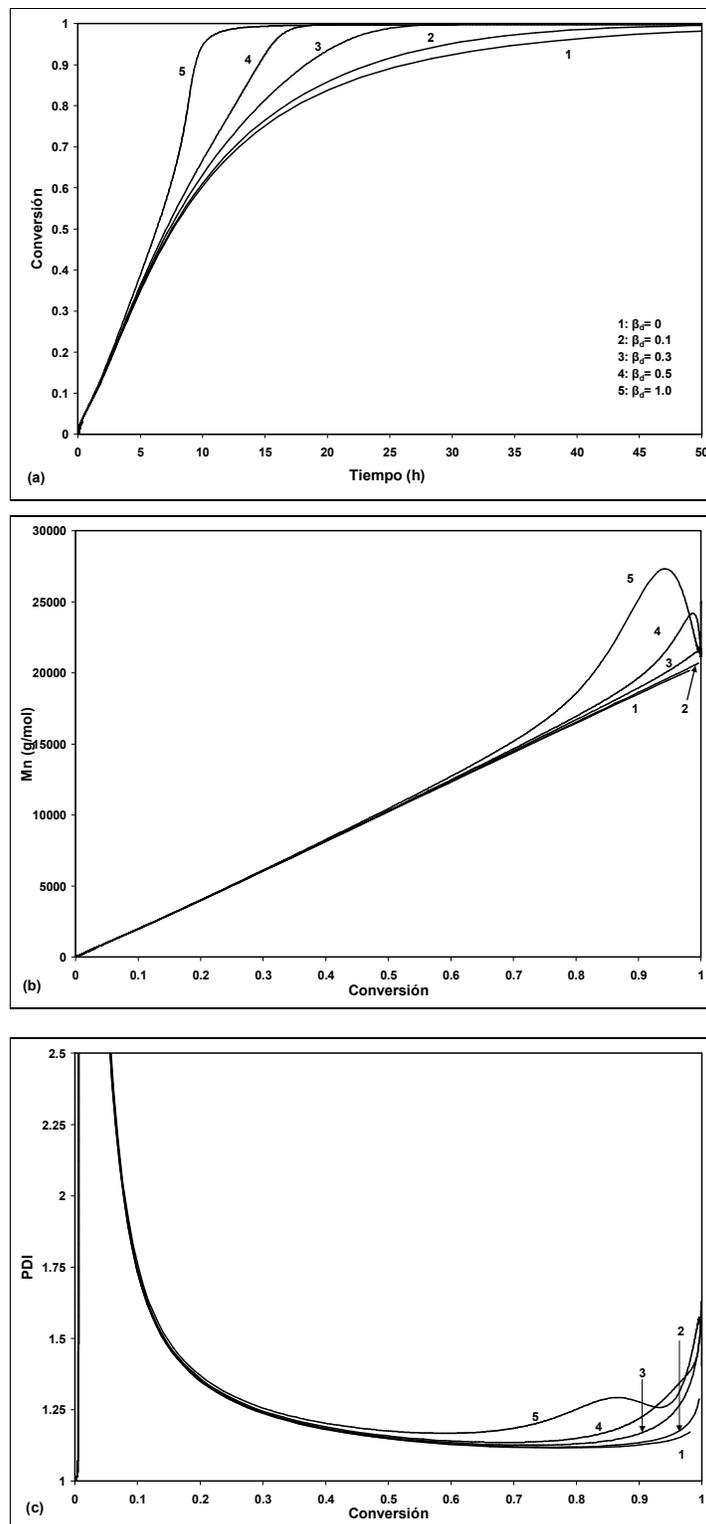
El caso del “efecto vítreo” estudiado en forma aislada (ECD en propagación, ECD despreciables en las otras reacciones) se muestra en la Figura 4.2. Al igual que para otros procesos de CRP,<sup>20,21</sup> un incremento en  $\beta_p$  produce una marcada reducción en la rapidez de polimerización (Figura 4.2a), una reducción notable en  $M_n$  (Figura 4.2b), y una tendencia hacia valores muy altos de PDI (Figura 4.2c). Este resultado no es sorprendente, ya que una reducción en la rapidez del crecimiento de cadena, sin alterar la rapidez en las reacciones de terminación de cadena, activación y desactivación, podría promover la obtención de moléculas de polímero con una amplia distribución de longitud de cadena.



**Fig. 4.1** ECD en la reacción de terminación (“efecto gel”). (a) Conversión de monómero vs. tiempo (rapidez de polimerización), (b) peso molecular numeral promedio vs. conversión, y (c) PDI vs. conversión, en NMRP de estireno a 120° C, usando TEMPO y BPO en una relación molar de TEMPO/BPO= 1.1 ( $\beta_p = \beta_a = \beta_d = 0$ ).



**Fig. 4.2** ECD en la reacción de propagación (efecto vítreo). (a) Conversión de monómero vs. tiempo (rapidez de polymerización), (b) peso molecular numeral promedio vs. conversión, y (c) PDI vs. conversión, en NMRP de estireno a 120° C, usando TEMPO y BPO en una relación molar de TEMPO/BPO=1.1 ( $\beta_t = \beta_a = \beta_d = 0$ ).



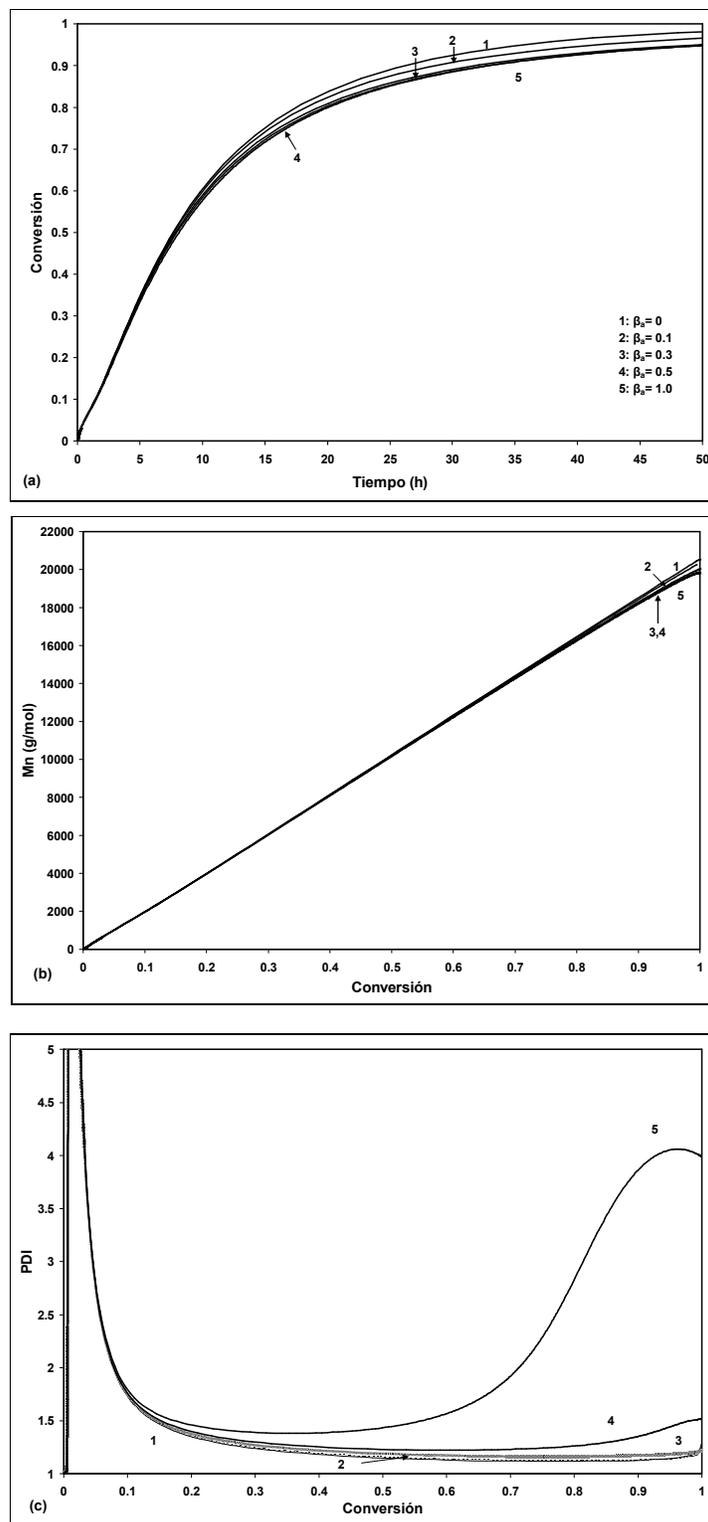
**Fig. 4.3** ECD en la reacción de desactivación. (a) Conversión de monómero vs. tiempo (rapidez de polimerización), (b) peso molecular numeral promedio vs. conversión, y (c) PDI vs. conversión, en NMRP de estireno a 120° C, usando TEMPO y BPO en una relación molar de TEMPO/BPO= 1.1 ( $\beta_t = \beta_p = \beta_a = 0$ ).

La Figura 4.3 muestra el caso cuando la desactivación de radicales de polímero se considera controlada difusionalmente, suponiendo que las otras reacciones no son controladas por difusión ( $\beta_t = \beta_p = \beta_a = 0$ ). Se observa que al incrementar el valor de  $\beta_d$  se incrementa significativamente la rapidez de polimerización (Figura 4.3a) y se observa un pequeño incremento en  $M_n$  (Figura 4.3b) y en PDI (Figura 4.3c) a una conversión de monómero superior al 70%.

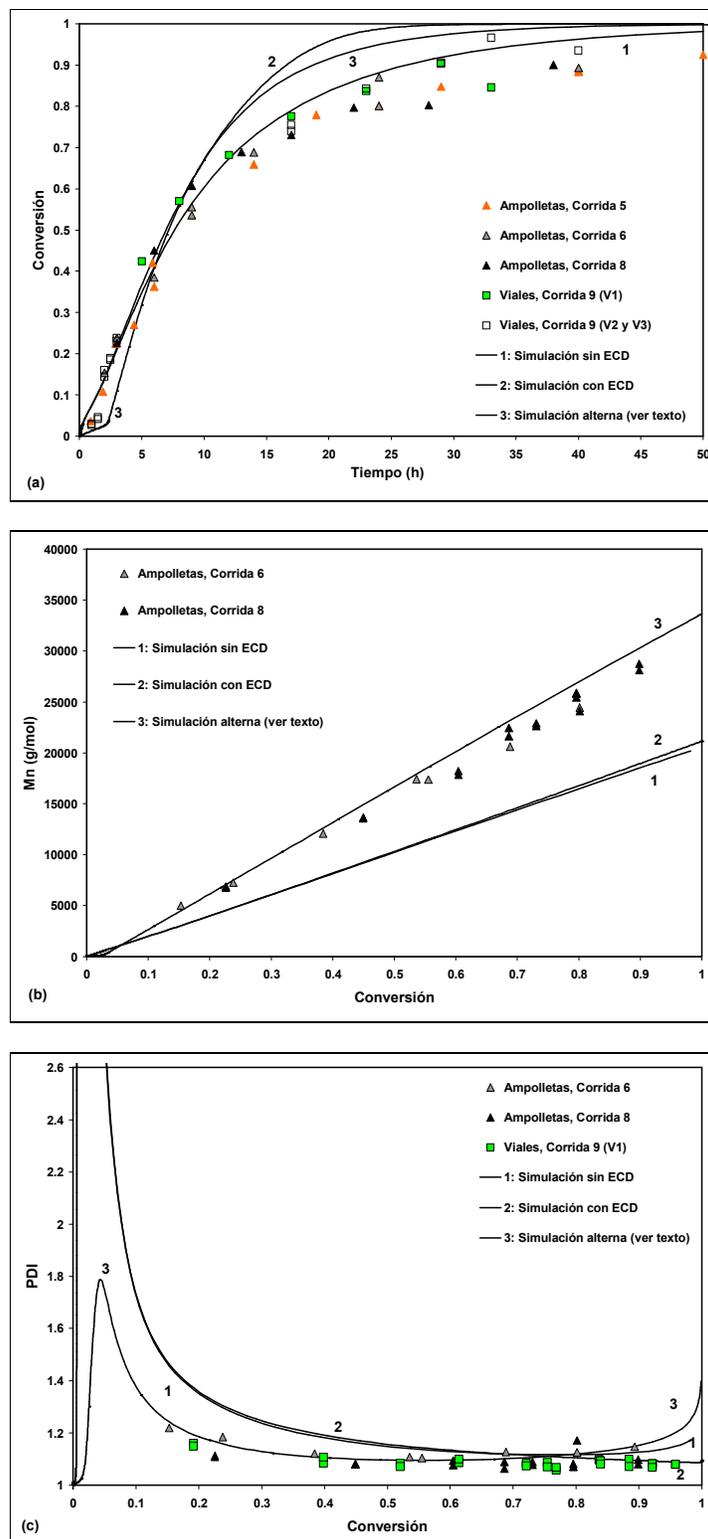
En el caso de que la activación de las moléculas de polímero durmiente sea controlada difusionalmente (despreciando ECD en las otras reacciones), incrementos en  $\beta_a$  causan una ligera reducción tanto en la rapidez de polimerización (Figura 4.4a) como en  $M_n$  (Figura 4.4b). PDI se incrementa moderadamente cuando  $\beta_a$  se incrementa de 0 a 0.5, pero cuando  $\beta_a = 1$ , PDI se incrementa bruscamente alrededor del 50% de conversión del monómero, alcanzando un máximo en PDI aproximadamente igual a 4, alrededor del 95% de conversión del monómero.

En las discusiones previas (Figura 4.1 a 4.4), las cuatro reacciones que podrían ser controladas difusionalmente (reacciones de terminación bimolecular, propagación de monómero, desactivación de polímero vivo y activación de polímero durmiente) fueron analizadas independientemente una de la otra, pero el hecho es que si los ECD están presentes, podrían afectar las cuatro reacciones en forma simultánea. El caso donde se suponen ECD moderados para las cuatro reacciones ( $\beta_t = 0.45$ ,  $\beta_p = 0.1$ ,  $\beta_d = 0.1$  y  $\beta_a = 0.01$ ) se muestra en la Figura 4.5. Los valores de  $\beta_t$  y  $\beta_p$  son típicos para la polimerización estándar por radicales libres de estireno,<sup>32</sup> mientras que  $\beta_d$  y  $\beta_a$  fueron valores dados basados en estudios previos de los ECD en reacciones de polimerización de estireno en ATRP<sup>21</sup> y en INIFERTER.<sup>20</sup> Se observa en la Figura 4.5a que el suponer ECD en las cuatro reacciones provoca que la rapidez de polimerización se incremente significativamente, pero el perfil obtenido considerando los ECD no concuerda con los resultados experimentales,<sup>25,26</sup> alejándose aún más que el perfil obtenido sin los ECD, el cual está ligeramente por encima de los datos experimentales en conversiones intermedias y altas.

Aunque la introducción de los ECD incrementa ligeramente el perfil de  $M_n$  versus conversión (Figura 5b), las mejoras son insignificantes, y ambos perfiles (con y sin ECD) subestiman significativamente la evolución de  $M_n$  con la conversión del monómero. En el caso de PDI, la introducción de los ECD en las reacciones no cambia significativamente el perfil calculado. Se obtuvo una ligera reducción en PDI a altas conversiones cuando se tomaron en cuenta los ECD, pero ambos perfiles coinciden bien con los datos experimentales, y su diferencia a altas conversiones cae dentro del error experimental, como es evidente en las repeticiones (corridas 6, 8 y 9 en la Figura 4.5c) llevadas a cabo en nuestros estudios experimentales.<sup>25,26</sup>



**Fig. 4.4** ECD en la reacción de activación. (a) Conversión de monómero vs. tiempo (rapidez de polimerización), (b) peso molecular numeral promedio vs. conversión, y (c) PDI vs. conversión, en NMRP de estireno a 120° C, usando TEMPO y BPO en una relación molar de TEMPO/BPO= 1.1 ( $\beta_t = \beta_p = \beta_d = 0$ ).



**Fig. 4.5** ECD (moderados) en (a) conversión de monómero vs. tiempo (rapidez de polimerización), (b) peso molecular numeral promedio vs. conversión, y (c) PDI vs. conversión, en NMRP de estireno a 120° C, usando TEMPO y BPO en una relación molar de TEMPO/BPO= 1.1 ( $\beta_t = 0.45$ ,  $\beta_p = 0.1$ ,  $\beta_a = 0.01$  y  $\beta_d = 0.1$ ). Resultados experimentales del capítulo 3 de esta tesis.

La discusión sobre los perfiles “alternos” que se muestran en la Figura 4.5 (a, b, c) se hace en el subcapítulo 4.4.3.

Al parecer, la introducción de los ECD en las reacciones que involucran moléculas de polímero en la NMRP de estireno a 120° C, a pesar de corroborar las tendencias observadas en otras polimerizaciones de CRP<sup>20-22,21</sup> y proveer resultados lógicos, no fue efectivo en términos de mejorar el poder predictivo del modelo desarrollado por Bonilla et al.<sup>17</sup> Una explicación posible para eso es que nuestras simulaciones fueron llevadas a cabo usando condiciones de polimerización y parámetros cinéticos de una polimerización de estireno a 120° C. La temperatura de polimerización es más alta que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de poliestireno y los ECD, particularmente el efecto vítreo, se sabe que son despreciables en estas condiciones. En el caso de las polimerizaciones de estireno en INIFERTER, ATRP y RAFT se ha encontrado que los ECD son más importantes debido a que esas polimerizaciones usualmente se llevan a cabo a temperaturas más bajas que la  $T_g$  del poliestireno.

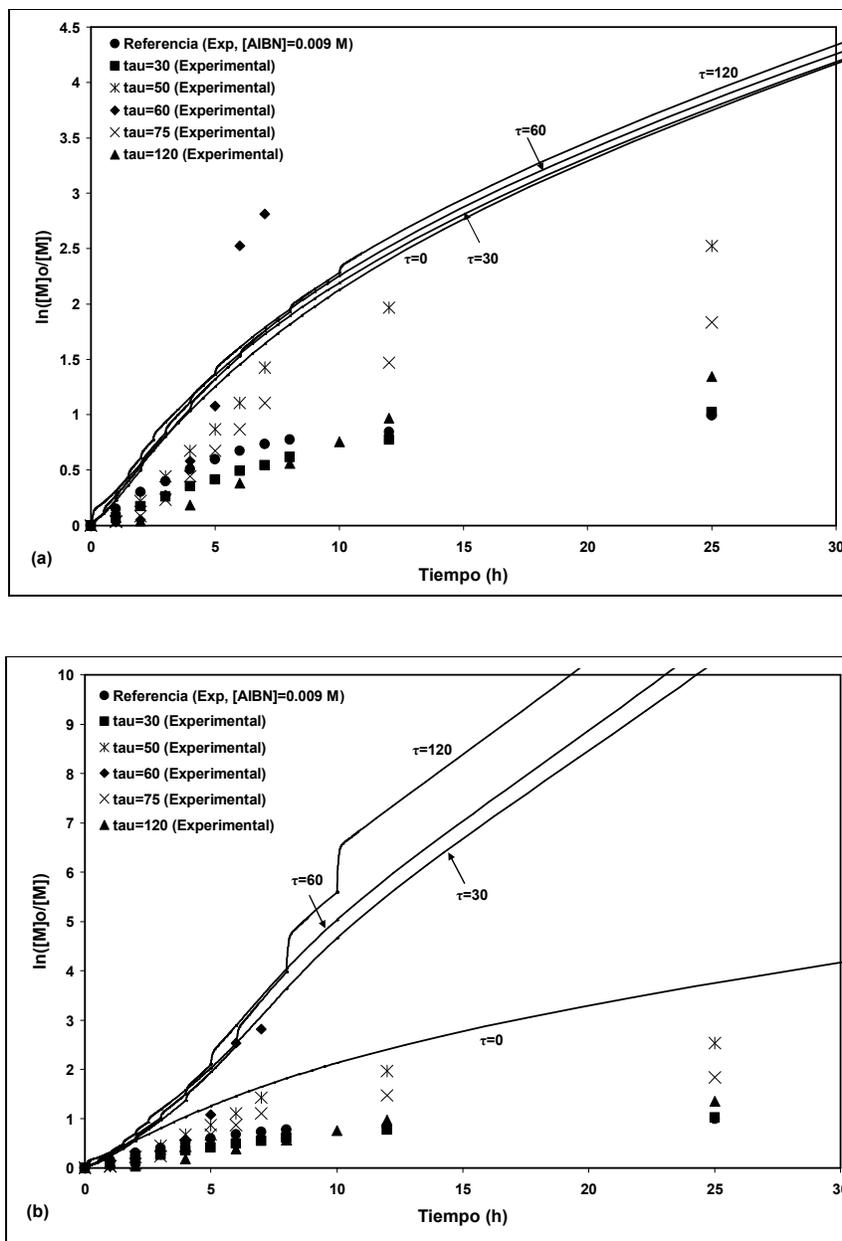
Sin embargo, los efectos aparentemente grandes sobre la rapidez de polimerización durante la adición semicontinua de AIBN en la NMRP de estireno a 120° C, usando TEMPO como controlador, también modelado (de manera preeliminar) por nuestro grupo de investigación<sup>24</sup> explicados en términos de la presencia de los ECD en las cuatro reacciones consideradas aquí. La necesidad de entender por qué los ECD pueden ser importantes cuando se agrega un iniciador diferente en forma semicontinua aunque el monómero, el controlador y la temperatura de polimerización sean los mismos que los utilizados en esta sección, motivan la segunda parte de nuestro estudio en este capítulo.

#### **4.4.2 NMRP semicontinua de estireno a 120° C usando TEMPO y AIBN**

La adición semicontinua de AIBN en NMRP de estireno estudiado por Díaz-Camacho et al.<sup>24</sup> fue modelada usando la opción “Reactors” de la ventana “Workshop” en Predici®, lo cual implicó crear un archivo definido por el usuario con los tiempos y cantidades volumétricas de la corriente de alimentación, y proveer la concentración correspondiente de AIBN en la alimentación (se supuso que solo el AIBN estaba presente en las inyecciones alimentadas, despreciando la presencia de tolueno).

La Figura 4.6 muestra los perfiles simulados de  $\ln([M]_0/[M])$  contra tiempo. En la Figura 4.6a se muestran las simulaciones sin los ECD. Se puede observar que el incremento de los tiempos entre las adiciones ( $\tau$ ), provoca un pequeño aumento en la rapidez de polimerización, mucho más pequeño que el observado experimentalmente, y de ninguna manera la simulación a  $\tau = 60$  tiene una rapidez de polimerización máxima, como lo indican los resultados experimentales en la Figura 1 de Díaz-Camacho et al.<sup>24</sup> Aún cuando se incluyeron los ECD en las simulaciones, no se obtuvo la rapidez de polimerización máxima a  $\tau = 60$  (Figura 4.6b), aunque las diferencias en la rapidez de polimerización son desde luego más pronunciadas cuando se incluyeron los ECD que cuando no. Como se observa en la Figura 4.6a, la rapidez de polimerización a  $\tau = 60$  minutos es la más alta, alrededor de las 6 a 8 horas de tiempo de

polimerización, pero cuando se agrega la cuarta inyección del iniciador, precisamente a las 8 horas, el caso de  $\tau = 120$  minutos se convierte en la más alta de ahí en adelante.



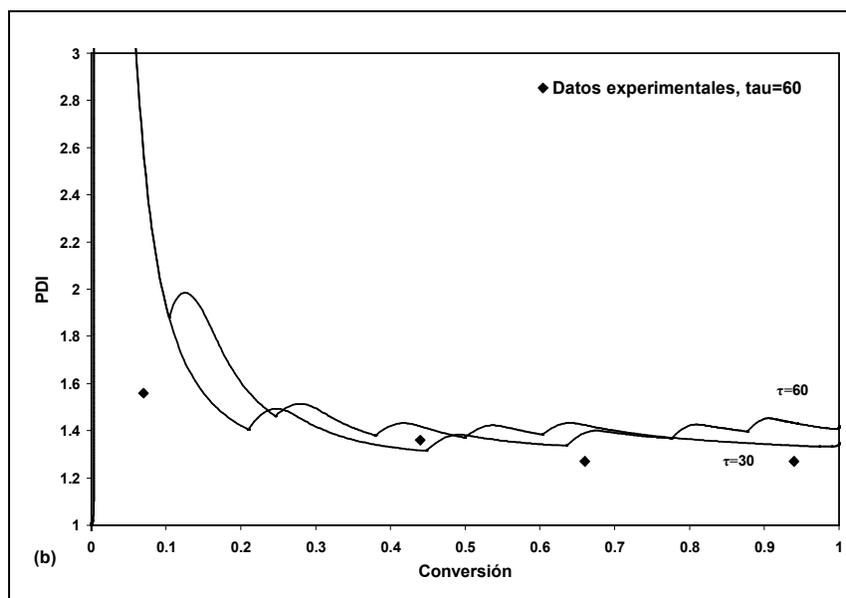
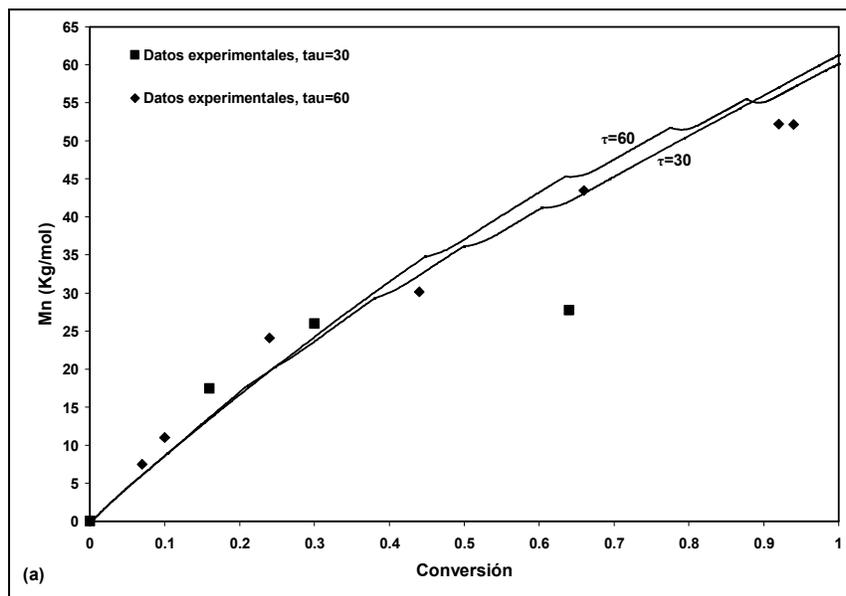
**Fig. 4.6** Comparación entre resultados experimentales y simulados de la conversión logarítmica vs. tiempo para la NMRP de estireno a 120° C usando TEMPO y AIBN, con adición semicontinua de AIBN: (a) simulaciones sin considerar ECD y (b) simulaciones considerando ECD (el caso con  $\tau=0$  sin ECD, está indicado como referencia). Parámetros de volumen libre :  $\beta_t=0.45$ ,  $\beta_p=0.1$ ,  $\beta_a=0.01$  y  $\beta_d=0.1$ .

No es claro si hubo un error sistemático en la medida de la conversión contra tiempo en el estudio realizado por Díaz-Camacho et al.<sup>24</sup>, el cual podría haber causado que la mayoría de los resultados estén

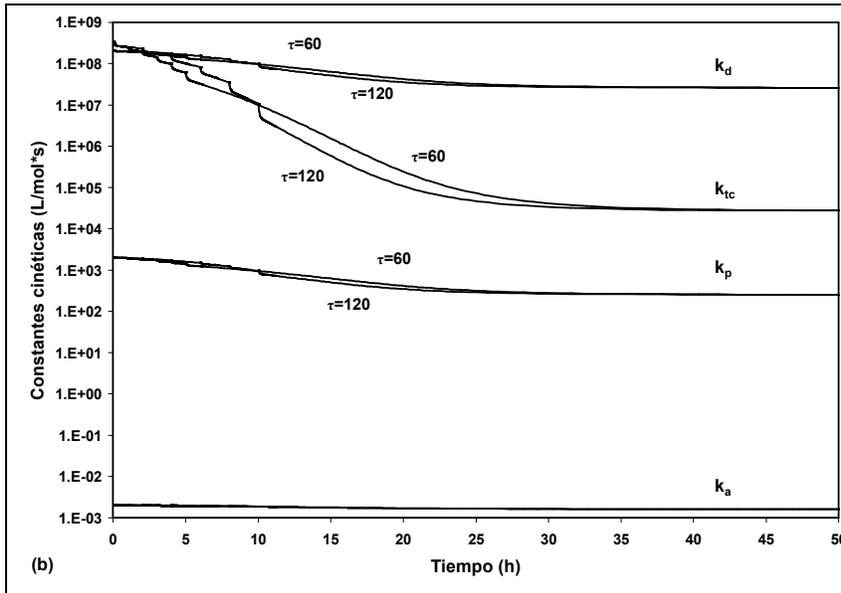
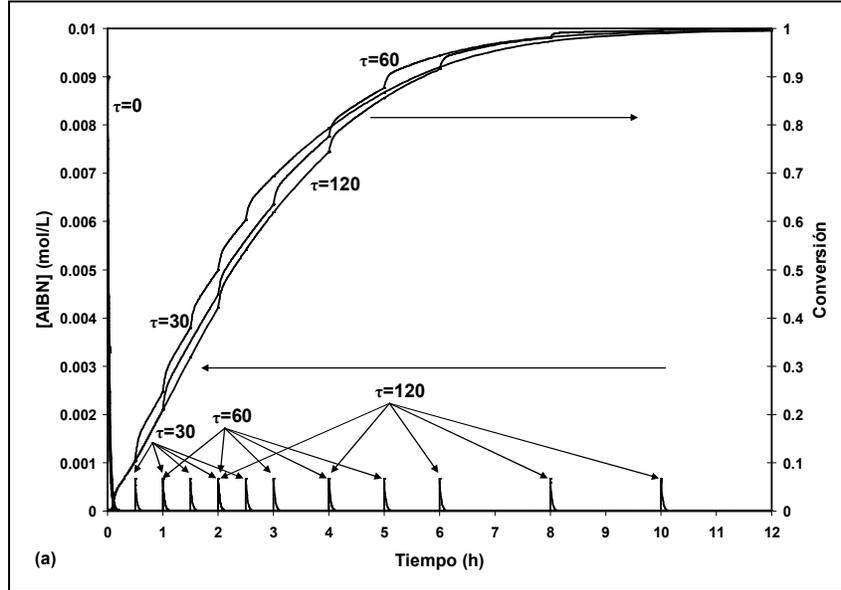
por debajo de los perfiles simulados, o si ocurre otro fenómeno que no considera en el modelo cuando se agrega iniciador de manera semicontinua. A pesar de eso, el hecho de que se haya alcanzado una rapidez de polimerización mucho más alta que la obtenida cuando se utilizó BPO, observada experimentalmente al menos en el caso de  $\tau = 60$ , la cual concuerda con las predicciones del modelo, es una indicación de que son posibles altas rapidezces de polimerización cuando se reemplaza BPO por AIBN. Esta observación amerita estudios más detallados.

La Figura 4.7 muestra una comparación entre las predicciones del modelo (considerando ECD) y los resultados de  $M_n$  versus conversión (Figura 4.7a) y PDI versus conversión (Figura 4.7b) para los casos de  $\tau = 30$  y 60 minutos. Aunque los puntos de adición de AIBN (conversiones) son claramente visibles en todos los perfiles, se observa que hay un efecto casi insignificante del valor de  $\tau$  en el valor promedio ( $M_n$ ) y dispersión (PDI) de la distribución de pesos moleculares. Los perfiles sin ECD prácticamente se traslapan entre sí (ver Figura 4.7). Lo notable de estas simulaciones es que la concordancia con los datos experimentales es buena (excepto el valor de  $M_n$  para  $\tau = 30$  minutos aproximadamente al 34% de conversión del monómero, el cual parece ser un punto con algún error específico asociado). Este resultado parecería extraño al principio, considerando que en nuestras previas simulaciones para la polimerización de estireno con TEMPO y BPO, no podíamos tener buenas predicciones de  $M_n$  contra conversión (nuestros perfiles simulados siempre se encontraban por debajo de los resultados experimentales en el sistema de polimerización). Pudiera ser posible que nuestros valores de  $k_d$  o  $f$  para BPO estuvieran ligeramente sobreestimados, aunque fueron tomados de la literatura. Esta cuestión será analizada con más detalle en el siguiente subcapítulo.

La Figura 4.8a (eje izquierdo) muestra los perfiles de concentración de AIBN para los casos  $\tau = 30, 60$  y 120 minutos. Se observa claramente que la concentración inicial (0.009 M cuando  $\tau = 0$  minutos y 0.006 para los otros casos) se consume completamente en menos de 15 minutos y la concentración se incrementa abruptamente cada  $\tau$  minutos por las inyecciones del AIBN agregado. En la misma gráfica (Figura 4.8a) los perfiles correspondientes de conversión contra tiempo se indican en el eje derecho. Se observa que aunque la rapidez de polimerización se incrementa con cada adición de AIBN, todos los perfiles son muy parecidos, ya que la cantidad total de AIBN usada en todos los casos analizados es la misma (la concentración total de AIBN se convierte en 0.009 M una vez que se han adicionado todos los disparos). La Figura 4.8b indica la evolución en el tiempo de las constantes cinéticas que fueron modeladas con control difusional. La disminución de las constantes cinéticas es por supuesto proporcional a los parámetros de volumen libre usados para modelar los ECD. Otra vez se observa que aunque las inyecciones de AIBN tienen algún efecto sobre los perfiles, la forma global de los perfiles no cambia significativamente.



**Fig. 4.7** Efecto del intervalo de tiempo ( $\tau$ ) en la adición de AIBN y comparación contra resultados experimentales<sup>24</sup> en NMRP de estireno a 120° C: (a)  $M_n$  vs. conversión y (b) PDI vs. conversión.  $[AIBN]_0 = 0.006 \text{ molL}^{-1}$ .



**Fig. 4.8** Adición semicontinua de AIBN en NMRP de estireno a 120° C: (a) concentración del iniciador y perfiles de conversión de monómero para el caso de referencia ( $\tau = 0$ ) y tres regímenes de adición (30 60 y 120 min) y (b) evolución en el tiempo de las constantes cinéticas ( $k_{tc}$ ,  $k_p$ ,  $k_d$ ,  $k_a$ ) para  $\tau = 60$  y 120 min.

#### **4.4.3 Nota sobre la Importancia de la Estimación de Parámetros en Modelos Multiparámetro no lineales**

En nuestro análisis previo de la Figura 4.5 (NMRP de estireno a 120° C usando TEMPO y BPO) se encontró que las predicciones de conversión contra tiempo (Figura 4.5a) y PDI contra conversión (Figura 4.5c) concuerdan satisfactoriamente con nuestros datos experimentales.<sup>25,26</sup> Sin embargo,  $M_n$  fue subestimado significativamente, un aspecto que se pensó inicialmente era causado por no considerar los ECD (lo cual se probó al principio de este capítulo que no era el caso), o por no considerar posibles reacciones laterales en el modelo, las cuales podrían desactivar los radicales poliméricos. Sin embargo, el hecho de que las predicciones de  $M_n$  contra conversión para el sistema usando AIBN (Figura 4.7a) fueron muy buenas y la única diferencia entre los dos sistemas era el iniciador usado, nos condujo a creer que los valores de  $k_{di}$  y  $f$ , ambos tomados de literatura<sup>16</sup>, podrían ser incorrectos.

Debido a que el valor para  $k_{di}$  reportado en Zang and Ray<sup>16</sup> no fue referenciado de una fuente específica, y considerando las diferencias mayores a dos órdenes de magnitud que han sido reportadas en la literatura, decidimos usar para el perfil “alterno” mostrado en la Figura 4.5 una expresión de Arrhenius reportada por un proveedor de iniciadores químicos.<sup>28</sup> Hay una diferencia de un orden de magnitud a 120° C entre los valores estimados con las dos correlaciones (ambos reportados en a Tabla 4.2). Una vez que se le designó un nuevo valor a  $k_{di}$ , entonces se decidió tratar de ajustar el perfil simulado de  $M_n$  contra conversión a los resultados experimentales, variando el valor de  $f$ . Cabe mencionar que se ha propuesto en la literatura que  $f$  en NMRP es más baja que en la polimerización convencional por radicales libres<sup>16</sup> debido a la presencia de radicales libres estables. Se obtuvo un excelente ajuste en  $M_n$  contra conversión usando el valor de  $f=0.1$ , pero el perfil calculado de conversión contra tiempo (no mostrado en la Figura 4.5) se desviaba significativamente de los resultados experimentales debido a un tiempo de inducción muy largo pronosticado con el modelo. Este efecto fue compensado aumentando un orden de magnitud (de 0.001 a 0.01 L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), el valor de la constante cinética de la reacción de “incremento de rapidez”,  $k_{h3}$ . De hecho, Bonilla et al.<sup>17</sup> usaron un valor de  $k_{h3} = 0.001$  L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> y Belicanta-Ximenes et al.<sup>27</sup> usaron  $k_{h3} = 0.01$  L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, aunque la diferencia no cambia significativamente el perfil original reportado aquí (Figuras 4.1 a 4.4) con los parámetros para BPO de Zhang y Ray.<sup>16</sup>

Sin embargo, dado que los nuevos cálculos (no incluidos en las figuras) mostraron un periodo de inducción importante, un incremento de un orden de magnitud en el valor de  $k_{h3}$  podía reducir significativamente el periodo de inducción, comportamiento también observado por Roa-Luna et al.<sup>26</sup> Los nuevos perfiles simulados de conversión contra tiempo (Figura 4.5a),  $M_n$  contra conversión (Figura 4.5b) y PDI contra conversión (Figura 4.5c) obtenidos usando  $f = 0.1$  y  $k_{h3} = 0.01$  se identifican en la Figura 4.5 como simulaciones “alternas”. Se observa claramente que la concordancia en el peso molecular obtenida con los nuevos valores de  $f$  y  $k_{h3}$  es mucho mejor, aunque el perfil calculado de conversión contra tiempo subestima la rapidez de polimerización en la región de baja conversión, y la sobreestima en la región de alta conversión. No obstante, la concordancia global en este caso es aún satisfactoria.

Este ejercicio de mejorar la concordancia entre los perfiles simulados y los resultados experimentales muestra la importancia de llevar a cabo un procedimiento adecuado de estimación de parámetros, aspecto a menudo despreciado o incluso ignorado por varios grupos de investigadores. En Polic et al.<sup>33</sup> se explican algunas estrategias confiables para llevar a cabo estudios de sensibilidad paramétrica.

#### **4.5 CONCLUSIONES**

La NMRP de estireno con TEMPO y cualquiera de los dos iniciadores, ya sea BPO (lotes) o AIBN (agregado de manera semicontinua) a 120° C fue modelada considerando los ECD en todas las reacciones con moléculas poliméricas (terminación bimolecular, propagación de monómero, activación de polímero durmiente y desactivación de polímero vivo), partiendo de un modelo cinético desarrollado previamente.<sup>17</sup>

Las tendencias esperadas observadas en estudios previos llevados a cabo por nuestro grupo para otros procesos de CRP<sup>20,21</sup> fueron básicamente las mismas (los ECD en terminación aumentan el carácter viviente del sistema mientras que los ECD sobre las otras reacciones lo empeoran). Sin embargo, considerando que los ECD en terminación están compensados por los ECD en propagación, activación y desactivación, y que la temperatura de polimerización usada en polimerizaciones NMRP es relativamente alta (usualmente más alta que la  $T_g$  del polímero), el efecto total o global de los ECD en NMRP es muy débil, prácticamente despreciable.

Aunque se encontró que el considerar los ECD en nuestro modelo para NMRP de estireno usando TEMPO y AIBN agregado intermitentemente (semicontinua) no logra explicar la fuerte dependencia de la rapidez de polimerización sobre la frecuencia de adición de las inyecciones ( $\tau$ ) como se creyó en un reporte de simulación previo<sup>24</sup> el hecho de que se pueden obtener velocidades de polimerización bastante altas cuando el estireno se polimeriza a 120° C usando TEMPO y AIBN, motiva a llevar a cabo estudios posteriores sobre el efecto de usar diferentes iniciadores en la polimerización de estireno mediada por TEMPO. Algunos grupos ya han comenzado la exploración de este aspecto de estudiar el efecto de la rapidez de generación de radicales sobre la rapidez de polimerización y el desarrollo del peso molecular.<sup>34,35</sup>

## CAPÍTULO 5

### **EFFECTO DE LA ADICIÓN DE PREPOLÍMERO INERTE O FUNCIONALIZADO EN EL EXTREMO CON TEMPO SOBRE LA RAPIDEZ DE POLIMERIZACIÓN Y LA EVOLUCIÓN DE PESOS MOLECULARES EN LA POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA DE ESTIRENO MEDIADA POR NITRÓXIDOS.\***

#### **RESUMEN**

La importancia de los efectos de control difusional ECD sobre los procesos de polimerización radicalica controlada (CRP) ha sido controversial, y usualmente considerados sólo si hay discrepancias entre resultados experimentales y predicciones de modelos en rapidez de polimerización y evolución de pesos moleculares. En este capítulo se presentan resultados de un estudio experimental diseñado para crear condiciones donde los ECD pueden estar presentes desde el inicio para una polimerización radicalica mediada por nitroxidos (NMRP) bimolecular de estireno, en presencia de 2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiperidina (TEMPO) y peróxido de benzoílo (BPO). Los experimentos consistieron en agregar estándares de poliestireno, utilizados en SEC (size exclusión chromatography) o muestras de poliestireno funcionalizado con TEMPO en el extremo (de diferentes pesos moleculares, en varias proporciones) a una receta convencional de NMRP bimolecular de estireno, y estudiar el efecto de la presencia del prepolímero sobre la rapidez de polimerización y sobre la evolución de pesos moleculares. Se modificó un modelo cinético para NMRP de estireno desarrollado previamente para tomar en cuenta la presencia de prepolímero ya fuera como un "disolvente" inerte, o como un "controlador" monomolecular de alto peso molecular. Los ECD sobre las reacciones de propagación, terminación, activación y desactivación de radicales poliméricos se modelaron usando teoría convencional del volumen libre. Se obtuvo una buena concordancia entre resultados experimentales y predicciones del modelo, en ambos casos. Se concluye que los ECD son débiles en NMRP de estireno, aún en presencia de prepolímero.

#### **5.1 INTRODUCCIÓN**

La polimerización radicalica mediada por nitroxidos (NMRP) es una ruta sintética muy importante para la producción de copolímeros bien definidos, injertados y en bloque, en gradiente y periódicos, estrellas, con estructura de peine y redes poliméricas, polímeros funcionalizados y muchos otros materiales con microestructura controlada.<sup>1</sup> Los materiales poliméricos sintetizados por NMRP se pueden usar como adhesivos, surfactantes, dispersantes, lubricantes, geles, aditivos, y elastómeros termoplásticos, así como materiales para aplicaciones biomédicas<sup>1</sup>. Ya existen reportes de producción de estabilizadores sintetizados por NMRP en escala comercial.<sup>2-4</sup> La química<sup>5</sup> y otros aspectos cinético/mecanísticos<sup>6-14</sup> de NMRP se consideran bien entendidos en la actualidad. Existen en la literatura modelos cinéticos detallados que describen la rapidez de polimerización y el desarrollo del peso molecular para NMRP.<sup>15-17</sup>

---

\* Traducción del artículo Roa-Luna, M., Nabifar, A., McManus, N. T., Vivaldo-Lima, E., Lona, L. M. F., Penlidis, A. Effect of the Addition of Inert or TEMPO-Capped Prepolymer on Polymerization Rate and Molecular Weight Development in the Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene, aceptado para publicarse en Journal of Applied of Polymer Science, en octubre de 2007.

Los efectos de control difusional (ECD) en los procesos de polimerización radicalica controlada no han sido estudiados y entendidos tan sistemáticamente como en la polimerización por radicales libres estándar. Algunos autores han considerado que estos efectos son despreciables para NMRP debido a los bajos pesos moleculares típicos de CRP, otros sólo consideran ECD en terminación, usando modelos empíricos,<sup>15,18,19</sup> y otros consideran que las reacciones de propagación, activación y desactivación de radicales poliméricos también pueden llegar a presentar cambios de rapidez causados por efectos difusionales.<sup>20,21</sup> Chevalier et al.<sup>22</sup> llevaron a cabo un estudio experimental del efecto de dilución sobre la constante cinética de terminación,  $k_t$ , en la NMRP de estireno, usando N-tert-butyl-n-(1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropi)-n-oxil (SG1), a 120° C, y encontraron que  $k_t$  fue independiente del incremento de viscosidad inducido por la conversión del monómero, pero pareció haber una dependencia del valor de  $k_t$  en la dilución inicial del sistema. Sin embargo, las variaciones observadas podrían no tener influencia sobre los cálculos de rapidez de polimerización y evolución de pesos moleculares en procesos de polimerización por radicales libres.

En nuestro grupo, hemos estudiado en forma sistemática los efectos de control difusional en las reacciones con macromoléculas sobre la rapidez de polimerización y la evolución de pesos moleculares en NMRP de estireno usando 2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiperidina (TEMPO) y peróxido de benzoilo (BPO). La primera etapa de este estudio consistió en ampliar y validar<sup>23</sup> un modelo cinético derivado previamente,<sup>16</sup> usando resultados experimentales de nuestros laboratorios, ya reportados en la literatura.<sup>24</sup> Posteriormente modificamos el modelo con la incorporación de ECD.<sup>21</sup> Dado que los ECD parecieron ser débiles en NMRP, se diseñaron vías físicas para promover condiciones que favorecieran la presencia de los efectos difusionales. La primera aproximación fue agregar pequeñas cantidades de un agente entrecruzante (divinilbenceno, DVB) con la idea de promover pesos moleculares altos y obtener así altas viscosidades desde una etapa temprana de la reacción.<sup>25</sup> La segunda aproximación, la cual es reportada en este capítulo, consistió en llevar a cabo experimentos de NMRP en presencia de prepolímero, también con la idea de promover altas viscosidades desde el inicio de la reacción, pero evitando la formación de una red polimérica. Se agregaron al tiempo cero prepolímeros inertes (estándares SEC) y durmientes (poliestirenos funcionalizados en el extremo con TEMPO, producidos en nuestro laboratorio) de diferentes pesos moleculares, en diferentes proporciones y a dos diferentes temperaturas. Los análisis se hicieron con la ayuda de simulaciones considerando ECD en la presencia de prepolímero llevados a cabo con el software comercial Predici<sup>®</sup>.

## **5.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### **5.2.1 Reactivos y métodos de purificación**

El estireno (Aldrich Chemical Co. Inc. 99% S4972-4L) fue lavado, secado y destilado como ya se describió en el capítulo 3. El TEMPO (Aldrich Chemical Co. Inc. 99%, sublimado, 42,636-9-5G, 2564-83-2) fue utilizado sin purificación previa, tal como se recibió, y del cual se midió la concentración efectiva de

radicales libres de aminoxilo (nitroxilo) como ya fue descrito en el capítulo 3. El BPO de AKZO (PXIW75, 75% de pureza) fue recristalizado en metanol tres veces, como se mencionó en el capítulo 3.

El prepolímero funcionalizado en el extremo con TEMPO (con una pequeña proporción de poliestireno inerte causado por la terminación bimolecular durante la producción de dicho prepolímero se obtuvo de los experimentos de NMRP bimolecular.<sup>24</sup> Se usaron dos valores de peso molecular promedio numeral,  $M_n$ , como se indica en la Tabla 5.1 (corridas 1 y 2) (valores de PDI menores a 1.2). El prepolímero inerte (valores de PDI menores a 1.05) con valores de peso molecular indicados también en la Tabla 5.1 (corridas 3-6), consistió en estándares de poliestireno SEC, de Polymer Standards Services Inc., (corrida 3) y de Waters (corridas 4-6).

Los demás reactivos y disolventes utilizados, quedaron descritos en el capítulo 3.

### **5.2.2 Método de polimerización**

Las soluciones se prepararon con las cantidades apropiadas de TEMPO, BPO, estireno y prepolímero de acuerdo con las formulaciones descritas en la Tabla 5.1. Se transfirieron alícuotas de la disolución al interior de las ampollas (5 mm de diámetro externo). Los contenidos de las ampollas fueron desgasificados por tres ciclos sucesivos de congelamiento-descongelamiento bajo alto vacío (0.03 mbar). Las ampollas se sellaron con soplete bajo vacío, y fueron colocadas en nitrógeno líquido hasta su uso, no sin antes haber sido descongeladas. Las polimerizaciones fueron llevadas a cabo en un baño recirculador con aceite silicón, con control de temperatura, a la temperatura ya determinada de 120 o 130° C  $\pm 0.1^\circ$  C. Los detalles acerca del procedimiento y recuperación del polímero producido en las ampollas se proporcionan en el capítulo 3.

### **5.2.3 Caracterización de los polímeros**

La conversión del monómero se determinó gravimétricamente. El promedio en número de peso molecular y la polidispersidad fueron obtenidas por cromatografía de exclusión de tamaño (por permeación de gel) (SEC/GPC). Se utilizaron dos conjuntos de datos obtenidos de dos diferentes laboratorios con el fin de obtener réplicas independientes y llevar a cabo una verificación cruzada de los resultados experimentales.

El "GPC 1" (llamado en el capítulo 3 GPC 2) es un sistema SEC/GPC compuesto por una bomba isocrática Waters 515 HPLC; un inyector Waters 717 con cuatro detectores de Viscotek TDA 302 que comprende detector de luz ultravioleta (ultra-violet (UV) light detector), detectores de dispersión de luz de bajo ángulo (low-angle light scattering (LALS) detector) (7 grados) y de ángulo recto (right-angle light scattering (RALS) detector) (90 grados); detector de índice de refracción (refractive index (RI) detector); y detector de viscosidad intrínseca (IV-DP viscometer differential pressure) en serie. La longitud de onda del láser fue de 670 nm. El valor de  $dn/dc$  (incremento refractivo específico) para el poliestireno fue 0.185 mL/g. El sistema fue equipado con una columna PLgel de 10 micrómetros (50 x 7.5 mm) y tres columnas PLgel de 10 micrómetros MIXED-B (300 x 7.5 mm) (Polymer Laboratories Ltd). Todo el sistema se mantuvo a 30° C. El procesamiento de datos fue llevado a cabo con el software OmniSECv3.0 (Viscotek).

El “GPC 2” (llamado en el capítulo 3 GPC-3) fue un equipo Waters Alliance 2695 con capacidad para analizar 120 viales con 4 carruseles, un detector de índice de refracción Waters 2414 configurado con un diodo de emisión de luz de 880 nm LED (Light-emitting diode) con un banco de cuatro columnas Shodex KF802, KF803, KF 804 y KF 806 colocadas en serie dentro de un horno a una temperatura de 30° C.

Para ambos sistemas se prepararon soluciones de polímero con 12-24 horas de antelación para su total disolución con una concentración entre 0.1 a 0.5% en peso, y se inyectaron volúmenes de entre 100 y 200 microlitros para ser analizados.

#### **5.4 MODELAMIENTO**

El mecanismo de polimerización usado en esta tesis es el mismo que propusieron Bonilla et al.<sup>16</sup> No obstante en esta tesis no se usó su modelo (aunque lo hemos usado en algunas de nuestras contribuciones previas en NMRP.<sup>21,23,24</sup> En su lugar, se modeló el sistema de polimerización usando el software comercial Predici<sup>®</sup>. Se ha demostrado previamente en nuestro grupo que el modelo de Bonilla et al.<sup>16</sup> y la implementación del mismo mecanismo de reacción en Predici<sup>®</sup> (moments simulation mode) proporciona exactamente los mismos resultados.<sup>21,24</sup> Todas las constantes cinéticas usadas en los cálculos presentados en este estudio se listan en la Tabla 5.2. Con excepción de los parámetros de volumen libre, los cuales se usaron como parámetros de ajuste en algunas situaciones (como se explica abajo). Todas las otras constantes cinéticas fueron fijas y se tomaron de la literatura.

Los ECD sobre las reacciones de propagación, de terminación bimolecular, de activación del polímero durmiente y de desactivación del radical polimérico se modelaron usando la teoría del volumen libre.<sup>21,27</sup> Las expresiones usadas para las constantes cinéticas que dependen de la conversión se indican en la Tabla 5.3.  $v_f$  en las ecuaciones de la Tabla 5.3 es el volumen libre fraccional, mientras que  $v_{f0}$  es el volumen libre fraccional a condiciones iniciales. Los parámetros de volumen libre,  $\beta_t$ ,  $\beta_p$ ,  $\beta_a$ , y  $\beta_d$  (también indicados como Bt, Bp, Ba y Bd respectivamente, en las figuras) son factores de “traslape” para las reacciones de terminación, propagación, activación, y desactivación, respectivamente). Estos factores de traslape explican el hecho de que el mismo volumen libre está disponible para varias moléculas. También explican la separación entre moléculas, una vez que las moléculas están en una proximidad cercana, pero aún no han reaccionado.<sup>27</sup>  $T$  y  $T_{gi}$  son las temperaturas de reacción y de transición vítrea del componente  $i$ , respectivamente; y  $\alpha_i$  es el coeficiente de expansión para las especies  $i$ .  $V_i$  y  $V_t$  son los volúmenes de las especies  $i$  y el total del sistema, respectivamente.

La presencia del prepolímero se modeló inicialmente como un “disolvente” de alto peso molecular, con los parámetros del volumen libre ( $\alpha_i$  y  $T_{gi}$ ) correspondientes al poliestireno. Esto es una buena aproximación para el caso de prepolímero inerte aunque es inexacto para el caso de prepolímero funcionalizado con TEMPO (PS-TEMPO, representado por PPS I y PPS II en la Tabla 5.1), ya que el prepolímero puede ser activado y desactivado reversiblemente, participando así en el mecanismo de reacción. Por lo tanto, los casos con prepolímero PS-TEMPO (corridas 1 y 2) también fueron modelados como una combinación de

NMRP bimolecular (TEMPO y BPO). En este último caso se consideró, la presencia de un controlador monomolecular (el controlador monomolecular PS-TEMPO) en los cálculos de volumen libre, con sus valores de  $\alpha_i$  y  $T_{gi}$  iguales a los del poliestireno. Se estimó el contenido de polímero muerto presente en el PS-TEMPO usado como prepolímero por medio de simulaciones de las condiciones de polimerización en las que se sintetizó ese material.<sup>24</sup> Las concentraciones “efectivas” de prepolímero usado en los cálculos están reportadas entre paréntesis en la última columna de la Tabla 5.1.

La implementación del modelo de Bonilla et al.<sup>16</sup> en Predici<sup>®</sup> se muestra en la Tabla 5.4. La presencia de prepolímero como disolvente inerte de alto peso molecular afecta las concentraciones de las especies en la mezcla de polimerización (efecto de dilución), y los cálculos de volumen libre. En el caso de prepolímero comportándose como controlador monomolecular, el prepolímero fue considerado como un controlador monomolecular nitroxil éter (NO<sub>e</sub> en la Tabla 5.4), afectando también los cálculos de volumen libre.

**Tabla 5.1** Condiciones experimentales.

Corrida #	T, °C	[BPO], mol/L	[TEMPO]/[BPO]	Peso Molecular del Prepolímero, g/mol	Identificador Prepolímero	% peso Prepolímero (concentración molar efectiva, mol L <sup>-1</sup> )
1	120	0.0192	1.073	17,400 (M <sub>n</sub> ); PDI = 1.22	PPS II	44.94 (0.016)
2	120	0.03321	0.9945	5,000 (M <sub>n</sub> ); PDI < 1.1	PPS I	5.15 (0.0086)
3	120	0.03048	1.119	900,000 (M <sub>peak</sub> ); PDI < 1.1	PPS V	5.17 (4.78x10 <sup>-5</sup> )
4	130	0.036	1.1	738,000 (M <sub>n</sub> ); PDI= 1.04	PPS IV	4.48 (4.89x10 <sup>-5</sup> )
5	130	0.036	1.1	1,210,000 (M <sub>n</sub> ); PDI= 1.02	PPS VI	4.48 (2.986x10 <sup>-5</sup> )
6	130	0.036	1.1	182,000 (M <sub>n</sub> ); PDI= 1.03	PPS III	4.48 (1.922x10 <sup>-4</sup> )

**Tabla 5.2** Parámetros cinéticos usados en las simulaciones.

Parámetro	Unidades	Valor o Función	Referencia
$k_{di}$	$s^{-1}$	$1.7 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{30000}{RT}\right)$	15
$f_0$		0.55	15
$k_{dim}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	$188.97 \exp\left(-\frac{16185.1}{RT}\right)$	23
$k_{ia}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	$6.359 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{36598.55}{RT}\right)$	23
$k_{p0}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	$4.266 \times 10^7 \exp\left(-\frac{7769.17}{RT}\right)$	15
$k_{t0}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	$2.002 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{3081.84}{RT}\right)$	15
$k_{td}/k_{t0}$		0.0	23
$k_{fm}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	0.0	Despreciada
$k_{fd}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	0.0	Despreciada
$k_{da}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	$5.03 \times 10^9 \exp\left(-\frac{3722}{RT}\right)$	15
$k_a$	$s^{-1}$	$2.0 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{29683}{RT}\right)$	15
$k_{decomp}$	$s^{-1}$	$5.7 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{36639.6}{RT}\right)$	15
$k_{h3}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	0.001 (@ 120° C), 0.01 (@ 130° C)	16, 23

**Tabla 5.3** Expresiones matemáticas para los efectos de control difusional ECD.

Reacción o Variable	Expresión Matemática
Propagación	$k_p = k_p^0 \exp\left[-\beta_p\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right]$
Terminación bimolecular	$k_{tj} = k_{tj}^0 \exp\left[-\beta_t\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right], \quad j = c, d$  c=combinación D=desproporción
Activación de polímero durmiente	$k_a = k_a^0 \exp\left[-\beta_a\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right]$
Desactivación de polímero vivo	$k_{da} = k_{da}^0 \exp\left[-\beta_d\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right]$
Fracción de volumen libre	$v_f = \sum_{i=1}^{\# \text{ de componentes}} [0.025 + \alpha_i(T - T_{gi})] \frac{V_i}{V_t}$

**Tabla 5.4** Implementación del modelo en Predici<sup>®</sup>.

Reacción	Paso	Nombre del paso	Constante cinética
Iniciación química	$I \rightarrow 2I^*$ $I^* + M \rightarrow P^*(1)$	Iniciación(rad)	$k_{di}, f$
Descomposición del nitroxil éter	$NO_e \leftrightarrow NO_x^* + R^*$	Reacción reversible	$k_{a2}, k_{d2}$
Dimerización de Mayo	$M + M \rightarrow D$	Reacción elemental	$k_{dim}$
Iniciación térmica	$D + M \rightarrow M^* + D^*$	Reacción elemental	$k_{ia}$
Primera propagación	$M^* + M \rightarrow P^*(1)$	Iniciación(anión)	$k_p$
Primera propagación	$R^* + M \rightarrow P^*(1)$	Iniciación (anión)	$k_p$
Primera propagación	$D^* + M \rightarrow P^*(1)$	Iniciación(anión)	$k_p$
Propagación	$P^*(s) + M \rightarrow P^*(s+1)$	Propagación	$k_p$
Intercambio con especie durmiente (alcoxiamina monomérica)	$NO_x^* + M^* \leftrightarrow MON_x$	Reacción reversible	$k_{da}, k_a$
Intercambio con especie durmiente (alcoxiamina polimérica)	$P^*(s) + NO_x^* \rightarrow Pd(s)$	Cambio	$k_{da}$
Intercambio con especie durmiente (alcoxiamina polimérica)	$Pd(s) \rightarrow P^*(s) + NO_x^*$	Cambio	$k_a$
Descomposición de alcoxiamina	$MON_x \rightarrow M + HON_x$	Reacción elemental	$k_{decomp}$
Reacción de incremento de rapidez	$D + NO_x^* \rightarrow D^* + HON_x$	Reacción elemental	$k_{h3}$
Terminación	$P^*(s) + P^*(r) \rightarrow Pm(s+r),$ $P^*(s) + P^*(r) \rightarrow Pm(s) + Pm(r)$	Combinación	$k_{tc}, k_{td}$
Transferencia al monómero	$P^*(s) + M \rightarrow Pm(s) + M^*$	Cambio	$k_{fm}$
Transferencia al dímero	$P^*(s) + D \rightarrow Pm(s) + D^*$	Cambio	$k_{fD}$

## 5.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

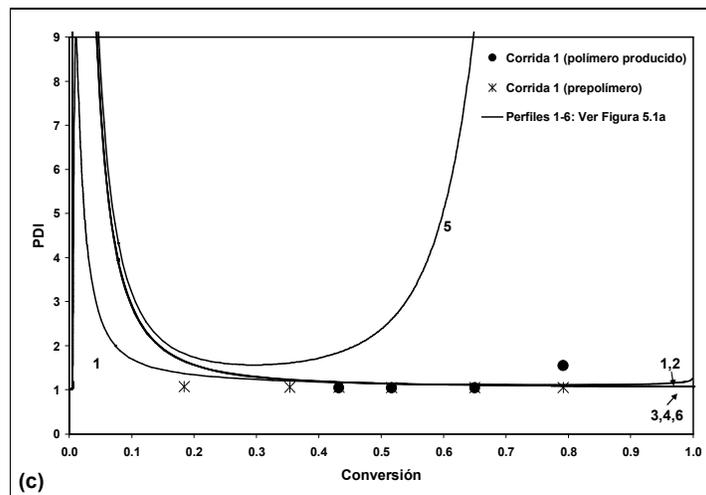
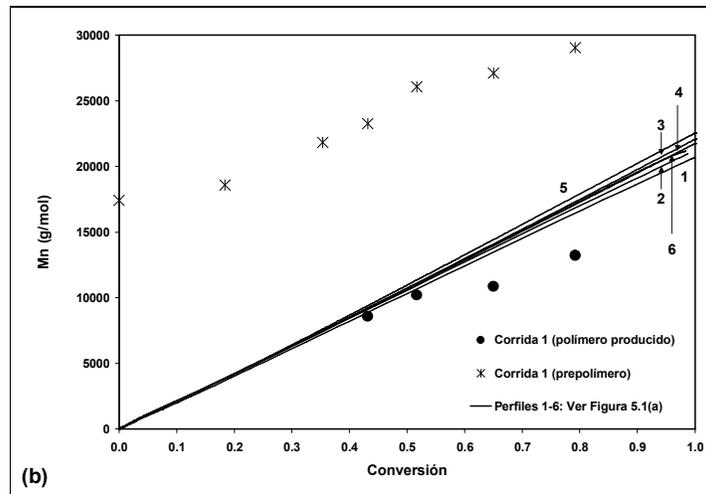
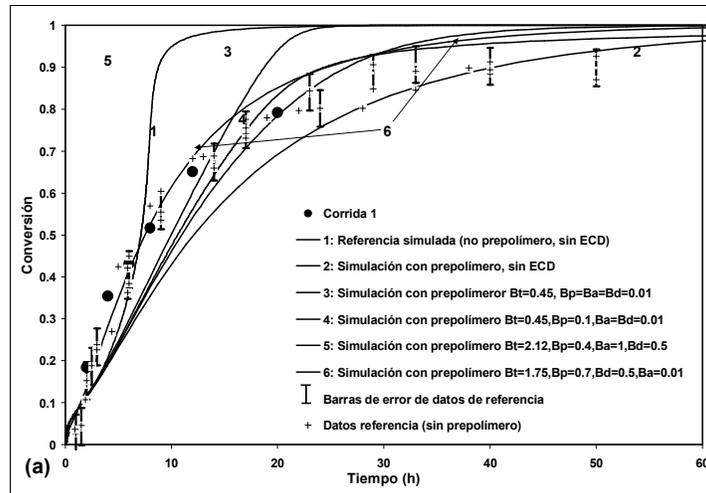
La Tabla 5.1 muestra todas las corridas experimentales llevadas a cabo en este estudio. Se usaron seis tipos diferentes de prepolímero de poliestireno (referido como PPS). Estos prepolímeros se identificaron como PPS I a PPS VI, el número romano indicando aumento en el peso molecular del prepolímero. PPS I

y PPS II correspondían a prepolímero durmiente funcionalizado con TEMPO (PS-TEMPO), mientras que PPS III a PPS VI consistieron en poliestireno inerte (PS) sintetizado por polimerización aniónica (estándares comerciales de PS para SEC).

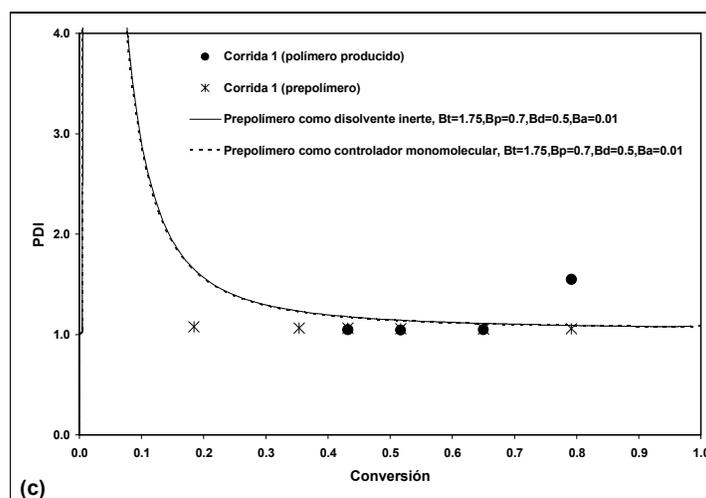
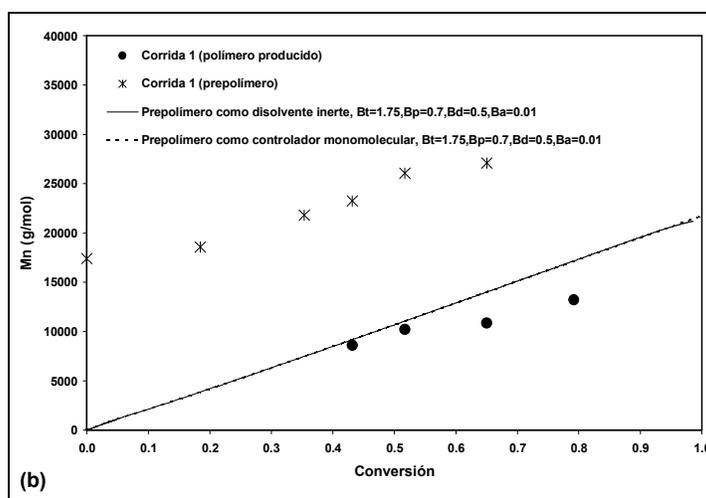
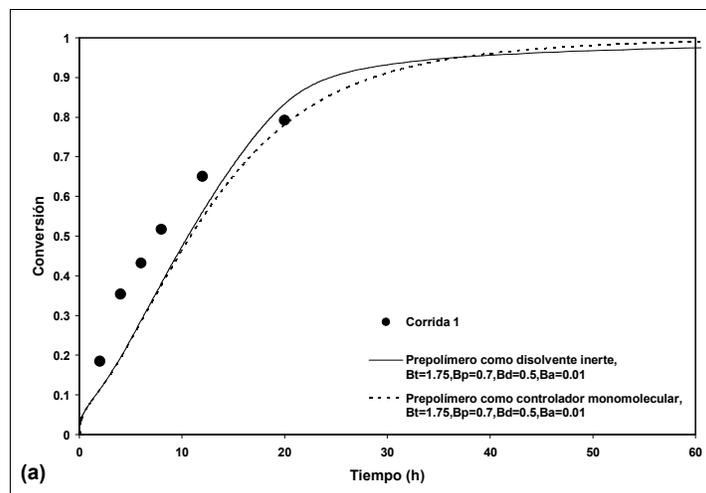
El sistema con 44.94% en peso de prepolímero durmiente (PS-TEMPO),  $M_n=17,400 \text{ g mol}^{-1}$  y PDI menor a 1.2 (PPS II) fue el punto de partida de nuestro estudio (corrida 1 de la Tabla 5.1). Dada la alta concentración del prepolímero, se esperaba que los ECD pudieran manifestarse más claramente y en una etapa temprana de la reacción. Usando las constantes cinéticas reportadas en la Tabla 5.2 a las condiciones (temperatura) de la corrida 1, y valores típicos para los parámetros de volumen libre, se llevó a cabo una simulación usando Predici<sup>®</sup> (perfil 3 en la Figura 5.1a). Como se observa, la rapidez de polimerización simulada fue significativamente menor que la obtenida experimentalmente a conversiones bajas e intermedias, y mucho más rápida a altas conversiones (ver la Figura 5.1a). Se probaron diferentes valores de los parámetros de volumen libre (perfiles 4-6), usando como guía los resultados obtenidos por Roa-Luna et al.<sup>21</sup> hasta obtener un mejor perfil (número 6 en la Figura 5.1).

También se muestran en la Figura 5.1a los resultados experimentales<sup>24</sup> a las mismas condiciones de polimerización de este estudio, pero sin prepolímero. También se muestran los perfiles simulados para el caso sin prepolímero y despreciando los ECD (perfil 1) así como el caso con prepolímero pero despreciando los ECD (perfil 2). Es interesante notar que los resultados experimentales de conversión contra tiempo usando PPS II muestran una rapidez de polimerización ligeramente más alta que para el caso de la polimerización sin prepolímero, en conversiones bajas a intermedias, pero esa diferencia no es mayor al error experimental en el intervalo de conversiones de intermedio a alto. Dependiendo de los valores de los parámetros de volumen libre usados en las simulaciones pueden producirse perfiles muy diferentes de conversión contra tiempo, aunque en algunos casos (perfiles 5 y 6) los parámetros de volumen libre usados son significativamente diferentes de los valores reportados en la literatura para la polimerización convencional de estireno (ver, por ejemplo, Vivaldo Lima et al.<sup>27</sup>). Sin embargo, en el caso de ATRP de estireno, se han reportado valores para los parámetros de volumen libre similares a aquellos usados en los perfiles 5 y 6 de la Figura 5.1a.<sup>28</sup> El caso con el efecto de autoaceleración más marcado (perfil 5 en la Figura 5.1a) también produce la mayor desviación del comportamiento viviente, en términos del perfil de PDI contra conversión (perfil 5 en la Figura 5.1c). Sin embargo, la presencia de ECD no afecta significativamente los perfiles de  $M_n$  contra conversión (Figura 5.1b).

La Figura 5.2a muestra los resultados experimentales de conversión contra tiempo para la corrida 1, el perfil 6 (línea continua) de la Figura 5.1a y un nuevo perfil simulado obtenido con la suposición de que el prepolímero (PS-TEMPO) se comporta como un controlador de NMRP. El nuevo perfil (línea punteada en la Figura 5.2a), en el cual se asume que el polímero agregado actúa como un controlador de NMRP con los mismos parámetros del perfil 6 de la Figura 5.1a, muestra exactamente el mismo comportamiento hasta llegar alrededor del 50% de conversión del monómero, y a partir de ese punto produce una ligera disminución en la rapidez de polimerización, y finalmente, sobrepasa ligeramente al perfil original, alrededor de las 35 hr de polimerización.



**Fig.5.1** Comparación de resultados experimentales y predicciones del modelo de (a) conversión contra tiempo, (b)  $M_n$  contra conversión, y (c) PDI contra conversión, para la corrida 1.

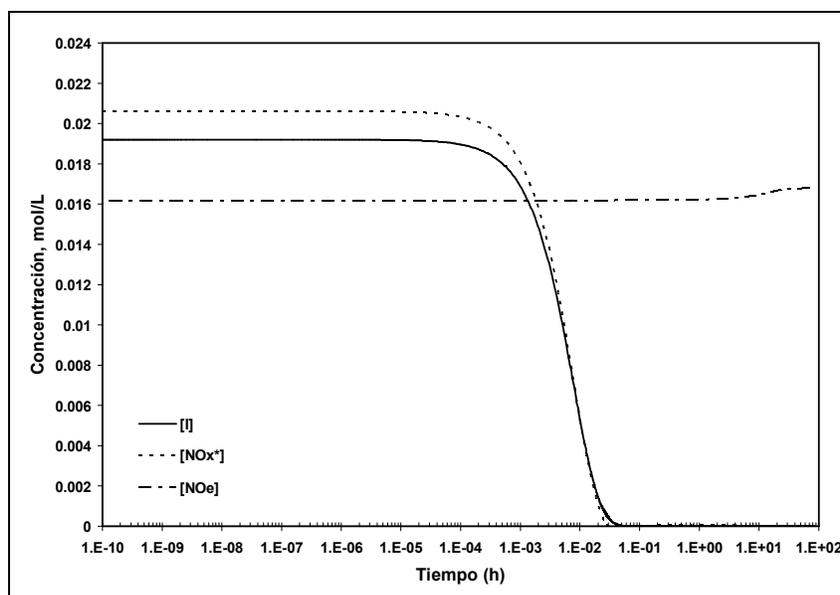


**Fig. 5.2** Comparación de resultados experimentales y predicciones del modelo de (a) conversión contra tiempo, (b)  $M_n$  contra conversión, y (c) PDI contra conversión, para la corrida 1, usando el modelo mejorado (prepolimero como controlador monomolecular).

Las pequeñas diferencias entre los perfiles calculados son menores que el valor de la desviación estándar observado experimentalmente que fue de 0.022 (p. ej., en conversión contra tiempo (Figura 5.1a)). Desde el punto de vista práctico, el enfoque de considerar el prepolímero PS-TEMPO como inerte parece ser bastante bueno para nuestros propósitos de modelado.

En la Figura 5.2b se muestran los perfiles de  $M_n$  contra conversión para la corrida 1, usando un valor de  $\beta_t$  de 1.75, correspondiente a las simulaciones obtenidas con ambos modelos (prepolímero como disolvente inerte o como controlador monomolecular), en la Figura 5.2a se muestran los perfiles de conversión del monómero. Los perfiles correspondientes a PDI contra conversión se muestran en la Figura 5.2c. Se observa que en ambos casos ( $M_n$  y PDI contra conversión, Figuras 5.2b y 5.2c, respectivamente), las predicciones obtenidas con ambos modelos se traslapan completamente, y la concordancia entre los perfiles simulados y los datos experimentales mostrados en ambas figuras es bastante buena.

La Figura 5.3 muestra los perfiles simulados de las concentraciones de iniciador, radical libre estable nitroxilo, y controlador monomolecular alcoxiamina (prepolímero PS-TEMPO) contra tiempo. Como es de esperar, se observa que el iniciador se consume en menos de 0.05 hr (3 minutos). La concentración de los radicales libres estables nitroxilo disminuye abruptamente mientras el iniciador está siendo consumido. La concentración de PS-TEMPO permanece casi constante, lo cual puede ser explicado por el hecho de que participa en una reacción de equilibrio entre polímero durmiente y viviente que favorece la formación de polímero durmiente.



**Fig. 5.3** Perfiles calculados de concentraciones de iniciador, radicales libres estables nitroxilo y alcoxiamina, para la corrida 1, obtenida con un modelo mejorado (prepolímero como controlador monomolecular).

Usando los mejores parámetros obtenidos para la corrida 1 (con PPS II), se simuló con Predici<sup>®</sup> el caso con prepolímero de  $900,000 \text{ g mol}^{-1}$  (corrida 3, PPS V) (perfil c en la Figura 5.4). Las simulaciones en la

Figura 5.4 fueron realizadas bajo la suposición de que el prepolímero agregado se comporta como un “disolvente” inerte de alto peso molecular, lo cual es correcto en este caso. La rapidez de polimerización pronosticada (perfil c en la Figura 5.4a) fue más alta que la obtenida experimentalmente. Los parámetros de volumen libre para las reacciones de terminación y desactivación fueron sintonizados, hasta obtener una mejor concordancia para la rapidez de polimerización (perfil a en la Figura 5.4a), aunque las predicciones para  $M_n$  (ver Figura 5.4b) no mejoraron. También se muestran en la Figura 5.4a, con propósitos de comparación, los resultados experimentales correspondientes a las corridas 1 y 2. Aunque parece haber alguna distinción entre las tres corridas, las diferencias no son totalmente claras.

El hecho de que la rapidez de polimerización para la corrida 2 sea más alta que para la corrida 1 puede explicarse debido a que la relación TEMPO/BPO es menor en la corrida 2 (ver Tabla 5.1). El hecho que la rapidez de polimerización sea la más baja para la corrida 3 puede explicarse debido a que la relación TEMPO/BPO es ligeramente más alta en esta corrida. El caso de prepolímero inerte será analizado con mayor profundidad más adelante, en el análisis de las corridas 4 a 6.

Se observa en la Figura 5.4b que el perfil simulado de  $M_n$  contra conversión siempre queda por abajo de los datos experimentales, sin importar los parámetros de volumen libre que se usen, situación también observada para el caso sin prepolímero, usando los parámetros de la Tabla 5.2.<sup>21,24</sup> En el caso de PDI versus conversión (Figura 5.4c), el modelo predice altas PDI's a bajas conversiones, una situación también observada en el caso sin prepolímero.<sup>21,23,24</sup> Sin embargo, en este caso el intervalo de altos valores de PDI se extiende a altas conversiones, y es sólo alrededor del 60% de conversión del monómero que los perfiles simulados muestran una razonable concordancia con los resultados experimentales.

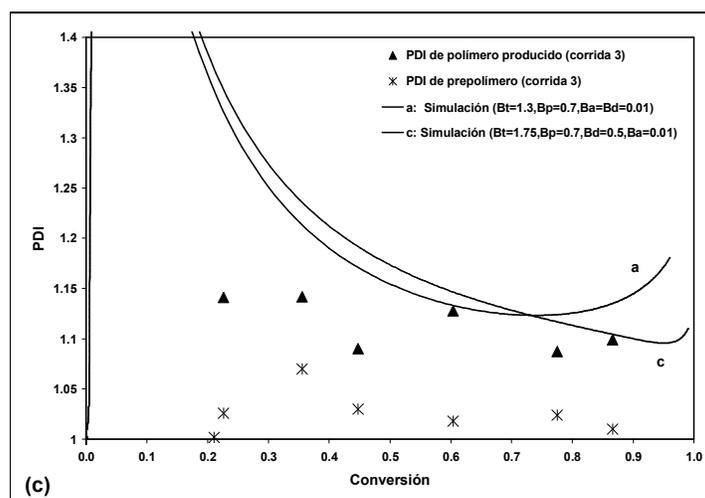
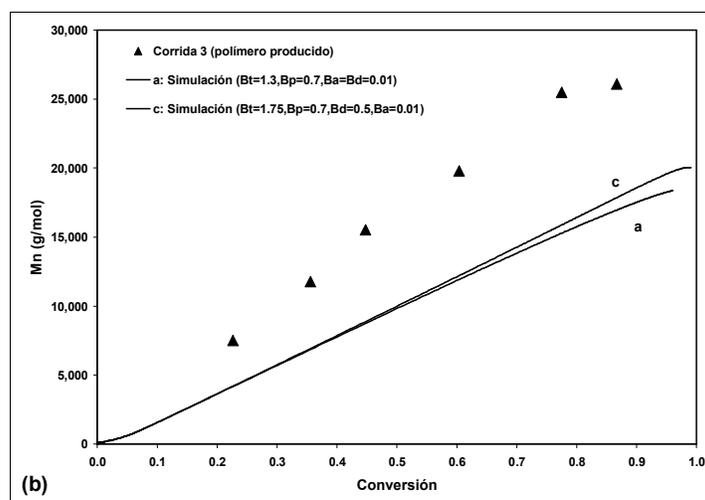
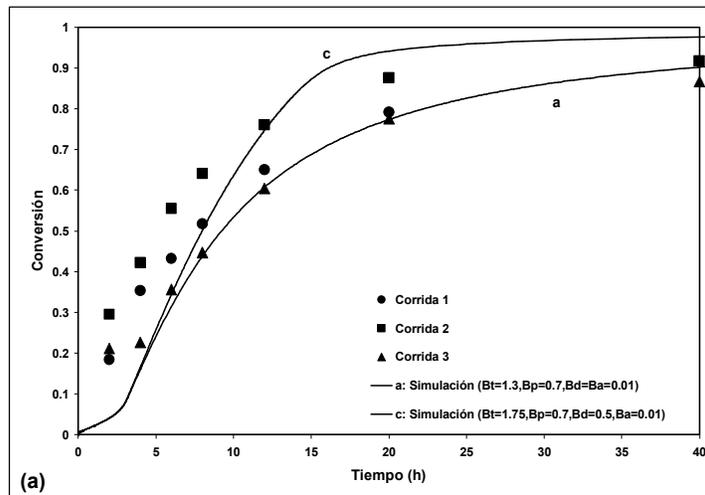


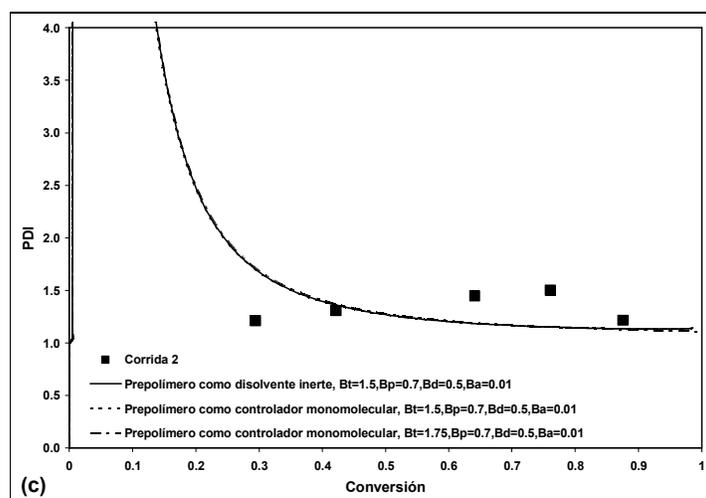
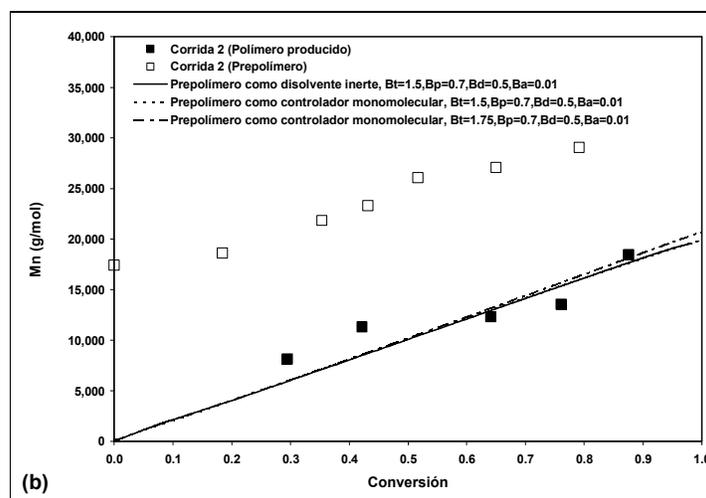
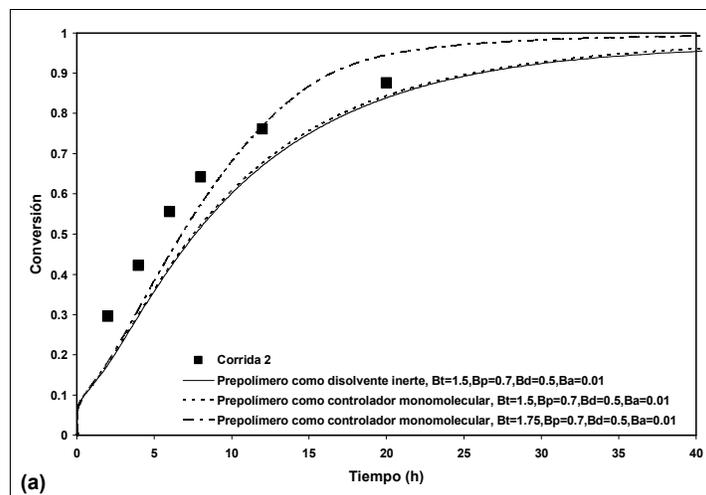
Fig. 5.4 Comparación de resultados experimentales y predicciones del modelo de (a) conversión contra tiempo, (b)  $M_n$  contra conversión, y (c) PDI contra conversión, para la corrida 3.

Usando los mejores parámetros del caso previo (PS V, corrida 3), se simularon las condiciones de polimerización del sistema con prepolímero de 6,084 g mol<sup>-1</sup> (PS I, corrida 2). La Figura 5.5 muestra los datos experimentales y los perfiles calculados de conversión contra tiempo (Figura 5.5a),  $M_n$  contra conversión (Figura 5.5b), y PDI contra conversión (Figura 5.5c), para la corrida 2. Los perfiles que se muestran en la Figura 5.5 se produjeron tomando en cuenta la naturaleza reactiva del prepolímero PS-TEMPO, es decir cuando el prepolímero se modela como controlador monomolecular. También se incluyó en la Figura 5.5 una simulación llevada a cabo con la suposición de que el prepolímero funciona como “disolvente” inerte (línea continua) La concordancia entre los resultados experimentales y las predicciones del modelo es mejor cuando  $\beta_i=1.75$ , como en la corrida 1. Las diferencias obtenidas entre las dos aproximaciones de modelado son despreciables en este caso, lo cual puede ser explicado por la concentración molar muy baja del prepolímero usado en la corrida 2. Los perfiles calculados de concentración contra tiempo para iniciador, radicales libres estables de nitroxilo, y del controlador alcoxiamina mostrados en la Figura 5.6 exhiben las mismas características cualitativas que las descritas con anterioridad para la corrida 1 (Figura 3).

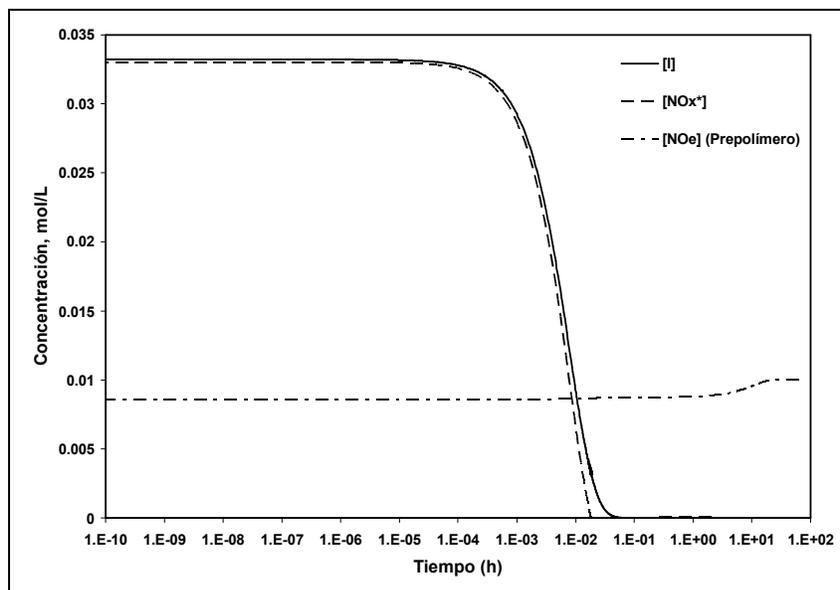
Hasta ahora se ha observado que, como se esperaba, se puede obtener una mejor concordancia con los datos experimentales si se sintonizan los parámetros de volumen libre. Sin embargo, los cambios obtenidos en los perfiles producidos no son significativos, considerando que el caso sin ECD también reproduce razonablemente bien los datos experimentales.

La Figura 5.7a indica los resultados experimentales y los perfiles calculados de conversión contra tiempo para las corridas 4 a 6. Se observa que las corridas 4 a 6 prácticamente se traslapan, efecto bien capturado por las simulaciones, debido a que los perfiles también se traslapan. En general, el efecto del peso molecular del prepolímero inerte fue bien capturado por el modelo detrás de las simulaciones llevadas a cabo usando Predici<sup>®</sup>, aunque la concordancia cuantitativa no fue tan buena a altas conversiones. Esta desviación puede explicarse en términos de la confiabilidad de las constantes cinéticas usadas lo cual se ha discutido a profundidad en Roa-Luna et al.<sup>24</sup>

La evolución de  $M_n$  (Fig. 5.7b) y PDI (Fig.5.7c) contra conversión muestran un comportamiento similar al observado en el caso de la rapidez de polimerización. Se observa en las Figuras 5.7b y 5.7c que los valores de  $M_n$  medidos con el GPC 2 son sistemáticamente más altos, y los valores de PDI sistemáticamente más bajos que los medidos con el GPC 1. Aunque el GPC 2 tenía 3 detectores, las mediciones de  $M_n$  y PDI mostradas en la Figura 5.7 fueron obtenidas con sólo un detector (detector de índice de refracción). Dado que muchos investigadores en el área de CRP reportan medidas de peso molecular con sistemas de sólo un detector, se consideró importante incluir estas mediciones, con el fin de enfatizar la importancia de tomar en consideración, o al menos estar concientes, de algunas de las posibles fuentes de error en estudios de polimerización. En Roa-Luna et al.<sup>24</sup> (capítulo 3 de esta tesis) se discute con mayor profundidad este aspecto.



**Fig. 5.5** Comparación de resultados experimentales y predicciones del modelo de (a) conversión contra tiempo, (b)  $M_n$  contra conversión, y (c) PDI contra conversión, para la corrida 2, comparando los dos modelos propuestos en esta tesis.



**Fig. 5.6** Perfiles calculados de concentraciones de iniciador, radicales libres estables nitroxilo y alcoxiamina, para la corrida 2, obtenida con un modelo mejorado (prepolímero como controlador monomolecular).

Las discrepancias cuantitativas entre los resultados experimentales y los perfiles simulados pueden ser una vez más explicadas en términos de las constantes cinéticas potencialmente incorrectas usadas en las simulaciones, como se explica en Roa-Luna et al.<sup>24</sup> Sin embargo, otra posible explicación para la desviación puede ser la pérdida de TEMPO debido a la participación en la reacción de “disociación promovida” de BPO, propuesta por Moad et al.<sup>29</sup> y abordada con más detalle por Georges et al.<sup>30</sup>

Georges et al.<sup>30</sup> sugirieron que se puede perder hasta el 50% del TEMPO en un sistema de reacción consistente en TEMPO, BPO y estireno, a 70° C. Se reportó que dicha pérdida es menos a temperaturas más altas. Con el fin de tomar en cuenta el efecto de la reacción de “disociación promovida” en nuestro modelo, se llevaron a cabo simulaciones adicionales para la corrida 4, pero bajando la concentración de TEMPO en 20 y 30%. Como se observa en la Figura 5.7a, una reducción de 30% en la concentración del TEMPO (atribuida a la reacción de “disociación promovida” de BPO) produce una notable aceleración en la rapidez de polimerización durante los primeros minutos de reacción, aunque el perfil total no cambia significativamente. Esta aceleración inicial fue menos pronunciada en el caso con un 20% de reducción de TEMPO. Corriendo las simulaciones con una concentración efectiva de TEMPO reducida mejoró significativamente la concordancia entre las predicciones del modelo y los datos experimentales de  $M_n$  contra conversión (ver los perfiles indicados como 20 y 30% en la Figura 5.7b). La mejor concordancia se obtuvo cuando se tomó una pérdida de TEMPO de 30%. Sin embargo, asumiendo pérdidas de 20 y 30% en TEMPO se producen valores de PDI más altos que los calculados, en el intervalo de baja conversión (ver Figura 5.7c). Por lo tanto, la concentración efectiva de TEMPO en nuestro sistema pudo haber sido reducida en 30%. Esta reducción en la concentración de TEMPO podría considerarse exagerada si se considera la alta temperatura usada en nuestros experimentos (Georges et al.<sup>30</sup> concluyó que la disociación promovida de BPO es importante a temperaturas menores a 80° C. Sin embargo, durante la

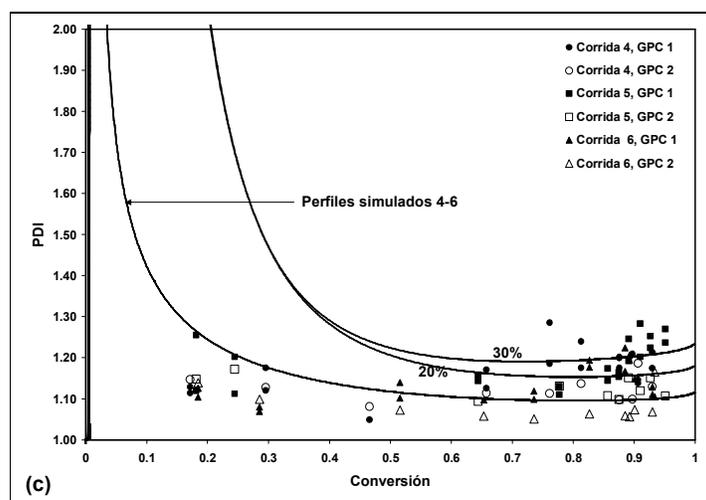
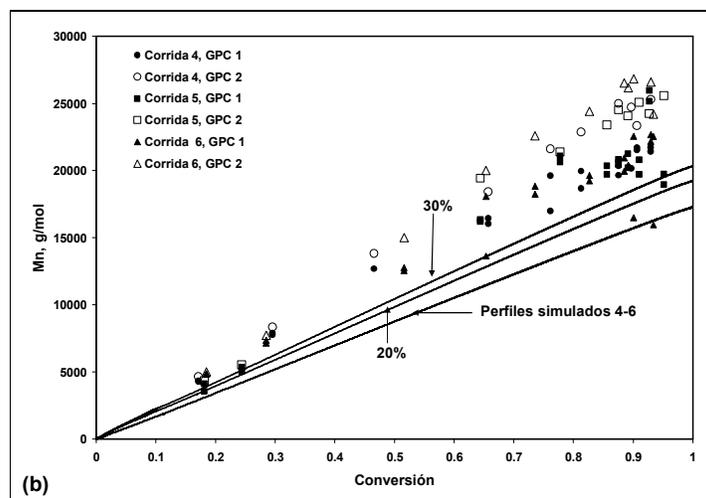
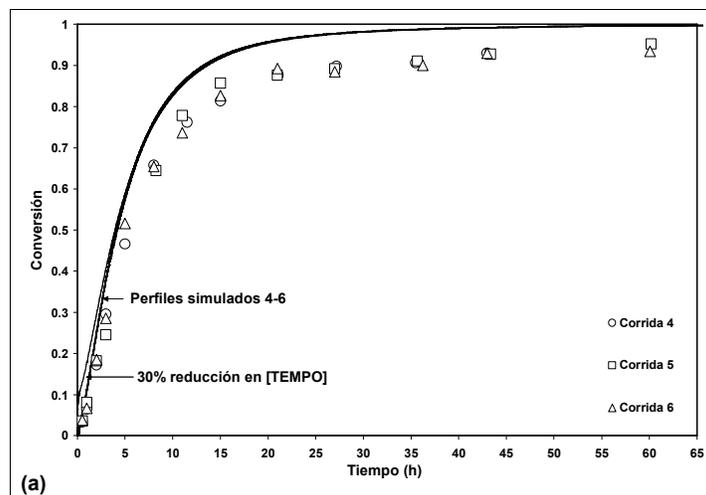


Fig. 5.7 Comparación de resultados experimentales y predicciones del modelo de (a) conversión contra tiempo, (b)  $M_n$  contra conversión, y (c) PDI contra conversión, para las corridas 4-6.

preparación y el manejo de las ampollas, las soluciones stock de reacción son mantenidas a temperatura ambiente por periodos significativamente largos, lo que podría explicar una pérdida importante en la concentración de TEMPO.

Estos resultados indican que la discrepancia entre las predicciones del modelo y los resultados experimentales de conversión contra tiempo (a altas conversiones) y  $M_n$  contra conversión pueden ser causados por la combinación de tener parámetros estimados imprecisos, por la reacción de “disociación promovida” del iniciador y por otras posibles reacciones laterales que podrían tener lugar en etapas tempranas de la polimerización. El efecto neto de estas reacciones laterales es disminuir la concentración efectiva del controlador.

## **5.6 CONCLUSIONES**

Los experimentos en presencia de prepolímero y los correspondientes esfuerzos de modelado indican que se puede mejorar la concordancia entre resultados experimentales y predicciones del modelo cuando el carácter reactivo del prepolímero (en el caso donde PS-TEMPO se usa como prepolímero) se incorpora en el modelo, usando la suposición de que el prepolímero agregado se comporta como un controlador monomolecular extra de NMRP. Las discrepancias observadas en nuestro análisis (principalmente en el caso de  $M_n$ ) pueden explicarse en términos de la posible inexactitud de algunas de las constantes cinéticas,<sup>24</sup> o de posibles reacciones laterales, las cuales hacen que disminuya la concentración efectiva de TEMPO, tal como la reacción de “disociación promovida” de BPO.<sup>30</sup>

En términos generales basados en nuestras investigaciones hasta ahora, los ECD parecen ser insignificantes. La poca importancia de los ECD en NMRP está relacionada con el tamaño moderadamente corto de las moléculas (comparadas a las longitudes de cadena típicas de la polimerización convencional por radicales libres) presente en procesos CRP, así como también a las temperaturas típicas de operación, las cuales son mayores a la  $T_g$  del polímero resultante.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSIONES

Al terminar este trabajo de investigación se puede concluir que se cumplieron los objetivos planteados en un inicio ya que:

- 1) Se logró evaluar la importancia de los efectos de control difusional en la polimerización de estireno con peróxido de benzoilo (BPO) y 2,2,6,6-tetrametil-1-oxipiperidina (TEMPO).
- 2) Se evaluaron tres diferentes técnicas de polimerización de las más comunes para CRP (polimerización en ampollitas, en viales y en matraz Schlenk). Al implementar modificaciones para corregir errores (específicamente en las técnicas de viales y ampollitas), pudimos asegurarnos que estas técnicas proporcionaran resultados confiables y repetibles.
- 3) La técnica de ampollitas resultó ser la mejor ya que en estas no se presentan fugas, se logra hacer una excelente desgasificación y se tiene menor variación de la temperatura interna en la dirección radial del tubo.
- 4) Se pudo validar la técnica de viales. Al detectar los errores cometidos en las primeras polimerizaciones, se hicieron modificaciones en la técnica mejorando en gran medida los resultados, y al hacer correcciones en el manejo de los resultados, éstos se pudieron igualar a los resultados obtenidos en la técnica de ampollitas.
- 5) La técnica de Schlenk fue la técnica que aportó resultados de mayor conversión debido a la forma de muestrear. Para darle mayor confiabilidad a los resultados se recomienda detener la reacción para cada punto cinético.
- 6) Se generó una base de datos experimentales confiable en un amplio intervalo de condiciones al llevar a cabo experimentos a dos temperaturas 120 y 130° C, diferentes relaciones molares de controlador e iniciador (TEMPO/BPO= 0.9, 1.1, 1.2, 1.3 y 1.5), alcanzando conversiones cercanas al 90%.
- 7) En un principio se consideró que las desviaciones en la rapidez de polimerización a altas conversiones que se observaron podían deberse a efectos de control difusional en las reacciones de terminación, propagación, activación y desactivación. Sin embargo, se encontró que ese no es el caso y es más factible que pueda deberse a que el mecanismo de reacción esté incompleto o es impreciso.
- 8) Se hicieron estudios de simulación con el simulador comercial Predici<sup>®</sup>, utilizando el modelo desarrollado por Bonilla et al. el cual reprodujo en forma aceptable los datos experimentales. En cuanto a las predicciones del modelo se obtuvieron desviaciones importantes en rapidez de polimerización a altas conversiones, esto dio pauta a pensar que algunos parámetros cinéticos podían no ser muy precisos.
- 9) Las tendencias esperadas observadas en estudios previos llevados a cabo por nuestro grupo para otros procesos de CRP fueron básicamente las mismas (los ECD en terminación aumentan el carácter viviente del sistema mientras que los ECD sobre las otras reacciones lo empeoran). Sin embargo, considerando que los ECD en terminación están compensados por los ECD en propagación, activación y desactivación, y que la temperatura de polimerización usada en

- polimerizaciones NMRP es relativamente alta (usualmente más alta que la  $T_g$  del polímero), el efecto total o global de los ECD en NMRP es muy débil, prácticamente despreciable.
- 10) La introducción de los ECD no fue efectiva en términos de mejorar el poder predictivo del modelo cinético desarrollado por Bonilla et al. Una explicación posible para ello es que nuestras simulaciones fueron llevadas a cabo usando las condiciones de polimerización y los parámetros cinéticos de una polimerización de estireno a 120° C y esta temperatura es más alta que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de poliestireno y los ECD se sabe que son despreciables en estas condiciones.
  - 11) Aunque se encontró que el considerar los ECD en nuestro modelo para NMRP de estireno usando TEMPO y AIBN agregado intermitentemente (semicontinua) no logra explicar la fuerte dependencia de la rapidez de polimerización sobre la frecuencia de adición de las inyecciones ( $\tau$ ) como se creyó en un reporte de simulación previo el hecho de que se pueden obtener velocidades de polimerización bastante altas cuando el estireno se polimeriza a 120° C usando TEMPO y AIBN, motiva a llevar a cabo estudios posteriores sobre el efecto de usar diferentes iniciadores en la polimerización de estireno mediada por TEMPO
  - 12) Se llevó a cabo un estudio experimental diseñado para crear condiciones donde los ECD pudieran estar presentes desde el inicio de la reacción. Se diseñaron y realizaron experimentos que permitiera obtener altas viscosidades desde etapas tempranas de reacción con el fin de estudiar desde el inicio de la reacción la importancia de los ECD. Estos experimentos consistieron en agregar estándares de poliestireno o muestras de poliestireno funcionalizado en el extremo con TEMPO y estudiar su efecto sobre la rapidez de polimerización y sobre la evolución del peso molecular tomándolo como “disolvente” inerte o como un “controlador” monomolecular de alto peso molecular.
  - 13) Se logró incluir los ECD en las reacciones de propagación, de terminación bimolecular, de activación del polímero durmiente y de desactivación del radical polimérico y se modelaron usando la teoría del volumen libre.
  - 14) Los experimentos en presencia de prepolímero y los correspondientes esfuerzos de modelado indican que se puede mejorar la concordancia entre resultados experimentales y predicciones del modelo cuando el carácter reactivo del prepolímero (en el caso donde PS-TEMPO se usa como prepolímero) se incorpora en el modelo, usando la suposición de que el prepolímero agregado se comporta como un controlador monomolecular extra de NMRP. Las discrepancias observadas en nuestro análisis (principalmente en el caso de  $M_n$ ) pueden explicarse en términos de la posible inexactitud de algunas de las constantes cinéticas, o de posibles reacciones laterales, las cuales hacen que disminuya la concentración efectiva de TEMPO, tal como la reacción de “disociación promovida” de BPO.
  - 15) En términos generales basados en nuestras investigaciones hasta ahora, los ECD parecen ser insignificantes. La poca importancia de los ECD en NMRP está relacionada con el tamaño moderadamente corto de las moléculas (comparadas a las longitudes de cadena típicas de la polimerización convencional por radicales libres) presente en procesos CRP, así como también a las temperaturas típicas de operación, las cuales son mayores a la  $T_g$  del polímero resultante.

## RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

Debido a que no todos los laboratorios donde se llevan a cabo experimentos en el área de radicación controlada cuentan con un equipo completo para llevar a cabo polimerizaciones por la técnica de ampollitas como son líneas de vacío (manifolds), bombas de alto vacío y equipo para sellado de ampollitas (sopletes y tanques de gas), se recomienda que en el caso de trabajar con viales se tenga extremo cuidado en su sellado para evitar fugas de estireno evaporado y pesar el contenido de los viales en cada paso del proceso.

Si las polimerizaciones se realizan en matraz Schlenk es recomendable detener la reacción para cada punto cinético.

En trabajos futuros de simulación, se recomienda complementar el modelo con otras posibles reacciones como la de "disociación promovida" del iniciador, evaluar otros mecanismos de reacción, buscar otros valores de constantes cinéticas que pudieran ser más precisas.

## CAPÍTULO 7

### REFERENCIAS

#### CAPÍTULO 1

1. Matyjaszewski, K. y Davis, P. T., Eds., "Handbook of Radical Polymerization", John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, (2002).
2. Nesvadba, P., Bugnon, L. y Sift, R., "New 7-Membered Diazepanone Alkoxyamines for Nitroxide-Mediated Radical Polymerization", *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **42**, 3332 (2004).
3. Pirrung, F. O. H. y Auschra, C., "Nitroxide-Mediated Síntesis of Acrylic Block Copolymers and Their Use as Coating Additives", *Polymer Preprints* **46**, 316 (2005).
4. Kamigaito, M., Ando, T. y Sawamoto, M., "Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization", *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001).
5. Hamielec, E. A. y Tobita, H., Polymerization Processes, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, pp 305-428 (1992).
6. Greszta, D. y Matyjaszewski, K., "Mechanism of Controlled/'Living' Radical Polimerization of Styrene in the Presence of Nitroxyl Radicals. Kinetics and Simulations", *Macromolecules*, **29**, 7661 (1996).
7. Matyjaszewski, K., "Comparison and Classification of Controlled/Living Radical Polymerizations", *Controlled/Living Radical Polymerization*, Matyjaszewski, K., Ed., ACS Symp. Ser. 768, Washington, D.C., p. 2 (2000).
8. Devonport, W., Michalak, L., Malmström, E., Mate, M., Kurdi, B., Hawker, J. C., Barclay, G. G., y Sinta, R., "'Living' Free Radical Polymerizations in the Absence of Initiators: Controlled Autopolymerization", *Macromolecules*, **30**, 1929 (1997).
9. Fukuda, T., Goto, A., y Ohno, K., "Mechanisms and Kinetics of Living Radical Polymerizations", *Macromol. Rapid. Commun.* **21**, 151 (2000).
10. Mariani, M., Lelli, M., Sparnacci, K., y Laus, M., "Diblock and Triblock Functional Copolymers by Controlled Radical Polymerization", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **37**, 1237 (1999).
11. Pasquale, J. A. y Long, E. T., "Synthesis of Star-Shaped Polystyrenes via Nitroxide-Mediated Stable Free-Radical Polymerization", *J. Poly. Sci., Poly. Chem.*, **39**, 216 (2001).

#### CAPÍTULO 2

1. Hawker, J. C., Bosman, W. A. y Harth, E., "New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations", *Chem. Rev.*, **101**, 3661 (2001).
2. Simal, F., Jan, D., Domonceau, A. y Noels, A.F., "Atom Transfer Radical Polymerization Mediated by Ruthenium (II)- Arene Complexes", *Controlled/Living Radical Polymerization*, Matyjaszewski, K., Ed., ACS Symp. Ser. 768, Washington, D. C., p. 223 (2000).
3. Rizzardo, E., Chiefari, J., Mayadunne, R. T. A., Moad, G. y Thang, S. H., "Synthesis of Defined Poymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process", *Controlled/Living Radical Polymerization*, Matyjaszewski, K., Ed., ACS Symp. Ser. 768, Washington, D. C., p. 278 (2000).

4. Solomon, D. H., Rizardo, E. y Cacioli, P., "Polymerization process and polymers produced thereby", Patente U. S. 4 581 429 (1986).
5. Verigin, P. N. R., Georges, K. M., Kazmaier, M. P. y Hamer, K. G., "Free Radical Polymerizations for Narrow Polydispersity Resins: Electron Spin Resonance Studies of the Kinetics and Mechanism", *Macromolecules*, **26**, 5316 (1993).
6. Pasquale, J. A., y Long, E. T., "Real-Time Monitoring of the Stable Free Radical Polymerization of Styrene via in-Situ Mid-Infrared Spectroscopy", *Macromolecules*, **32**, 7954 (1999).
7. Devonport, W., Michalak, L., Malmström, E., Mate, M., Kurdi, B., Hawker, J. C., Barclay, G. G., y Sinta, R., "'Living' Free Radical Polymerizations in the Absence of Initiators: Controlled Autopolymerization", *Macromolecules*, **30**, 1929 (1997).
8. Moad, G., Rizzardo, E. y Solomom H. D., "Selectivity of the Reaction of Free Radicals with Styrene", *Macromolecules*, **15**, 909, (1982).
9. Georges, K. M., Veregin, P. N. R., Kazmaier, M. P., y Hamer, K. G., "Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process", *Macromolecules*, **26**, 2987 (1993).
10. Li, I., Howell, B. A., Matyjaszewski, K., Shigemoto, T., Smith, P. B. y Priddy, D. B., "Kinetics of Decomposition of 2,2,6,6-Tetramethyl-1-(1-phenylethoxy)piperidine and Its Implications on Nitroxyl-Mediated Styrene Polymerization", *Macromolecules*, **28**, 6692 (1995).
11. Veregin, P. N. R., Odell, G. P., Michalak, M. L., y Georges, K. M., "The Pivotal Role of Excess Nitroxide Radical in Living Free Radical Polymerizations with Narrow Polydispersity", *Macromolecules*, **29**, 2746 (1996).
12. Greszta, D., y Matyjaszewski K., "TEMPO-Mediated Polymerization of Styrene: Rate Enhancement with Dicumyl Peroxide", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **35**, 1857 (1997).
13. He, J. Li, L., y Yang, Y., "Effect of Hydrogen Transfer Reaction on Kinetics of Nitroxide-Mediated Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, **33**, 2286 (2000).
14. Fukuda, T., Terauchi, T., Goto, A., Ohno, K., Tsujii, Y., Miyamoto, T., Kobatake, S. y Yamada, B., "Mechanisms and Kinetics of Nitroxide-Contolled Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, **29**, 6393 (1996).
15. Zhu, S., "Modeling Stable Free Radical Polymerization", *J. Poly. Sci. Poly. Phys.*, **37**, 2692 (1999).
16. Butté, A., Storti, G. y Morbidelli, M., "Kinetics of 'Living' Free Radical Polymerization", *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3225 (1999).
17. Fukuda, T., Goto, A., y Ohno, K., "Mechanisms and Kinetics of Living Radical Polymerizations", *Macromol. Rapid. Commun.* **21**, 151 (2000).
18. Lacroix-Desmazes, P., Lutz J. F., Chauvin, F., Severac, R. y Boutevin, B., "Living Radical Polimerization: Use of an Excess of Nitroxide as a Rate Moderator", *Macromolecules*, **34**, 8866 (2001).

19. Bonilla, J., Saldívar, E., Flores-Tlacuahuac, A., Vivaldo-Lima, E., Pfaendner, R. y Tiscareño-Lechuga, F., "Detailed Modeling, Simulation, and Parameter Estimation of Nitroxide Mediated Living Free Radical Polymerization of Styrene", *Poly. React. Eng.*, **10**, 227 (2002).
20. Kruse, M. T., Souleimonova, R., Cho, A., Gray, K. M., Torkelson, M. J. y Broadbelt, J. L., "Limitations in the Synthesis of High Molecular Weight Polymers via Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization: Modeling Studies", *Macromolecules*, **36**, 7812 (2003).
21. Keramopoulos, A. y Kiparissides, C., "Development of a Comprehensive Model for Diffusion-Controlled Free-Radical Copolymerization Reactions", *Macromolecules*, **35**, 4155 (2002).
22. Marten, F. L. y Hamielec, A. E., "High-Conversion Diffusion-Controlled Polymerization of Styrene. I", *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 489 (1982).
23. Chiu, W. Y., Carratt, G. M. y Soong, D. S., "A Computer Model for the Gel Effect in Free-Radical Polymerization", *Macromolecules*, **16**, 348 (1983).
24. Achilias D. y Kiparissides, C., "Modeling of Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerization Reactions", *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1303 (1988).
25. Achilias D. S. y Kiparissides, C., "Development of a General Mathematical Framework for Modeling Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerization Reactions", *Macromolecules*, **25**, 3739 (1992).
26. Vivaldo-Lima, E., Hamielec, A. E., y Wood, P. E., "Auto-Acceleration effect in Free Radical Polymerization. A Comparison of the CCS and MH Models", *Polym. React. Eng.*, **2**(1&2), 17 (1994).
27. Zhang, H. y Tian, Y., "Computational Modeling of Radical Polymerization of Methyl Methacrylate", *Computer Modeling and Simulation in Engineering*, **4**, 290 (1999).
28. Vrentas, J. S., y Duda, J. L., "Diffusion in Polymer-Solvent Systems. I. Reexamination of the Free-Volume Theory", *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **15**, 403 (1977).
29. Yu, Q., Zeng, F., y Zhu, S., "Atom Transfer Radical Polymerization of Poly(ethylene glycol) Dimethacrylate", *Macromolecules*, **34**, 1612 (2001).
30. Delgadillo-Velázquez, O., Vivaldo-Lima, E. y Quintero-Ortega, I. A. y Zhu, S., "Effects of Diffusion-Controlled Reactions on Atom-Transfer Radical Polymerization", *AIChE J.*, **48**, 2597 (2002).
31. Wang, R. A. y Zhu, S., "Effects of Diffusion-Controlled Radical Reactions on RAFT Polymerization", *Macromol. Theory Simul.*, **12**, 196 (2003).

### CAPÍTULO 3

1. Veregin, P. N. R., Odell, G. P., Michalak, M. L. y Georges, K. M. "Molecular Weight Distributions in Nitroxide-Mediated Living Free Radical Polymerization: Kinetics of the Slow Equilibria between Growing and Dormant Chains", *Macromolecules*, **29**, 3346 (1996).
2. Zhu, S. y Hamielec, A. E., "Heat effects for free-radical polymerization in glass ampoule reactors", *Polymer*, **32**, 3021 (1991).

3. Bonilla, J., Saldívar, E., Flores-Tlacuahuac, A., Vivaldo-Lima, E., Pfaendner, R. y Tiscareño-Lechuga, F., "Detailed Modeling, Simulation, and Parameter Estimation of Nitroxide Mediated Living Free Radical Polymerization of Styrene", *Poly. React. Eng.*, **10**, 227 (2002).
4. Belicanta-Ximenes, J., Mesa, P. V. R., Lona, L. M. F., Vivaldo-Lima, E., McManus, N. T. y Penlidis, A., "Simulation of Styrene Polymerization by Monomolecular and Bimolecular Nitroxide-Mediated Radical Processes Over a Range of Reaction Conditions", *Macromol. Theory Simul.*, **16**, 194 (2007).
5. Zhang, M. y Ray, H., "Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization Processes. I. Batch, Semibatch, and Continuous Tank Reactors", *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1630 (2002).
6. Greszta, D. y Matyjaszewski, K., "Mechanism of Controlled/"Living" Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxyl Radicals. Kinetics and Simulations", *Macromolecules*, **29**, 7661 (1996).
7. Hui, A. W., y Hamielec, A. E., "Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperaturas. An Experimental Study", *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 749 (1972).
8. Veregin, P. N. R., Odell, G. P., Michalak, M. L., y Georges, K. M., "The Pivotal Role of Excess Nitroxide Radical in Living Free Radical Polymerizations with Narrow Polydispersity", *Macromolecules*, **29**, 2746 (1996).

#### CAPÍTULO 4

1. Matyjaszewski, K., "Controlled/Living Radical Polymerization: State of the Art in 2002", *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, Matyjaszewski, K., Ed., ACS Symp. Ser. 854, Washington D. C., p. 2 (2003).
2. Pirrung, F. O. H., Quednau, P. H. y Auschra, C., "Wetting and Dispersing Agents", *Chimia*, **56**, 170 (2002).
3. Auschra, C., Eckstein, E., Mühlebach, A., Zink, M.O. y Rime, F., "Design of new pigment dispersants by controlled radical polymerization", *Prog. Org. Coat.*, **45**, 83 (2002).
4. Pirrung, F. O. H. y Auschra, C., "Nitroxide-Mediated Synthesis of Acrylic Block Copolymers – And their Use as Coating Additives", *ACS Polymer Preprints*, **46**, 316 (2005).
5. Hawker, C.J., "Nitroxide Mediated Living Radical Polymerization", *Handbook of Radical Polymerization*, Matyjaszewski, K. y Davis, T.P., Eds. John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, p. 463 (2002).
6. Fukuda, T., Goto, A. y Tsujii, Y., "Kinetics of Living Radical Polymerization", *Handbook of Radical Polymerization*, Matyjaszewski, K. y Davis, T. P., Eds., John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, p. 407 (2002).
7. Goto, A. y Fukuda, T., "Kinetics of Living Radical Polymerization", *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 329 (2004).
8. Fukuda, T., Terauchi, T., Goto, A., Ohno, K., Tsujii, Y., Miyamoto, T., Kobatake, S. y Yamada, B., "Mechanisms and Kinetics of Nitroxide-Contolled Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, **29**, 6393 (1996).
9. Yoshikawa, C., Goto, A. y Fukuda, T., "Quantitative Comparison of Theory and Experiment on Living Radical Polymerization Kinetics. 1. Nitroxide-Mediated Polymerization", *Macromolecules*, **35**, 5801 (2002).

10. Fischer, H., "The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations", *Chem. Rev.*, **101**, 3581 (2001).
11. Le Mercier, C., Acerbis, S. B., Bertin, D., Chauvin, F., Gignes, D., Guerret, O., Lansalot, M., Marque, S., Le Moigne, F., Fischer, H. y Tordo, P., "Design and Use of  $\beta$ -phosphorous Nitroxides and Alcoxyamines in Controlled/"Living" Free Radical Polymerizations", *Macromol. Symp.*, **182**, 225 (2002).
12. Souaille, M. y Fischer, H., "Living Free Radical Polymerizations Mediated by the Reversible Combination of Transient Propagating and Persistent Nitroxide Radicals. The Role of Hydroxylamine and Alkene Formation", *Macromolecules*, **34**, 2830 (2001).
13. Souaille, M. y Fischer, H., "Rate Enhancement and Retardation Strategies in Living Free Radical Polymerizations Mediated by Nitroxides and Other Persistent Species: A Theoretical Assessment", *Macromolecules*, **35**, 248 (2002).
14. Fischer, H. Cap. 2 "Criteria for Livingness and Control in Nitroxide-Mediated and Related Radical Polymerizations", *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, Matyjaszewski, K., Ed., ACS Symp. Ser. 854, Washington, D. C., p. 10 (2003).
15. Saldívar-Guerra, E., Bonilla, J., Becerril, F., Zacahua, G., Albores-Velasco, M., Alexander-Katz, R., Flores-Santos, L., y Alexandrova, L., "On the Nitroxide Quasi-Equilibrium in the Alkoxyamine-Mediated Radical Polymerization of Styrene", *Macromol. Theory Simul.*, **15**, 163 (2006).
16. Zhang, M. y Ray, W. H., "Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization Processes. I. Batch, Semibatch, and Continuous Tank Reactors", *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1630 (2002).
17. Bonilla, J., Saldívar, E., Flores-Tlacuahuac, A., Vivaldo-Lima, E., Pfaendner, R., Tiscareño-Lechuga, F., "Detailed Modeling, Simulation, and Parameter Estimation of Nitroxide Mediated Living Free Radical Polymerization of Styrene", *Polym. React. Eng.*, **10**, 227 (2002).
18. Butté, A., Storti, G. y Morbidelli, M., "Kinetics of "Living" Free Radical Polymerization", *Chem. Eng. Sci.* **54**, 3225 (1999).
19. Faliks, A., Yetter, R. A., Floudas, C. A., Wei, Y. y Rabitz, H., "Optimization of Living Polymerization Through Distributed Control of a Nitroxide Radical", *Polymer*, **42**, 2061 (2001).
20. Vivaldo-Lima, E. y Mendoza-Fuentes A. J., "Development of a Kinetic Model for INIFERTER Controlled/"Living" Free-Radical Polymerization Considering Diffusion-Controlled Effects" *Polym. React. Eng.*, **10**, 193 (2002).
21. Delgadillo-Velázquez, O., Vivaldo-Lima, E. y Quintero-Ortega, I. A. y Zhu, S., "Effects of Diffusion-Controlled Reactions on Atom-Transfer Radical Polymerization", *AIChE J.*, **48**, 2597 (2002).
22. Wang, R. A. y Zhu, S., "Effects of Diffusion-Controlled Radical Reactions on RAFT Polymerization", *Macromol. Theory Simul.*, **12**, 196 (2003).
23. Peklak, A. D., Butté, A., Storti, G. y Morbidelli, M., "Gel Effect in the Bulk Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization of Methyl Methacrylate: Modeling and Experiments", *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **44**, 1071 (2006).

24. Díaz-Camacho, F., López-Morales, S., Vivaldo-Lima, E., Saldívar-Guerra, E., Vera-Graziano, R. y Alexandrova, L., Effect of Regime of Addition of Initiator on TEMPO-Mediated Polymerization of Styrene, *Polym. Bull.*, **52**, 339 (2004).
25. Tuinman, E., McManus, N. T., Roa-Luna, M., Vivaldo-Lima, E., Lona, L. M. F. y Penlidis, A., "Controlled Free-Radical Copolymerization Kinetics of Styrene and Divinylbenzene by Bimolecular NMRP using TEMPO and BPO", *J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem.*, **43**, 995 (2006).
26. Roa-Luna, M., Nabifar, A., Díaz-Barber, M. P., McManus, N.T., Vivaldo-Lima, E., Lona, L. M. F., y Penlidis, A., "Another Perspective on the Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMRP) of Styrene Using 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) and Dibenzoyl Peroxide (BPO)", *J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem.*, **44**, 337 (2007).
27. Belicanta-Ximenes J., Mesa, P. V. R., Lona, L. M. F., Vivaldo-Lima, E., McManus, N. T. y Penlidis, A., "Simulation of Styrene Polymerization by Monomolecular and Bimolecular Nitroxide-Mediated Radical Processes Over a Range of Reaction Conditions", *Macromol. Theory Simul.*, **16**, 194 (2007).
28. Akzo Nobel Chemicals Inc., "Initiators for High Polymers", Chicago, IL, USA, junio 2006, pp 16-19 (<http://www.akzonobel-polymerchemicals.com/NR/rdonlyres/C2D64A96-B539-4769-A688-2447258D3DCA/0/InitiatorsforHighPolymersAkzoNobel2006.pdf>, último acceso: julio 30, 2006).
29. Buback, M., Gilbert, R.G., Hutchinson, R.A., Klumperman, B., Kuchta, F.-D., Manders, B.G., O'Driscoll, K.F., Russell, G.T., y Schweer, J., "Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 1 Propagation rate coefficient for styrene", *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3267 (1995).
30. Buback, M., Kowollik, C., Kurz, C., y Wahl, A., "Termination kinetics of styrene free-radical polymerization studied by time-resolved pulsed laser experiments", *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 464 (2000).
31. Goto, A., Terauchi, T., Fukuda, T. y Miyamoto, T., "Gel permeation chromatographic determination of activation rate constants in nitroxide-controlled free radical polymerization, 1 Direct analysis by peak resolution", *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 673 (1997).
32. Vivaldo-Lima, E., Hamielec, A. E., y Wood, P. E., "Auto-Acceleration effect in Free Radical Polymerization. A Comparison of the CCS and MH Models", *Polym. React. Eng.*, **2**(1&2), 17 (1994).
33. Polic, A. L., Lona, L. M. F., Duever, T. A., y Penlidis, A., "A Protocol for the Estimation of Parameters in Process Models: Case Studies with Polymerization Scenarios" *Macromol. Theory Simul.*, **13**, 115 (2004).
34. Goto, A. y Fukuda, T., "Effects of Radical Initiator on Polymerization Rate and Polydispersity in Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, **30**, 4272 (1997).
35. Tobita, H. "Molecular Weight Distribution of Living Radical Polymers 2. Monte Carlo Simulation", *Macromol. Theory Simul.*, **15**, 23 (2006).

## CAPÍTULO 5

1. Matyjaszewski, K., "Controlled/Living Radical Polymerization: State of the Art in 2002" *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, Matyjaszewski, K., Ed., ACS Symp. Ser. 854; Washington D.C., p. 2 (2003).
2. Pirrung, F. O. H. y Quednau, P. H., Auschra, C., "Wetting and Dispersing Agents", *Chimia*, **56**, 170 (2002).
3. Auschra, C., Eckstein, E., Mühlebach, A., Zink, M. O., y Rime, F., "Design of new pigment dispersants by controlled radical polymerization", *Prog. Org. Coat.*, **45**, 83 (2002).
4. Pirrung, F. O. H. y Auschra, C., "Nitroxide-mediated synthesis of acrylic block copolymers – And their use as coating additives", *ACS Polymer Preprints*, **46**, 316 (2005).
5. Hawker, C.J. "Nitroxide Mediated Living Radical Polymerization" *Handbook of Radical Polymerization*, Matyjaszewski, K. y Davis, T. P., Eds., John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, p. 463 (2002).
6. Fukuda, T. Goto, y A. Tsujii, Y., "Kinetics of Living Radical Polymerization" *Handbook of Radical Polymerization*, Matyjaszewski, K. y Davis, T. P., Eds. John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, p. 407 (2002).
7. Goto, A. y Fukuda, T., "Kinetics of living radical polymerization", *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 329 (2004).
8. Yoshikawa, C., Goto, A. y Fukuda, T., "Quantitative Comparison of Theory and Experiment on Living Radical Polymerization Kinetics. 1. Nitroxide-Mediated Polymerization", *Macromolecules*, **35**, 5801 (2002).
9. Fischer, H., "The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations", *Chem. Rev.*, **101**, 3581 (2001).
10. Le Mercier, C., Acerbis, S. B., Bertin, D., Chauvin, F., Gignes, D., Guerret, O., Lansalot, M., Marque, S., Le Moigne, F., Fischer, H., y Tordo, P., "Design and Use of  $\beta$ -Phosphorous Nitroxides and Alcoxyamines in Controlled/"Living" Free Radical Polymerizations", *Macromol. Symp.*, **182**, 225 (2002).
11. Souaille, M. y Fischer, H., "Living Free Radical Polymerizations Mediated by the Reversible Combination of Transient Propagating and Persistent Nitroxide Radicals. The Role of Hydroxylamine and Alkene Formation", *Macromolecules*, **34**, 2830 (2001).
12. Souaille, M. y Fischer, H., "Rate Enhancement and Retardation Strategies in Living Free Radical Polymerizations Mediated by Nitroxides and Other Persistent Species: A Theoretical Assessment", *Macromolecules*, **35**, 248 (2002).
13. Fukuda, T., Yoshikawa, C., Kwak, Y., Goto, A. y Tsujii, Y., Cap. 3 "Mechanisms and Kinetics of Living Radical Polymerization: Absolute Comparison of Theory and Experiment", *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, Matyjaszewski, K., Ed., ACS Symp. Ser. 854, Washington D.C., p. 24 (2003).
14. Saldívar-Guerra, E., Bonilla, J., Becerril, F., Zacahua, G., Albores-Velasco, M., Alexander-Katz, R., Flores-Santos, L. y Alexandrova, L., "On the nitroxide quasi-equilibrium in the alcoxyamine-mediated radical polymerization of styrene" *Macromol. Theory Simul.* **15**, 163 (2006).
15. Zhang, M. y Ray, W. H., "Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization Processes. I. Batch, Semibatch, and Continuous Tank Reactors", *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1630 (2002).

16. Bonilla, J., Saldívar, E., Flores-Tlacuahuac, A., Vivaldo-Lima, E., Pfaendner, R., y Tiscareño-Lechuga, F., "Detailed modeling, simulation, and parameter estimation of nitroxide mediated living free radical polymerization of styrene", *Polym. React. Eng.*, **10**, 227 (2002).
17. Kruse, T. M., Souleimonova, R., Cho, A., Gray, M. K., Torkelson, J. M. y Broadbelt, L. "Limitations in the Synthesis of High Molecular Weight Polymers via Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization: Modeling Studies", *Macromolecules*, **36**, 7812 (2003).
18. Butté, A., Storti, G. y Morbidelli, M., "Kinetics of "living" free radical polymerization", *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3225 (1999).
19. Faliks, A., Yetter, R. A., Floudas, C. A., Wei, Y. y Rabitz, H., "Optimization of living polymerization through distributed control of a nitroxide radical", *Polymer*, **42**, 2061 (2001).
20. Díaz-Camacho, F., López-Morales, S., Vivaldo-Lima, E., Saldívar-Guerra, E., Vera-Graziano, R. y Alexandrova, L., "Effect of Regime of Addition of Initiator on TEMPO-Mediated Polymerization of Styrene", *Polym. Bull.*, **52**, 339 (2004).
21. Roa-Luna, M., Díaz-Barber, M. P., Vivaldo-Lima, E., Lona, L. M. F., McManus, N. y Penlidis, A., "Assessing the Importance of Diffusion-Controlled Effects on Polymerization Rate and Molecular Weight Development in Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene", *J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem.*, **44**, 193 (2007).
22. Chevalier, C., Guerret, O. y Gnanou, Y., Cap. 30, "Impact of Dilution on the Rate Constant of Termination  $k_t$  in Nitroxide-Mediated Polymerization", *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, Matyjaszewski, K., Ed. ACS Symp. Ser. 854, Washington D.C., p. 424 (2003).
23. Belicanta-Ximenes J., Mesa, P. V. R., Lona, L. M. F., Vivaldo-Lima, E., McManus, N. T. y Penlidis, A., "Simulation of Styrene Polymerization by Monomolecular and Bimolecular Nitroxide-Mediated Radical Processes Over a Range of Reaction Conditions", *Macromol. Theory Simul.*, **16**, 194 (2007).
24. Roa-Luna, M., Nabifar, A., Díaz-Barber, M. P., McManus, N. T., Vivaldo-Lima, E., Lona, L. M. F. y Penlidis, A., "Another Perspective on the Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMRP) of Styrene Using 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) and Dibenzoyl Peroxide (BPO)", *J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem.*, **44**, 337 (2007).
25. Tuinman, E., McManus, N. T., Roa-Luna, M., Vivaldo-Lima, E., Lona, L. M. F. y Penlidis, A., "Controlled Free-Radical Copolymerization Kinetics of Styrene and Divinylbenzene by Bimolecular NMRP using TEMPO and BPO", *J. Macromol. Sci., A: Pure Appl., Chem.* **43**, 995 (2006).
26. McManus, N. T., y Penlidis, A., "A Kinetic Investigation of Styrene/Ethyl Acrylate Copolymerization", *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **34**, 237 (1996).
27. Vivaldo-Lima, E., Hamielec, A. E. y Wood, P. E., "Auto-Acceleration Effect in Free Radical Polymerization. A Comparison of the CCS and MH Models" *Polym. React. Eng.*, **2**(1&2), 17 (1994).
28. Delgadillo-Velázquez, O., Vivaldo-Lima, E., Quintero-Ortega, I. A., Zhu, S., "Effects of Diffusion-Controlled Reactions on Atom Transfer Radical Polymerization. *AIChE J.*, **48**, 2597(2002).

29. Moad, G., Rizzardo, E. y Solomon, D.H., "The reaction of acyl peroxides with 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny-1-oxy", *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1165 (1981).
30. Georges, M. K., Hamer, G., Szkurhan, A. R., Kazemedah, A. y Li, J., "Stable free radical polymerization process- Initiation mechanisms with benzoyl peroxide and various nitroxides", *Polym. Preprints*, **43**, 78 (2002).

**APÉNDICE**  
**NOMENCLATURA**

[ ]	Concentración, mol L <sup>-1</sup>
D	Dímero
D <sup>•</sup>	Dímero radical
I	Iniciador
f	Eficiencia del iniciador
k <sub>a</sub>	Constante cinética de activación del polímero durmiente, s <sup>-1</sup>
k <sub>a2</sub>	Constante cinética de activación del Nitroxil éter NO <sub>e</sub> , s <sup>-1</sup>
k <sub>di</sub>	Constante cinética para la reacción de iniciación química, s <sup>-1</sup>
k <sub>d2</sub>	Constante cinética para la reacción de desactivación del NO <sub>x</sub> , s <sup>-1</sup>
k <sub>da</sub>	Constante cinética para la reacción de desactivación del radical polimérico, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>decomp</sub>	Constante cinética para la reacción de descomposición de la alcoxiamina, s <sup>-1</sup>
k <sub>dim</sub>	Constante cinética para la reacción de dimerización, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>FD</sub>	Constante cinética para la reacción de transferencia de cadena al dímero, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>FM</sub>	Constante cinética para la reacción de transferencia de cadena al monómero, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>h3</sub>	Constante cinética para la reacción de incremento de rapidez, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>ia</sub>	Constante cinética para la reacción de iniciación térmica, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>p</sub>	Constante cinética para la reacción de propagación, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>tc</sub>	Constante cinética para la reacción de terminación por combinación, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>td</sub>	Constante cinética para la reacción de terminación por desproporción, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>tjn</sub>	Constante cinética para la reacción de terminación (promedio combinación y desproporción), L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>th</sub>	Constante cinética para la reacción de iniciación térmica, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
HNO <sub>x</sub>	Hydroxilamine
M	Monomero
M <sup>•</sup>	Radical monomérico
MNO <sub>x</sub>	Alcoxiamina monomérica
NO <sub>e</sub>	Nitroxil éter (or alcoxiamina) controlador
NO <sub>x</sub> <sup>•</sup>	Nitroxilo
P <sub>r</sub>	Polímero muerto de tamaño r
P <sup>•</sup> (s)	Radical polimérico de tamaño s
Pd(s)	Polímero durmiente de tamaño s
Pm(s)	Polímero muerto de tamaño s
R <sub>in</sub> <sup>•</sup>	Radical primario de la descomposición del iniciador
R <sub>r</sub> <sup>•</sup>	Radical polimérico de tamaño r
R <sub>r</sub> NO <sub>x</sub>	Polímero durmiente de tamaño r
T	Temperatura, K
T <sub>g</sub>	Temperatura de transición vítrea, K (° C)

$v_f$	Volumen libre fraccional
$V_i$	Volumen de la especie i, L
$V_t$	Volumen del sistema, L

*Letras griegas*

$\alpha_i$	Coefficiente de expansión volumétrica, $K^{-1}$
$\beta_a$	Parámetro de difusión para la reacción de activación (también $B_a$ )
$\beta_d$	Parámetro de difusión para la reacción de desactivación (también $B_d$ )
$\beta_p$	Parámetro de difusión para la reacción de propagación (también $B_p$ )
$\beta_t$	Parámetro de difusión para la reacción de terminación (también $B_t$ )

# Another Perspective on the Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMRP) of Styrene Using 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) and Dibenzoyl Peroxide (BPO)

MARTHA ROA-LUNA,<sup>1</sup> AFSANEH NABIFAR,<sup>2</sup> MARTHA PATRICIA DÍAZ-BARBER,<sup>1</sup> NEIL T. MCMANUS,<sup>2</sup> EDUARDO VIVALDO-LIMA<sup>1,2</sup>, LILIANE M.F. LONA,<sup>3</sup> and ALEXANDER PENLIDIS<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Conjunto E, Ciudad Universitaria, México D. F., México*

<sup>2</sup>*Institute for Polymer Research (IPR), Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada*

<sup>3</sup>*Departamento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, São Paulo, Brazil*

Received August, 2006, Accepted September, 2006

Polymerization conditions for the bimolecular NMRP of styrene using TEMPO and BPO were revisited and expanded with the objective of creating a more complete and reliable source of experimental data for parameter estimation and model validation purposes. Three different experimental techniques were assessed for the NMRP of styrene. The reliability of results produced in vials with inert nitrogen atmosphere was evaluated, taking as reference the more reliable technique using sealed ampoules with inert atmosphere. Polymerization rate data obtained in vials could be considered reliable if monomer loss was taken into account, but the reliability of molecular weight data at high conversions may be questionable. Polymerizations at 120 and 130°C and with TEMPO to BPO, molar ratios of 0.9 to 1.5 were carried out. Comparison of the experimental data collected against predictions obtained with a detailed kinetic model previously reported in the literature suggest that either the present understanding of the reaction system is incomplete, or some of the kinetic rate constants reported in the literature are not accurate, or both. Guidelines on how to address and design future experimental and modeling studies are offered.

**Keywords:** controlled/living radical polymerization; nitroxide mediated radical polymerization; polystyrene; TEMPO

## 1 Introduction

Many cutting-edge scientific developments in areas such as aeronautics, biomaterials, nanotechnology and information technology rely on the development of polymeric materials with very specific molecular architectures. These materials can be produced through ionic polymerization processes, which are quite expensive, compared to typical free-radical polymerization technology. Free-radical polymerization processes are more versatile with regard to the types of monomers that can be polymerized and much less expensive. It would be very attractive and profitable to be able to produce materials with sophisticated structures and architectures

using free-radical polymerization technology. Partly for these reasons “controlled/‘living’ radical polymerization” (CLRP) processes have become a major research area in polymer science and engineering.

The area of CLRP has received much attention in the literature in the last fifteen years or so. The topic has been reviewed by Matyjaszewski and Davis (1). Most research groups in polymer science and engineering have focused their research efforts about CLRP on issues such as: the development and lab scale testing of new chemical controllers, the proposal of likely reaction mechanisms and their experimental confirmation or refutation, synthesis of commodity polymers with narrow molecular weight distributions, synthesis of block copolymers, and attempts to design and synthesize polymer molecules with more complex structures. Sound kinetic studies for experimental determination of reliable kinetic rate constants are rare, and usually carried out in non-systematic ways (with some exceptions).

<sup>†</sup>On research leave from UNAM

Address correspondence to: Alexander Penlidis, Institute for Polymer Research (IPR), Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, Waterloo, Ontario N2L 3G1, Canada. Fax: (519) 746-4979; E-mail: penlidis@uwaterloo.ca

In this paper we will address the CLRP process known as nitroxide mediated radical polymerization (NMRP). Some of the disadvantages of NMRP include the fact that the first controllers were only good for styrenic monomers, and very low polymerization rates were obtained. The range of controllers has been summarized previously (1, 2). In addition, other controllers have been developed by CIBA (3). The work reviewed illustrates the intensive research aimed at producing more effective controllers for NMRP of monomers besides styrene, and for faster polymerization rates with styrenic ones. Recently, it has been reported that block copolymers synthesized by NMRP are finding their first industrial use as dispersants in the area of pigments, providing unique rheology of pigment concentrates and improved pigment stabilization (4).

In this work, our attention has concentrated on the first experimental system reported by the group of Georges (5-7), namely, the bimolecular NMRP of styrene using 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) as controller, and dibenzoyl peroxide (BPO) as initiator. The objective was to generate a source of reliable experimental data for validation of mathematical models of NMRP of styrene which are indeed useful for better understanding of this process, and for providing tools for future optimization studies. These experimental data were intended to cover the full conversion range, and include two different temperatures, and different controller to initiator molar ratios. The performance for NMRP of three common polymerization methods was compared, and cross validation of results between two labs was carried out. The results were analyzed and interpreted using the mathematical model for NMRP of styrene developed by Bonilla et al. (8).

## 2 Experimental

### 2.1 Reagents and Purification Methods

Styrene (Aldrich Chemical Co. Inc. 99% S4972-4L), was washed, dried and distilled using standard purification methods (9). TEMPO (Aldrich Chemical Co. Inc., 99%, sublimed, 42,636-9-5G, 2564-83-2) was used as received. However, its purity was checked by measuring the effective concentration of aminoxyl (nitroxyl) free radicals in toluene solution in a Bruker ELEXSYS 500 electro spin resonance (ESR) spectrometer. A solution of a known amount of TEMPO in toluene was placed into the ESR, which had been previously calibrated with a standard of a nitroxyl compound of known concentration. The agreement between the prepared TEMPO concentration and the one placed into the ESR equipment was very good, with only a 1.7 wt% difference.

Dibenzoyl peroxide (BPO) came from two different sources, and it was used in three different ways. In the preliminary experiments carried out in Lab 1 by Experimenter 1 (see Table 1), BPO from AKZO (PXIW75, 75% BPO and

**Table 1.** Summary of polymerization conditions

Run	[BPO], M	[TEMPO]/ [BPO]	T (°C)	Remarks
1	0.036	1.1	120	Schlenk tube, Experimenter 1, Lab 1, using BPO-d
2	0.036	1.1	120	20 mL vials, Experimenter 1, Lab 1, BPO-d
3	0.036	1.1	120	20 mL vials, BPO-d, increasing N <sub>2</sub> purge time to 30 minutes, Lab 1, Experimenter 1
4	0.036	1.1	120	5 mm internal diameter (I.D.) ampoules, Experimenter 1, Lab 1, BPO-d
5	0.036	1.1	120	5 mm I.D. ampoules, Experimenter 2, Lab 2, BPO-p
6	0.036	1.1	120	Repeat of run 5, Experimenter 1, Lab 2
7	0.036	1.1	130	5 mm I.D. ampoules, BPO-p, Experimenter 1, Lab 2
8	0.036	1.1	120	5 mm I.D. ampoules, Experimenter 1, Lab 1, BPO-r
9	0.036	1.1	120	20 mL vials, 3 repeats, Experimenters 1 and 3, Lab 1, BPO-r
10	0.036	1.3	130	5 mm I.D. ampoules, BPO-p, Experimenter 4, Lab 2
11	0.036	1.5	120	5 mm I.D. ampoules, BPO-p, Experimenter 4, Lab 2
12	0.036	0.9	120	5 mm I.D. ampoules, BPO-p, Experimenter 4, Lab 2
13	0.036	1.2	120	5 mm I.D. ampoules, BPO-p, Experimenter 5, Lab 2
14	0.036	1.1	130	5 mm I.D. ampoules, BPO-p, Experimenter 4, Lab 2
15	0.036	0.9	130	5 mm I.D. ampoules, BPO-p, Experimenter 4, Lab 2

25% water) was used as received, just taking into account its purity to measure the correct amount, given the corresponding recipe. This BPO is identified as BPO-d in Table 1. For the experiments carried out in Lab 2 by Experimenters 2, 1, 4, and 5, a BPO of higher purity was used (97% Sigma-Aldrich 17,998-1, 94-36-0). This high purity BPO is identified as BPO-p in Table 1. Finally, for the remaining experiments carried out in Lab 1 by Experimenters 1 and 3, the AKZO BPO (BPO-d) was recrystallized from methanol three times. To do so, 40 mL of methanol were poured onto 1 g of BPO in a beaker, carefully dissolving the BPO with heating, and ensuring that the temperature remained below 50°C. BPO was then recrystallized by immersing the beaker in an ice bath. The excess methanol was decanted, and the BPO crystals were dried in a vacuum oven at room temperature until constant weight

(approximately 3 days). The procedure was repeated twice more. This three-times-recrystallized BPO is identified as BPO-r in Table 1.

The other chemicals, methanol (Baker, 99.9%); dichloromethane (Baker); sodium hydroxide, 98%, Aldrich; hydroquinone (Aldrich HI790-2, 99%); and tetrahydrofuran (THF), HPLC grade, Baker, were used without further purification.

## 2.2 Polymerization Methods

### 2.2.1. Polymerization in Schlenk Tube

10 mL of the solution mixture of Styrene, BPO-d and TEMPO were added to a 50 mL Schlenk tube. Argon was bubbled for one hour to remove air. Afterwards, the tube was immersed in a silicone oil bath. The bath was heated with a hot plate stirrer to 120°C. The reaction was allowed to proceed for 40 h, taking samples every hour with a syringe. Each sample was placed on an aluminum dish and weighed immediately after adding 0.02 ml of a 1 wt% hydroquinone solution in THF. The samples were dried in a vacuum oven at room temperature until constant weight was obtained.

### 2.2.2. Polymerization in Ampoules

Solutions were prepared with the appropriate amounts of TEMPO, BPO and styrene, according to the recipes described in Table 1. Aliquots of the solution were then transferred into the ampoules (5 mm inner diameter). The contents of the ampoules were degassed by three successive freeze-thaw cycles under vacuum (0.03 mbar). The ampoules were torch-sealed under vacuum, and then placed in liquid nitrogen until used. The polymerizations were carried out in a Neslab circulator bath, containing silicone oil, with temperature control, at the predetermined temperature (120 or 130  $\pm$  0.1°C). Further details about the procedure to recover the polymer product from the ampoules have been documented before (9).

### 2.2.3. Polymerization in Vials

A solution of styrene, BPO and TEMPO at the conditions specified for a given run (see Table 1) was prepared. 2 mL of solution was placed in each vial. The vials were capped with Teflon/silicone septa, using a hand crimper (vial capping device), and then placed in an ice bath to reduce levels of evaporated monomer while nitrogen was bubbled for 3 min to remove air from the vials. Once air was removed, the vials were immersed in a PolyScience 4 liter programmable bath circulator with temperature control, at the set temperature of 120  $\pm$  0.1°C. The vials were removed from the bath circulator at the planned sampling times and then placed in a bath with ice and salt. The vials were opened and 0.3 mL of a hydroquinone in THF solution (1%) was added to completely stop the reaction. The contents were dissolved in dichloromethane and later

precipitated with methanol. The excess solvent was evaporated at 35°C in a vacuum oven. The samples were dried in the vacuum oven until constant weight was obtained.

It is worth mentioning that in the first experiments in vials (runs 2 and 3) the nitrogen flow through the capped vials was left to run for 5 mi, and the vials were not placed in an ice bath during the purge with nitrogen, so that a significant amount of styrene was lost during this procedure. Furthermore, the hand crimper was not well adjusted, so that the caps did not seal properly. Also, instead of dichloromethane, toluene was used as the solvent for the polymer in these runs. The experiments for run 9 (3 repeats with frequent sampling over the full conversion range) were carried out with the improved procedure.

Monomer conversion was measured gravimetrically in the three polymerization techniques. In the case of vials, conversion was referred to the final mass (some monomer was lost by evaporation, despite the fact that the vials were sealed with the caps), instead of the initial mass of monomer fed to the vials.

## 2.3 Polymer Characterization

Number average molecular weight and polydispersity were obtained by size exclusion chromatography (SEC/GPC). Two different set ups were used in different labs. What will be referred to as "GPC 1" was a Waters 150C ALC/GPC with a refractive index detector, equipped with an online degasser. Calibration was carried out using polystyrene standards. Equipment "GPC 2" consisted of an isocratic Waters 515 HPLC pump, a "Waters 717 plus" injector, 3 Waters HR 5E columns, and a Viscotek TDA 302 set of four detectors: refractive index (RI), ultra-violet (UV), low angle laser light scattering (LALLS) and right angle laser light scattering (RALLS), as well as an intrinsic viscosity detector (IV-DP viscometer differential pressure).

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Experimental Strategy and Modeling Aspects

All the conditions addressed experimentally and modeled in this paper are summarized in Table 1. Since the main purpose of this study was to generate experimental data which could be used for model validation purposes, it was of great importance to make sure that the experimental data obtained were reliable. Part of the validation procedure included making certain that the experimental data were reproducible if obtained by different operators of the same lab, and personnel from different labs. Another important aspect was to cross-validate data using different GPC equipment for molecular weight measurements. Once we were certain about the reliability of the experimental data, it was important to run experiments over a wide range of operating conditions, which included: the full conversion range, at least

two different temperatures, and several [TEMPO]/[BPO] molar ratios.

One of the most accurate methods to obtain precise kinetic data in polymerization processes is to perform ampoule polymerizations in as thin as possible ampoules. However, for various reasons, not all labs can be adequately equipped to carry out this type of polymerization. In addition, sometimes there is a need to make larger polymer samples that are not feasible by ampoule methods, so polymerizations in large volume flasks (10 to about 100 ml flasks) or glass vials (in the order of 2 to about 50 ml of reaction volume) are common in academic and industrial labs. In the case of conventional radical polymerization, polymerization in vials or large flasks may not be adequate for kinetic studies, due to non isothermal conditions across the reacting system, with temperature differences between the center line and the wall in contact with the heating/cooling fluid between 5 to 70°C (10).

As mentioned before, the experiments reported in this paper were carried out using three polymerization techniques (polymerizations in a Schlenk tube, vials and ampoules) in two labs (labeled as Labs 1 and 2 in Table 1) by 5 experimenters (Experimenters 1 to 5), using two different GPCs (GPCs 1 and 2). This unique blend allowed us to carry out a cross-validation study, taking into consideration several sources of variation in the reliability of the obtained results. Once reliable results were being produced, the effects of temperature and [TEMPO] to [BPO] molar ratio on monomer conversion and molecular weight development were experimentally addressed.

Model simulations were produced for all the cases described in Table 1, and were used to analyze the results. The polymerization mechanism and kinetic model used in this paper are the same as those proposed by Bonilla et al.

(8). The kinetic rate constants were either estimated by Belicanta Ximenes et al. (11), or taken from Zhang and Ray (12). All the kinetic rate constants used in the calculations are listed in Table 2.

The model equations were solved with a self developed Fortran code (11). The Predici<sup>®</sup> commercial software was also used to simulate the different polymerization conditions studied in the paper. The profiles produced with our Fortran code overlapped with the profiles produced with Predici<sup>®</sup> in most of the cases analyzed in this paper.

### 3.2 Comparison of Polymerization Methods

Figure 1 shows a comparison of conversion versus time experimental data obtained by the three polymerization methods for NMRP of styrene at 120°C and [TEMPO]/[BPO] = 1.1. The experimental data corresponding to run 5 were obtained by Experimenter 2, in Lab 2 (13). These data points were taken as reference, not only because of the experience level of the personnel, but also due to the fact that a highly pure BPO (BPO-p) was used. Repeats of the experiments in ampoules by Experimenter 1 in Lab 2 (run 6) and Experimenter 1 in Lab 1 (run 8) were carried out to verify the reproducibility and reliability of the ampoule polymerization technique. The agreement between the three independent replicates of the ampoule polymerization technique was very good.

The experimental data of run 1 were obtained from a Schlenk tube experiment, using BPO-d, in Lab 1. It is observed in Figure 1 that faster polymerization rates relative to the reference set were obtained at intermediate and high conversions. This may be related to the sampling method (taking out a sample with a syringe, or a spatula, if the viscosity was very high), and probably poor mixing

**Table 2.** Kinetic parameters used in the model

Parameter	Units	Value or function	Reference
$k_d(\text{BPO})$	$\text{s}^{-1}$	$1.7 \times 10^{15} \exp(-30000/RT)$	(12)
$f_0$		0.54–0.55 <sup>a</sup>	(12)
$k_{dim}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$188.97 \exp(-16185.1/RT); (3 \times 10^{-8}, @120^\circ\text{C})^b$	(11, 18)
$k_{ia}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$6.359 \times 10^{12} \exp(-36598.55/RT) (1.2 \times 10^{-10}, @120^\circ\text{C})^b$	(11, 19)
$k_{p0}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$4.266 \times 10^7 \exp(-7769.17/RT)$	(12)
$k_{t0}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$2.002 \times 10^{10} \exp(-3081.84/RT)$	(12)
$k_{td}/k_{t0}$		0.0	(11)
$k_{TM}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$9.376 \times 10^6 \exp(-13372/RT)$	(12)
$k_{TD}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	0.0	Neglected
$k_{a2}$	$\text{s}^{-1}$	0.0	(11)
$k_{d2}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	0.0	(11)
$k_{da}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$5.03 \times 10^9 \exp(-3722/RT); (8 \times 10^7, @120^\circ\text{C})^b$	(12, 18)
$k_a$	$\text{s}^{-1}$	$2.0 \times 10^{13} \exp(-29683/RT); (8 \times 10^{-4}, @120^\circ\text{C})^b$	(12, 18)
$k_{decomp}$	$\text{s}^{-1}$	$5.7 \times 10^{14} \exp(-36639.6/RT)$	(12)
$k_{h3}$	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	0.001 (@ 120°C), 0.01 (@ 130°C)	(8, 11)

<sup>a</sup>Initiator efficiency ( $f$ ) range depending on the reaction temperature.

<sup>b</sup>Values used to generate the "alternate profile" of Figure 1.

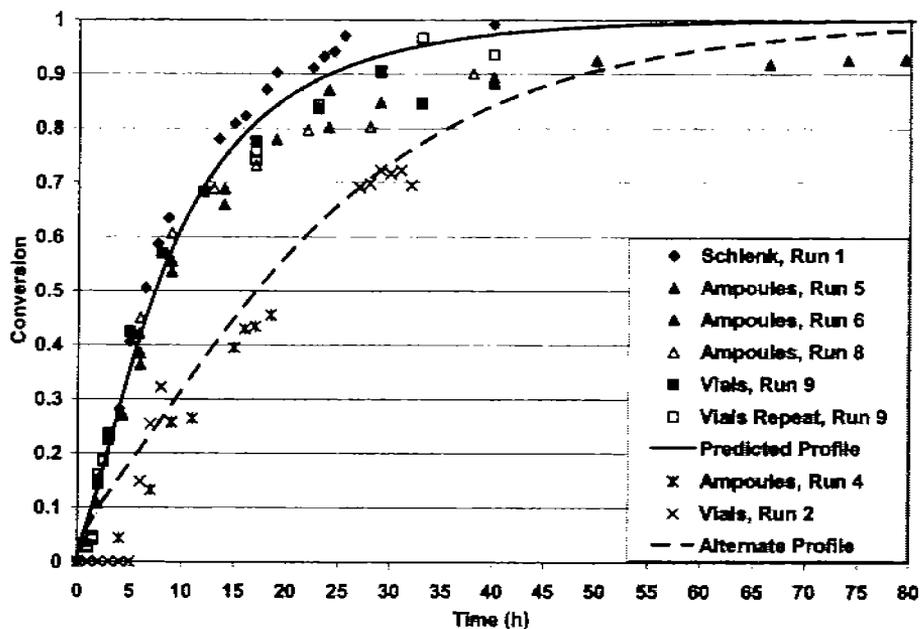


Fig. 1. Comparison of experimental data and model predictions of conversion vs. time, at 120°C and [TEMPO]/[BPO] = 1.1, using three polymerization techniques.

inside the relatively wide tube, at high conversions (large viscosities).

As mentioned in the experimental section of this paper, the polymerization technique using vials was improved for run 9, based on the analysis of results from runs 2 and 3 (run 3 not shown in Figures 1 to 3, but reported in Roa-Luna (14)).

Monomer loss during the nitrogen purge and polymerization stages in the best polymerization conditions of run 9 (labeled as V3 in Figures 2 and 3) was less than 5 wt% up to a 70% monomer conversion, but it could be as high as 30 wt% (monomer loss) in the region of 80–90% monomer conversion (compared to about 50% loss in the preliminary

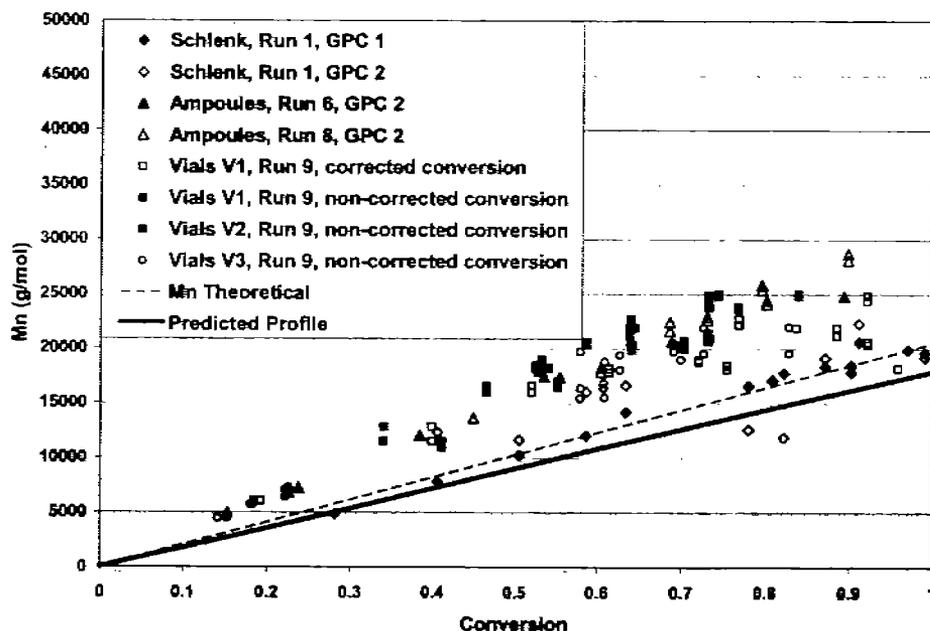
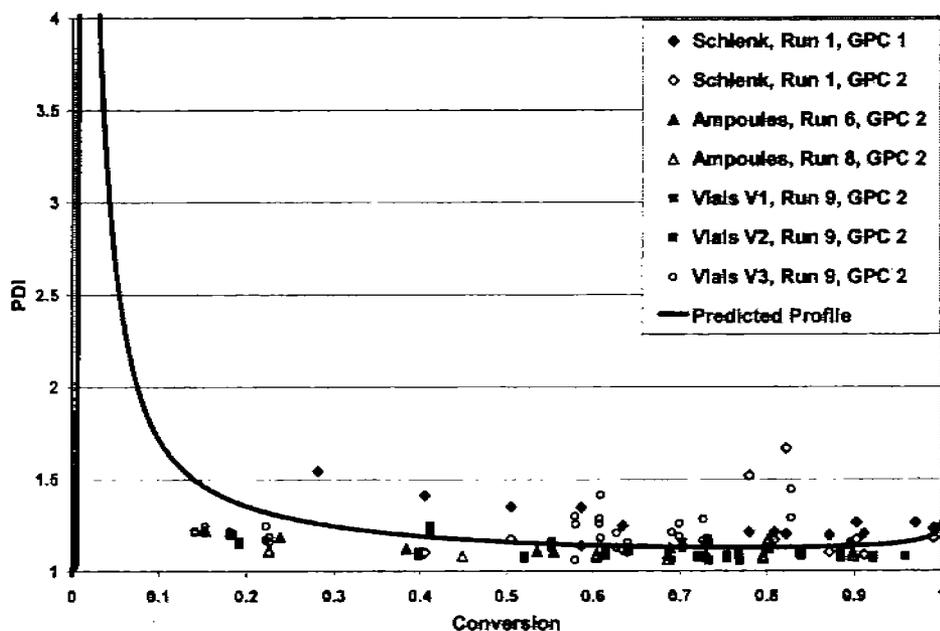


Fig. 2. Comparison of experimental data and model predictions of  $M_n$  vs. conversion, at 120°C and [TEMPO]/[BPO] = 1.1, using three polymerization techniques.



**Fig. 3.** Comparison of experimental data and model predictions of PDI vs. conversion, at 120°C and  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}] = 1.1$ , using three polymerization techniques.

experiments (14)). If monomer conversion was calculated based on the final mass of contents in the vial (as done for run 9), and not on the initial monomer mass (as in runs 2 and 3), the agreement between the ampoule and the vials experimental data was very good, even if a significant amount of monomer was lost during polymerization. This can be seen in Figure 1, where the ampoule data (runs 5, 6 and 8) and the vials data (run 9 and its repeat) show very good agreement.

The agreement between the model predictions obtained with our implementation of the Bonilla et al. model (8) ("predicted profile" in Figure 1) and the experimental data obtained in ampoules was good up to about 50% monomer conversion, but the model overestimates the polymerization rate at high conversions, and the maximum conversion achieved at the polymerization conditions. The model predicts 90% conversion at about 20 h, and total conversion at about 60 h, whereas the experimental data reach 90% monomer conversion at around 40 h, and the conversion does not go beyond 93%. As observed in Figure 1, there seems to be a better agreement between the model predictions and the experimental data obtained in a Schlenk tube (a slight underestimation obtained with the model), and even better between the model and the experimental data in vials (slight overestimation with the model at high conversions).

Figures 2 and 3 show plots of number average molecular weight,  $M_n$ , and polydispersity (PDI) versus conversion, respectively, for all the results related to the comparison of polymerization techniques (runs 1 to 6, 8 and 9 of Table 1). The overall scatter in both cases ( $M_n$  and PDI) is rather

large if the results of the three polymerization techniques are combined, but the scatter is small if the polymerization techniques are considered independently. A linear trend on the  $M_n$  versus conversion profile (Figure 2), and PDI values lower than 1.5 in most cases (mostly in the range 1.07 to 1.3) (Figure 3), typical of living polymerization systems, are clearly observed for most data sets. The  $M_n$  values for the Schlenk case are the lowest, as expected, since they correspond to the highest polymerization rate. The experimental data obtained in ampoules and vials show the same average values, but the scatter of the experimental data obtained in vials is larger. The experimental values of  $M_n$  (Figure 2) and PDI (Figure 3) obtained in vials, using the "corrected conversion", show a large spread (shown as small empty squares) at conversions higher than 50%. The experimental data obtained from ampoule experiments (open and solid triangles) show a smaller experimental error. In Figure 2, the experimental data of  $M_n$  obtained in vials are also plotted versus conversion based on initial mass (solid squares), showing a better agreement, but not having values after 75% monomer conversion (because of the monomer lost by evaporation). Therefore, it seems that using polymerization in vials can provide reliable kinetic data for polymerization rate, but not good enough for molecular weight development in NMRP of styrene at high conversions. Also shown in Figure 2 are the theoretical (monomer concentration to initiator concentration at any given time) and model calculated profiles. The model-calculated profile lies below the theoretical one, but both underestimate the actual molecular weights. The lower predicted values of  $M_n$  obtained with the mathematical model may be caused by the transfer to

monomer reaction in the reaction mechanism being considered in the mathematical model, or possibly to inaccurate estimates of some of the kinetic rate constants involved in the reaction mechanism. The model predicted profile of PDI vs. conversion shown in Figure 3 agrees well with the experimental data, which lie on the average PDI most of the time. The calculated profile predicts high PDIs (higher than 5) at the beginning of the polymerization, decreasing to lower than 2 at about 10% monomer conversion, and remaining fairly constant around 1.1 and 1.2, showing a very slight increase at very high conversions.

It is interesting to note that the best agreement between experimental data and model predictions for polymerization rate (Figure 1),  $M_n$  vs. conversion (Figure 2), and PDI vs. conversion (Figure 3), at 120°C and  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}] = 1.1$ , is obtained with the experimental data from a Schlenk tube (in the case of polymerization rate, the results with vials also showed good agreement). Since it was explained before that the treatment of data from samples obtained by the vials technique might lead to higher than real polymerization rates (with their corresponding lower molecular weights), this result might seem contradictory at first sight. However, the result is expected, if one considers that one of the polymerization methods used by the group of Georges (see for instance, references 15, 16 and 17, since their polymerization method is not described in detail in their first publications), consisting of a round three-necked flask under argon or nitrogen blanket, and withdrawing samples with a pipette (17), is very similar to the polymerization in a Schlenk tube used in run 1 of our experiments. Since the kinetic rate constants for activation and deactivation in NMRP of styrene with TEMPO have been estimated using experimental data generated by the group of Georges, it is then perhaps not surprising that our model predictions agree better with the Schlenk-produced experimental data.

The importance of developing reliable and complete experimental databases for parameter estimation purposes in the study of polymerization processes such as NMRP might be more clearly visualized with the aid of a simple case study. As explained before, our own preliminary experiments in vials and ampoules (runs 2 and 4, respectively) produced low polymerization rates and large scatter of experimental data in the  $M_n$  and PDI versus conversion profiles. The reasons for those deviations have been clearly identified (monomer loss not taken into account in the vials experiments, and several minor experimental flaws in the ampoules technique) and documented in detail elsewhere (14). Some of the conversion versus time experimental data obtained in runs 2 and 4 are included in Figure 1 for our case study. It is clearly observed that the polymerization rate is much lower than in the other more reliable cases, but there is some agreement between the two runs (2 and 4). To continue with our case study, a model predicted profile (labeled as "alternate profile" in Figure 1) was obtained using "slightly" different kinetic rate constants, also "taken from the literature" (values in brackets in Table 2). It is

observed that the agreement between the "alternate profile" and our erroneous experimental data is quite good. If we were not aware of the errors occurring during runs 2 and 4 (which required a team effort between two research groups to identify and eliminate), we could have argued that the experimental data agree with model simulations using parameters from the literature, and thus use erroneous experimental data (runs 2 and 4) to "validate" other simulation or optimization studies, eventually leading to inaccurate conclusions or process designs.

### 3.3 Effect of Temperature

The primary experimental and simulation results of NMRP of styrene with TEMPO and BPO were based on one set of conditions: 120°C, and using  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}] = 1.1$ . In Figures 4, 5, and 6 experimental and predicted profiles of conversion vs. time,  $M_n$  versus conversion, and PDI versus conversion, respectively, at 130°C and  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}] = 1.1$ , are shown. In Figure 4, the simulated profile of conversion vs. time at 120°C is also shown, as reference, for comparison purposes. As expected, the polymerization proceeds faster at 130°C than at 120°C. As in the lower temperature case, the agreement between experimental data and the predicted profile is good up to about 70% monomer conversion. From there on, the predicted profile significantly overestimates the polymerization rate. The model predicted and the theoretical profiles of  $M_n$  versus conversion lie below the experimental data, although rather closer than at the previous conditions (120°C), as shown in Figure 5. A slight reduction in the values of  $M_n$ , with respect to the profile obtained at 120°C, is observed at 130°C (compare Figure 5 against Figure 2), which is the expected effect of temperature on molecular weight in free radical polymerization. In the case of PDI vs. conversion, once again, the model predicts high PDI values in the early stages of the polymerization. However, in this case the tendency towards low PDIs (lower than 1.3) is obtained later in the polymerization, as compared to the case at 120°C. It is also observed that both the experimental and predicted PDIs are slightly higher than the values obtained at 120°C. Also, the agreement between experimental data and the predicted profile of PDI versus conversion is not as good as in the case at 120°C. It is also observed in Figure 6 (and in Figure 3), that PDI seems to increase from about 1.2 to about 1.6 when going from a conversion level of 90 to 100%. The determination of PDI with GPC does not seem to be accurate enough to capture that interesting increase at very high conversions.

### 3.4 Effect of $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$ Molar Ratio

Figure 7 shows the effect of the ratio of TEMPO concentration to BPO concentration ( $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$ ) on polymerization rate, expressed as conversion versus time, at 120°C. Experimental data and simulated profiles at  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$

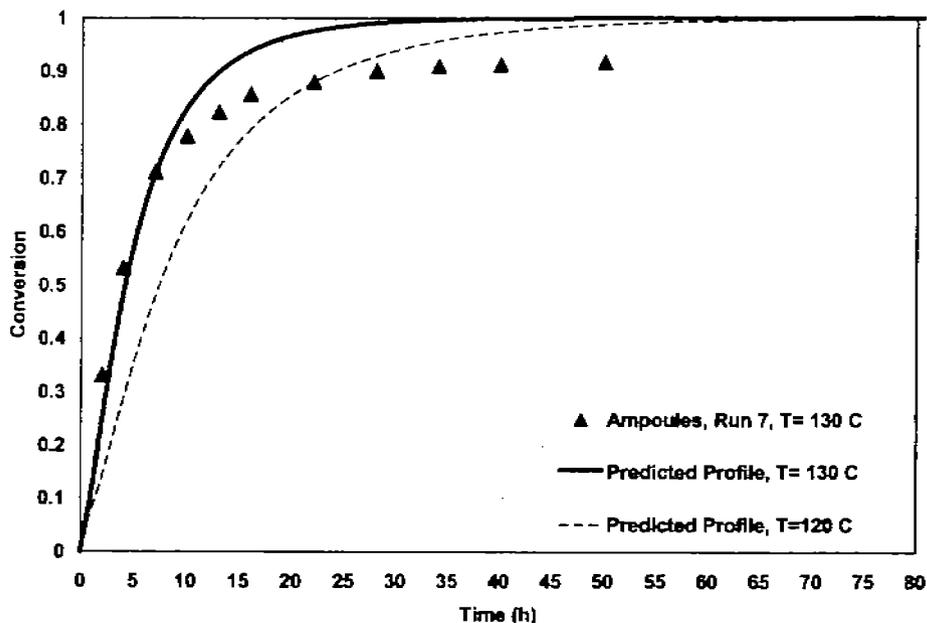


Fig. 4. Comparison of experimental data and model predictions of conversion vs. time at the conditions of run 7.

ratios of 0.9, 1.1, 1.2 and 1.5 are shown in Figure 7. As expected, the larger the ratio (the more TEMPO fed to the recipe), the slower the polymerization will proceed. Both the experimental data and the predicted profiles show that trend. However, the effect is much more pronounced in the experimental data than the predictions of the model. The model predicts a crossover of curves, with the limiting conversion reaching higher values as the  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  ratio is increased. That crossover of curves is not captured

with the experimental data, but that may be explained by the fact that the experimental error seems to be higher than the sensitivity needed in the high conversion region to observe that effect. Another interesting feature of the NMRP polymerization captured with the experimental data at  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}] = 1.5$  is the existence of an apparent induction time, related to the time needed to reach an equilibrium between activation and deactivation of polymer radicals, which lasts about 2.5 h at those conditions.

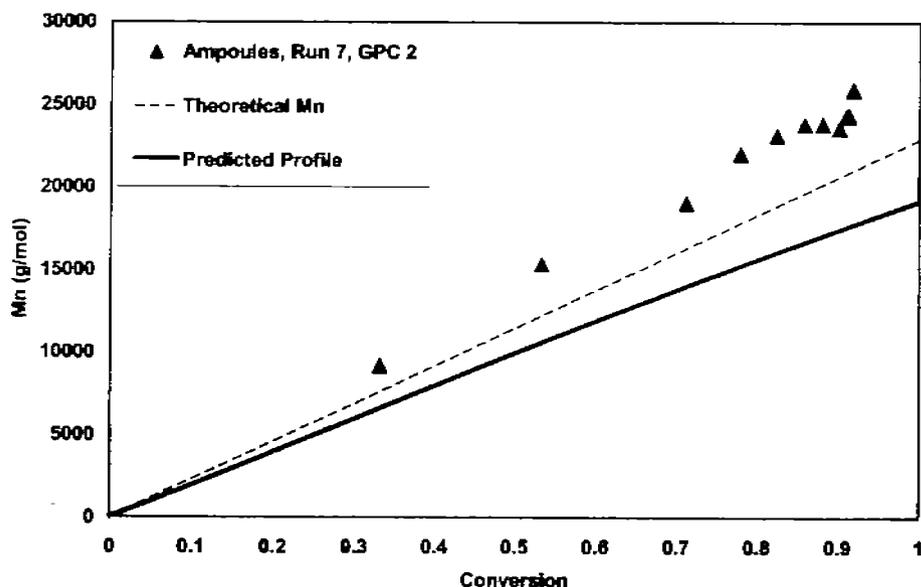


Fig. 5. Comparison of experimental data and model predictions of  $M_n$  vs. conversion at the conditions of run 7.

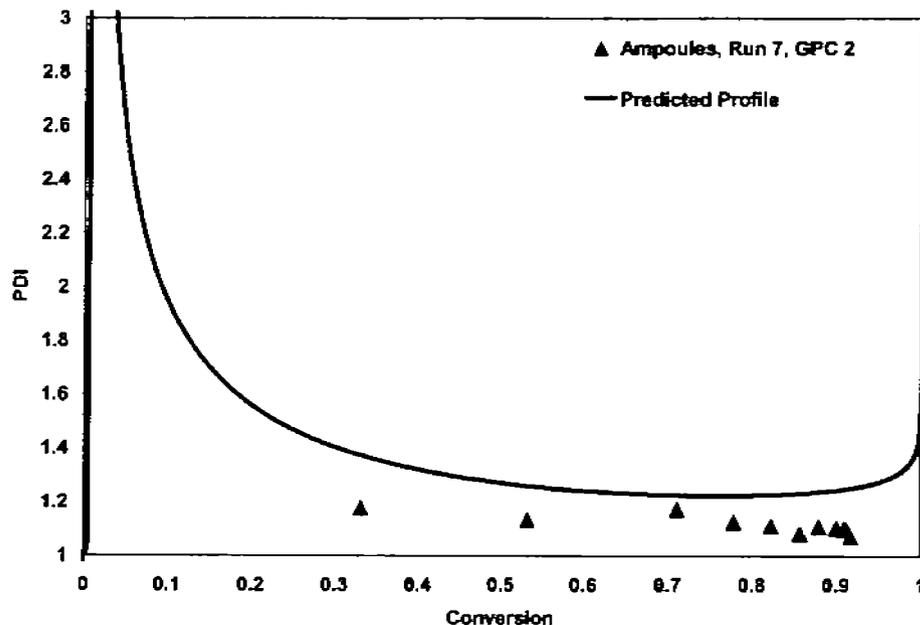


Fig. 6. Comparison of experimental data and model predictions of PDI vs. conversion at the conditions of run 7.

Figure 8 shows the corresponding profiles to Figure 7 for number average molecular weight development. The symbols and lines used correspond to the same [TEMPO]/[BPO] ratios used in Figure 7. It is observed that higher values of the number average molecular weight,  $M_n$ , are obtained when the [TEMPO]/[BPO] ratio is decreased, namely, when the polymerization rate is increased. In conventional free radical polymerization  $M_n$  decreases due to the

increased rate of bimolecular radical termination when temperature increases, which dominates over the increase of propagation rate. In CLRP the effect of bimolecular termination is suppressed to a greater extent, so that increasing temperature promotes the controlled growth of the polymer chains by allowing the chains to grow faster, with the increase in the termination step not being significant. The model captures nicely this behavior, but all the profiles lie

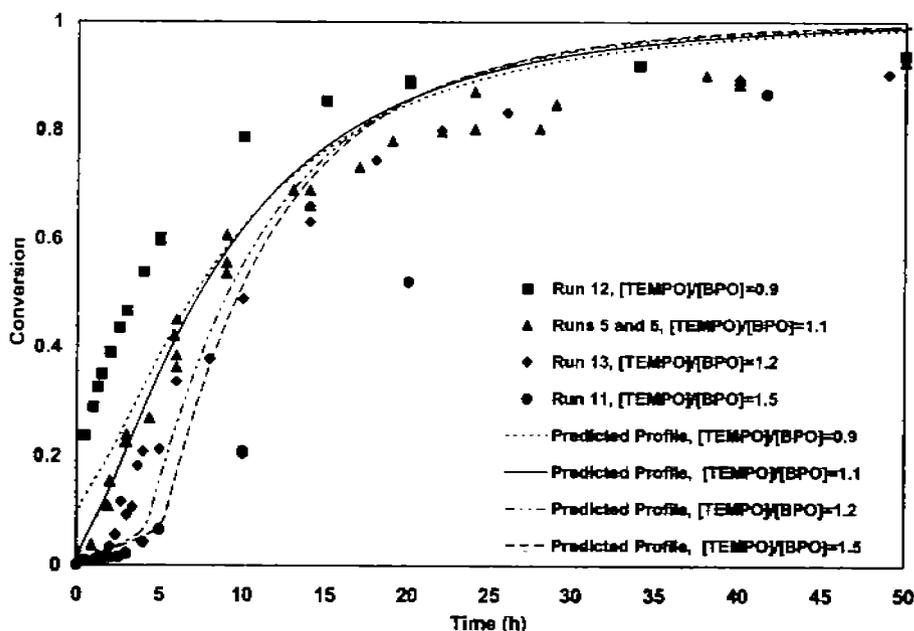


Fig. 7. Effect of [TEMPO]/[BPO] ratio on polymerization rate at 120°C.

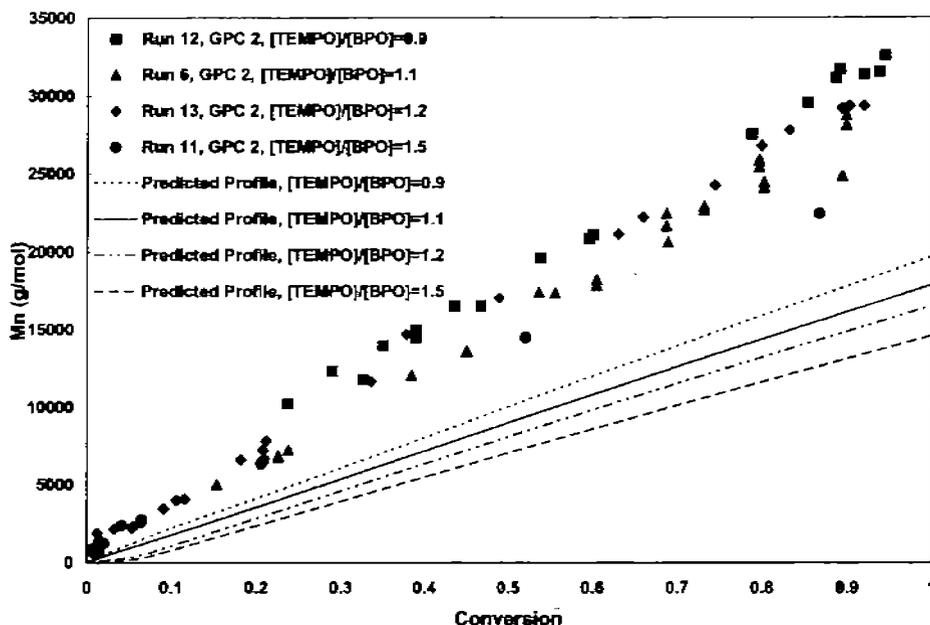


Fig. 8. Effect of  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  ratio on number average molecular weight,  $M_n$ , at  $120^\circ\text{C}$ .

much lower than the experimental data, as noted in the previous subsection of this paper.

Figure 9 shows a comparison of model simulations against experimental data of PDI vs. conversion, at  $120^\circ\text{C}$  and the same  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  ratios analyzed in Figures 7 and 8 for polymerization rate and  $M_n$  development, respectively. The experimental data at  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}] = 0.9$  show that

PDI is higher than the corresponding values at the other ratios, at low conversions. At this ratio, it takes up to about 60% monomer conversion to reach the same level of around 1.2, a value reached much sooner in the other cases. The experimental data of PDI at  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  ratios of 1.1, 1.2 and 1.5 do not show much difference. Very low values, between 1.07 and 1.2, are obtained for those three

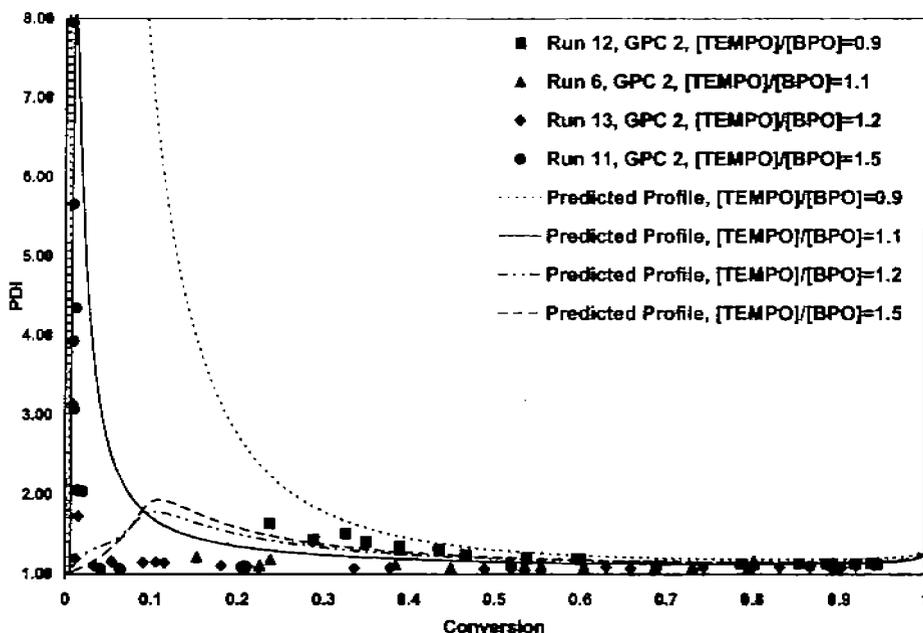


Fig. 9. Effect of  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  ratio on polydispersity, PDI, at  $120^\circ\text{C}$ .

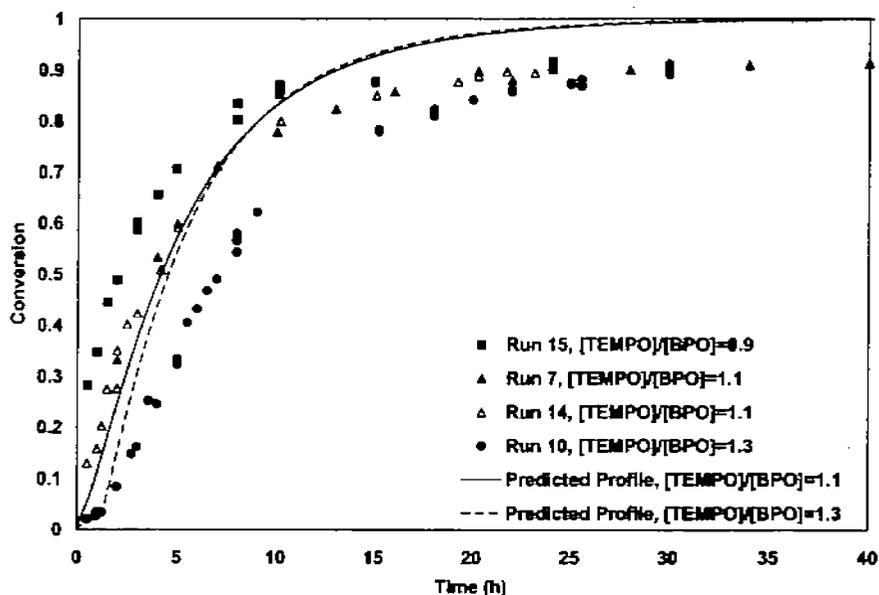


Fig. 10. Effect of  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  ratio on polymerization rate at  $130^\circ\text{C}$ .

ratios, and they appear more as repeats of the same conditions than results from different conditions. That means that a very good control can be achieved with a  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}] = 1.1$ , which is close to the equimolar case, given the initiator efficiency. The predicted profiles at  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}] = 0.9$  and  $1.1$  show that very high PDIs are predicted at very low conversions, with higher PDIs from the reaction where  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}] = 0.9$ . The predicted profiles at  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}] = 1.2$  and  $1.5$  show that the maximum on PDI is significantly reduced, but shifted towards higher conversion values, as the ratio increases, although the profile at

$[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}] = 1.5$  shows higher PDIs than the profile at  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}] = 1.2$ . Many samples were taken during the very low conversion range in the experiments at  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}] = 1.5$ . It is very interesting to observe that the measured PDIs at that ratio show the trend predicted by the model, namely, that PDIs as large as 8.0 are obtained at very low conversions. However, those measured PDIs at  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}] = 1.5$  in the early stages of the polymerization, do not agree with the predicted profile at that ratio, which showed a maximum PDI of 1.93 at a 11% monomer conversion, whereas the experimental maximum of

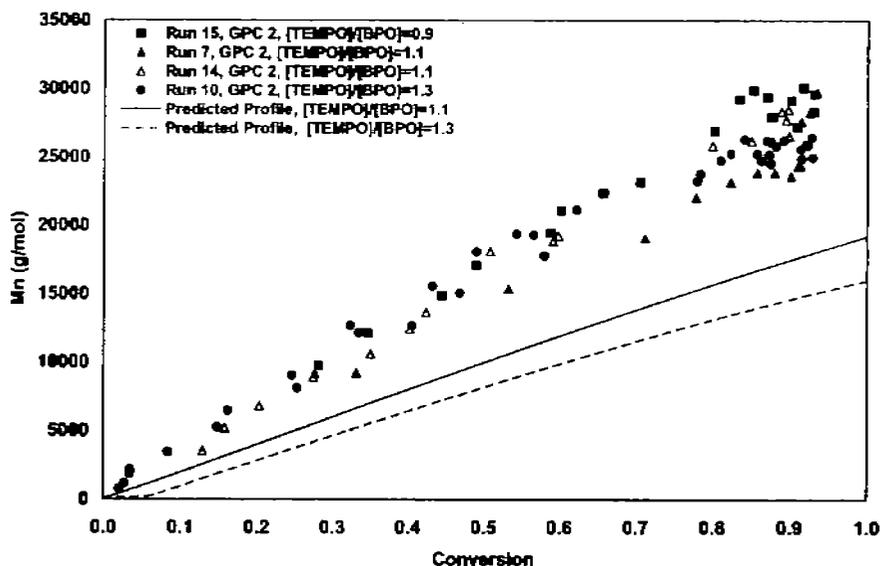


Fig. 11. Effect of  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  ratio on number average molecular weight,  $M_n$ , at  $130^\circ\text{C}$ .

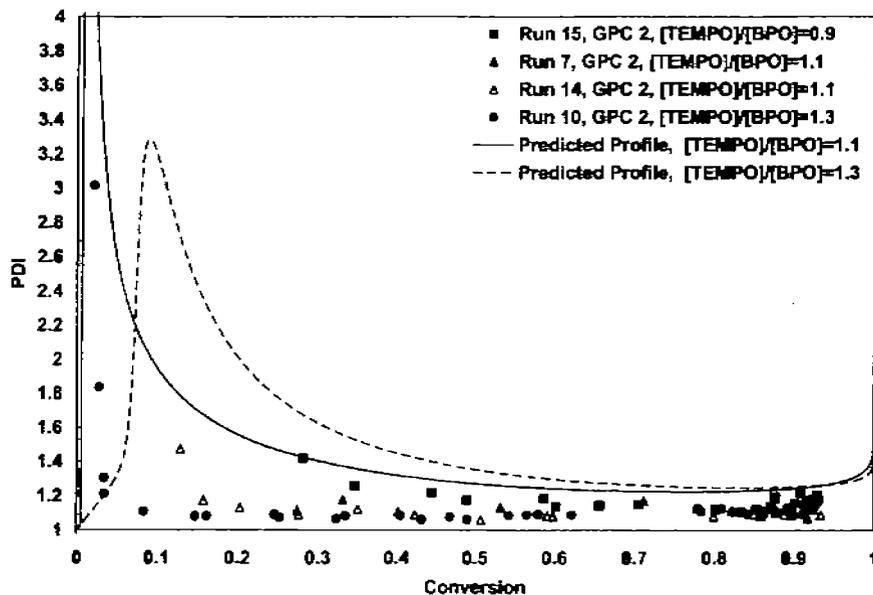


Fig. 12. Effect of  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  ratio on polydispersity, PDI, at  $130^\circ\text{C}$ .

$\text{PDI} = 7.95$  was obtained at 0.8% (less than one percent) monomer conversion.

Finally, Figures 10, 11, and 12, show a comparison of model predictions against experimental data of conversion vs. time,  $M_n$  vs. conversion, and PDI vs. conversion, respectively, for the NMRP of styrene, at  $130^\circ\text{C}$ , and  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}] = 0.9, 1.1$  and  $1.3$ . As in the case at  $T = 120^\circ\text{C}$  (Figures 7–9), the model predictions show the correct trends, but the quantitative agreement is not good, particularly at the larger  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  ratio. This again points to the same fact discussed before, that simply some of the kinetic rate constants for NMRP of styrene used in the model calculations (taken from the literature) may not be accurate. In a recent paper from our group we have demonstrated that the agreement between the predicted profiles and some of the experimental data presented in this contribution can be improved by adjusting the parameters related to initiation (initiator efficiency), thermal self-initiation and the so called enhancement reaction (20).

#### 4 Conclusions

A reliable experimental database of polymerization rate and molecular weights ( $M_n$  and PDI vs. conversion), at  $120$  and  $130^\circ\text{C}$  and several  $[\text{TEMPO}]$  to  $[\text{BPO}]$  ratios, for the NMRP of styrene has been generated. It was suggested that polymerizations in vials may provide reliable kinetic data of polymerization rate versus time, up to high conversions, if monomer losses are accounted for, and conversion is referred to the final total mass. However, the experimental data of  $M_n$  and PDI vs. conversion may be inaccurate at conversions higher than 50%. It was also suggested that

large flasks with withdrawal of samples from the same flask may not be adequate for accurate kinetic studies of NMRP of styrene at high temperatures ( $120$  to  $130^\circ\text{C}$ ) and high conversions (larger than 50% monomer conversion).

Overall, the predictions obtained with the model of NMRP of styrene developed by Bonilla et al. (8), overestimate the polymerization rate at high conversions (higher than 70% monomer conversion), underestimate the number average molecular weight, and provide satisfactory predictions of PDI vs. time, at the two temperatures studied here ( $120$  and  $130^\circ\text{C}$ ). Our experimental data corroborated the model predictions of large PDIs at very low conversions, although the quantitative agreement was not very good in that conversion range. The qualitative effect of  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  on polymerization rate and molecular weight was adequately reproduced experimentally, but the quantitative agreement is not good.

The adequate qualitative trends predicted by the model and the inaccurate quantitative description of the behavior of the polymerization system suggest that the kinetic rate constants reported in the literature are not reliable enough for predictive purposes. It seems that some of those kinetic rate constants (the ones related to activation and deactivation of polymer radicals) are biased towards higher than real polymerization rates, due to the polymerization techniques behind the experimental data used for parameter estimation studies. The fact that deviations on polymerization rate are obtained at high conversions suggest that diffusion-controlled (DC) effects (DC-termination, DC-propagation, DC-activation and DC-deactivation) may be an issue to consider in future model improvements. It may also be possible that the reaction mechanism is incomplete or imprecise.

## 5 Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the financial support from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) (Project CIAM U40259-Y) (Mexico), Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) (Canada), and CNPq (Brazil), through a special Inter American Materials Collaboration (IAMC or CIAM) joint project, and the additional support to E.V.-L's group from Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), of Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) (Project IN100702). E.V.-L. gratefully acknowledges DGAPA-UNAM (PASPA Program) and the Department of Chemical Engineering of the University of Waterloo for the financial support received during his research stay at the University of Waterloo. M.R.-L. acknowledges the graduate scholarships for PhD studies from CONACYT and Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) of UNAM.

The authors gratefully acknowledge the following people: Drs. Enrique Saldivar-Guerra (CIQA and CID-DESC, México), and Larissa Alexandrova (IIM-UNAM, México), for discussions as well as the use of their characterization equipment (GPCs) in the preliminary stages of the project; Drs. Pilar Carreón, Guillermina Burillo, and Emilio Bucio, from ICN-UNAM, for use of facilities in the early stages of the project; Dr. Martha Sosa and Mr. Alejandro Solano, from FQ-UNAM, for the use and interpretation of the ESR equipment and spectra at FQ-UNAM; Mr. Juan Manuel Garcia Leon (IIM-UNAM) and Mr. Salvador Ham (ICN-UNAM), for their assistance in GPC measurements and ampoule glass blowing work, respectively; and Ellen Tuinman (Waterloo) and Juliana Belicanta Ximenes (UNICAMP, Brazil), for collecting some of the experimental data used in this paper.

## 6 References

1. Matyjaszewski, K. and Davis, T.P. (Eds). *Handbook of Radical Polymerization*; Wiley-Interscience: Hoboken, 2002.
2. Goto, A. and Fukuda, T. (2004) *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 329–385.
3. Nesvadba, P., Bugnon, L. and Sift, R. (2004) *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **42**, 3332–3341.
4. Pirrung, F.O.H. and Aushra, C. (2005) *Polymer preprints* **46**(2), 316–317.
5. Georges, M.K., Veregin, R.P.N., Kazmaier, P.M. and Hamer, G.K. (1993) *Macromolecules*, **26**(11), 2987–2988.
6. Veregin, R.P.N., Georges, M.K., Hamer, G.K. and Kazmaier, P.M. (1995) *Macromolecules*, **28**(13), 4391–4398.
7. Veregin, R.P.N., Odell, P.G., Michalak, L.M. and Georges, M.K. (1996) *Macromolecules*, **29**(8), 2746–2754.
8. Bonilla, J., Saldivar, E., Flores-Tlacuahuac, A., Vivaldo-Lima, E., Pfandner, R. and Tiscareño-Lechuga, F. (2002) *Polym. React. Eng.*, **10**(4), 227–263.
9. McManus, N.T. and Penlidis, A. (1996) *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **34**, 237–248.
10. Zhu, S. and Hamielec, A.E. (1991) *Polymer*, **32**(16), 3021.
11. Belicanta Ximenes, J., Mesa, P.V.R., Lona, L.M.F., Vivaldo-Lima, E., McManus, N.T. and Penlidis, A. (2007) Simulation of Styrene Polymerization by the Monomolecular and Bimolecular Nitroxide-Mediated Radical Processes Over a Range of Reaction Conditions. Submitted to *Macromol Theory Simul.*
12. Zhang, M. and Ray, W.H. (2002) *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1630–1662.
13. Tuinman, E., McManus, N.T., Roa-Luna, M., Vivaldo-Lima, E., Lona, L.M.F. and Penlidis, A. (2006) *J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem.*, **43**(7), 995–1011.
14. Roa-Luna, M. Ph.D. Thesis, Faculty of Chemistry, National Autonomous University of Mexico (UNAM), 2006.
15. Kazmaier, P.M., Moffat, K.A., Georges, M.K., Veregin, R.P.N. and Hamer, G.K. (1995) *Macromolecules*, **28**, 1841–1846.
16. Georges, M.K., Lukkarila, J.L. and Szkurhan, A.R. (2004) *Macromolecules*, **37**(4), 1297–1303.
17. Georges, M.K., Kee, R.A.R., Veregin, R.P.N., Hamer, G.K. and Kazmaier, P.M. (1995) *J. Phys. Org. Chem.*, **8**, 301–305.
18. Greszta, D. and Matyjaszewski, K. (1996) *Macromolecules*, **29**, 7661–7670.
19. Hui, A.W. and Hamielec, A.E. (1972) *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 749.
20. Roa-Luna, M., Diaz-Barber, M.P., Vivaldo-Lima, E., Lona, L.M.F., McManus, N.T. and Penlidis, A. (2007) Assessing the Importance of Diffusion-Controlled Effects on Polymerization Rate and Molecular Weight Development in Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene. Submitted to *J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem.*, **44**.

# Assessing the Importance of Diffusion-Controlled Effects on Polymerization Rate and Molecular Weight Development in Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene

MARTHA ROA-LUNA,<sup>1</sup> MARTHA PATRICIA DÍAZ-BARBER,<sup>1</sup> EDUARDO VIVALDO-LIMA<sup>†,1,2</sup> LILIANE M.F. LONA,<sup>3</sup> NEIL T. MCMANUS,<sup>2</sup> and ALEXANDER PENLIDIS<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Conjunto E, Ciudad Universitaria, México, D. F., México*

<sup>2</sup>*Institute for Polymer Research (IPR), Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada*

<sup>3</sup>*Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Processos Químicos, Campinas, São Paulo, Brazil*

Received July, 2006, Accepted July, 2006

A previously derived kinetic model for the nitroxide-mediated radical polymerization (NMRP) of styrene has been modified by considering diffusion-controlled (DC) effects on the bimolecular radical termination, monomer propagation, dormant polymer activation, and polymer radical deactivation reactions. Free-volume theory was used to incorporate the DC-effects into the model. It was found that DC-termination enhances the living behavior of the system, whereas DC-propagation, DC-activation and DC-deactivation worsen it. Although the inclusion of overall DC-effects into the kinetic model improved the performance of the model by slightly reducing the deviations obtained from experimental data of polymerization rate and molecular weight in the bimolecular NMRP of styrene with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) and dibenzoyl peroxide (BPO), it does not seem to justify adding the extra four free-volume parameters. In the case of the semi-batch addition of azo-bis-iso-butyronitrile (AIBN) (several single shots at definite time intervals) in the NMRP of styrene, recently reported in the literature, it was found that DC effects are more significant, but it was observed that there was a strong dependence of polymerization rate on the frequency of addition of the shots of initiator (a maximum on polymerization rate being observed at a given frequency of addition of the shots), which could not be adequately explained in terms of DC-effects.

**Keywords:** living radical polymerization; controlled radical polymerization; polystyrene; mathematical modeling; diffusion-controlled effects; TEMPO

## 1 Introduction

Nitroxide-mediated radical polymerization (NMRP) is one of the most advanced areas of controlled/living radical polymerization (CLRP). Well-defined block and graft copolymers, gradient and periodic copolymers, stars, combs, polymer networks, end-functional polymers and many other materials can be synthesized using CLRP technology (1). These materials find uses as coatings, adhesives, surfactants, dispersants, lubricants, gels, additives and thermoplastic

elastomers, as well as in many electronic and biomedical applications (1). Stabilizers synthesized by NMRP are already being produced at the industrial scale (2–4).

The literature on the polymer chemistry of NMRP, centered on the design and synthesis of more effective controllers, has been reviewed by Hawker (5), and the kinetics of living radical polymerization, including NMRP, has been reviewed by the Fukuda group (6, 7). The kinetic/mechanistic understanding of NMRP, considering the quasi-steady state (QSS) of living radicals and the quasi-equilibrium (QSE) of persistent radicals, is at a very advanced stage (6–15). When side reactions not considered in the standard reaction mechanism of NMRP or polymerization conditions outside the theoretical bounds imposed by the QSS approach are taken into account, it is more convenient to use complete mathematical models, based on detailed reaction mechanisms (including the specific side reactions) and solved without the QSS or QSE assumptions,

<sup>†</sup>On research leave from UNAM

Address correspondence to: Eduardo Vivaldo-Lima, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Conjunto E, Ciudad Universitaria, México, D. F., CP 04510, México. Fax: (5255) 5622-5355. E-mail: vivaldo@servidor.unam.mx

such as the ones proposed by Zhang and Ray (16) and Bonilla et al. (17).

Diffusion-controlled (DC) effects have been considered in the modeling of CLRP by some authors in order to explain some deviations with respect to polymerization rate and molecular weight development. In the case of NMRP, empirical correlations, only for gel-effect, have been used (16, 18, 19). DC effects on the propagation, activation and deactivation, as well as termination reactions have been modeled using free-volume theory in the cases of INIFERTER polymerization (20), atom-transfer radical polymerization (ATRP) (21), and reversible addition-fragmentation transfer polymerization (RAFT) (22, 23). It has been proposed that DC-effects in the propagation, termination, activation and deactivation reactions can explain the acceleration in polymerization rate when AIBN is added in a semi-batch fashion (equally-spaced discrete shots of initiator) in the NMRP of styrene (24). However, in the previous study, very few simulations and limited discussion on the topic were offered.

In this contribution, the detailed kinetic model for NMRP proposed by Bonilla et al. (17) is modified to include DC-effects in all the reactions involving polymer molecules (bimolecular radical termination, monomer propagation, dormant polymer activation and polymer radical deactivation), using the free-volume theory. Parameter sensitivity analyses on the effect of the free-volume parameters on polymerization rate and molecular weight development are offered. The model predictions are compared against experimental data of bimolecular NMRP of styrene using TEMPO and BPO, and bimolecular NMRP of styrene using TEMPO and AIBN, with the semi-batch addition of the initiator (24).

## 2 Experimental

The experimental data for the bimolecular NMRP of styrene using TEMPO and BPO at a molar ratio of  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}] = 1.1$  and  $T = 120^\circ\text{C}$ , used in the first case study of this paper, were generated in our group (25, 26).

The experimental data for the bimolecular NMRP of styrene using TEMPO and AIBN (added in a semi-batch fashion) at a molar ratio of  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}] = 1.1$  and  $T = 120^\circ\text{C}$ , used in the second case study addressed in this paper, were taken from Díaz-Camacho et al. (24).

## 3 Modeling

The polymerization mechanism and kinetic model used in this paper are the same as those proposed by Bonilla et al. (17). The polymerization mechanism is shown in Table 1. All the kinetic rate constants used in the calculations presented in this study are listed in Table 2. With the exception of the initiator efficiency,  $f$ , and the kinetic rate constant of the enhancement reaction,  $k_{h3}$ , which were used as fitting parameters in some situations, all the remaining kinetic rate constants were fixed and taken from the literature.

**Table 1.** Polymerization Mechanism (17)

Description	Step
Chemical initiation	$I \xrightarrow{k_d} 2R_{in}^*$
Mayo dimerization	$M + M \xrightarrow{k_{dm}} D$
Thermal initiation	$M + D \xrightarrow{k_{td}} D^* + M^*$
First propagation (primary radicals)	$R_{in}^* + M \xrightarrow{k_i} R_1^*$
First propagation (monomeric radicals)	$M^* + M \xrightarrow{k_i} R_1^*$
First propagation (dimeric radicals)	$D^* + M \xrightarrow{k_i} R_1^*$
Propagation	$R_r^* + M \xrightarrow{k_i} R_{r+1}^*$
Dormant living exchange (monomeric alkoxyamine)	$M^* + NO_x^* \xrightleftharpoons[k_c]{k_{de}} MNO_x$
Dormant living exchange (polymeric alkoxyamine)	$R_r^* + NO_x^* \xrightleftharpoons[k_c]{k_{de}} R_rNO_x$
Alkoxyamine decomposition	$MNO_x \xrightarrow{k_{decomp}} M + HNO_x$
Rate enhancement reaction	$D + NO_x^* \xrightarrow{k_{h3}} D^* + HNO_x$
Termination by combination	$R_r^* + R_s^* \xrightarrow{k_{tc}} P_{r+s}$
Termination by disproportionation	$R_r^* + R_s^* \xrightarrow{k_{td}} P_r + P_s$
Transfer to monomer	$R_r^* + M \xrightarrow{k_{trm}} P_r + M^*$
Transfer to dimer	$R_r^* + D \xrightarrow{k_{trd}} P_r + D^*$

The model equations for the batch case were solved with a self developed Fortran code (27). The Predici<sup>®</sup> commercial software was also used to simulate the different polymerization conditions studied in the paper, including all the simulations related to the semi-batch addition of AIBN. The profiles produced with our Fortran code for the batch case overlapped with the profiles produced with Predici<sup>®</sup>.

Diffusion controlled effects on the propagation, bimolecular radical termination, dormant polymer activation, and polymer radical deactivation reactions were modeled using the free-volume theory (20–22, 24, 32). The expressions used for the conversion-dependent kinetic rate constants of these reactions are summarized in Table 3.  $v_f$  in the equations of Table 3 is the fractional free-volume, whereas  $v_{f0}$  is the fractional free volume at initial conditions. The free volume parameters,  $\beta_t$ ,  $\beta_p$ ,  $\beta_a$ , and  $\beta_d$  are “overlap” factors for the termination, propagation, activation, and deactivation reactions, respectively. These overlap factors account for the fact that the same free-volume is available to several molecules. They also account for molecule separation, once the molecules are in close proximity, but have not yet reacted (32).  $T$  and  $T_{gi}$  are reaction temperature and glass transition temperature of component  $i$ , respectively; and  $\alpha_i$  is the expansion coefficient for species  $i$ .  $V_i$  and  $V_t$  are volume of species  $i$  and total system volume, respectively.

Table 2. Kinetic parameters used in the model

Parameter	Units	Value or function	Reference
$k_i$ (BPO)	$s^{-1}$	$1.7 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{30000}{RT}\right); 6.94 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{29229}{RT}\right)$	(16) (Figs. 1–5) (28) (“alternate” in Fig. 5)
$k_{di}$ (AIBN)	$s^{-1}$	$2.89 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{31122}{RT}\right)$	(28)
$f$ (BPO)		0.55 (0.1)	16 (see discussion about the “alternate” profiles of Fig. 5)
$f$ (AIBN)		0.461	
$k_{dim}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	$188.97 \exp\left(-\frac{16185.1}{RT}\right)$	(27)
$k_i$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	$6.359 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{36598.55}{RT}\right)$	(27)
$k_{p0}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	2050	(29)
$k_{tco}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	$3.34 \times 10^8$	(30)
$k_{fM}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	0	Neglected
$k_{fD}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	0.0	Neglected
$k_{da}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	$4.7905 \times 10^7$	Assuming the same equilibrium constant (K) at 125°C of ref. 8
$k_a$	$s^{-1}$	$3 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{29634}{RT}\right)$	(31)
$k_{decomp}$	$s^{-1}$	$5.7 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{36639.6}{RT}\right)$	(16)
$k_{h3}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$	0.001 (0.01)	(17, 27)

#### 4 Results and Discussion

The bimolecular NMRP of styrene at 120°C using TEMPO and BPO at a molar ratio TEMPO/BPO of 1.1 was used as a reference case in the first part of this study. Parameter sensitivity analyses on the effects of the free-volume parameters (DC-effects) on polymerization rate and molecular weight development, as well as comparison of model predictions (with and without DC-effects) against experimental data generated in our own group (25, 26) are presented in subsection 4.1.

In the second part, the NMRP of styrene at 120°C using TEMPO and AIBN (added in a semi-batch fashion), in a range of TEMPO/AIBN ratios between 0.87 and 1.8 is studied. A much more detailed simulation study than the one reported in Díaz-Camacho et al. (24), is presented in the second part of our study (subsection 4.2). A comparison of model predictions against selected experimental data from Díaz-Camacho et al. (24) is also offered in that subsection.

Table 3. Mathematical expressions for diffusion-controlled (DC) effects

Reaction or variable	Mathematical expression	Comments
Monomer propagation	$k_p = k_p^0 \exp\left[-\beta_p\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right]$	
Bimolecular termination	$k_{ij} = k_{ij}^0 \exp\left[-\beta_{ij}\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right], \quad j = c, d$	“c” stands for combination, and “d” for disproportionation
Dormant polymer activation	$k_a = k_a^0 \exp\left[-\beta_a\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right]$	
Living polymer deactivation	$k_{da} = k_{da}^0 \exp\left[-\beta_d\left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f0}}\right)\right]$	
Fractional free volume	$v_f = \sum_{i=1}^{\# \text{ of components}} [0.025 + \alpha_i(T - T_{g_i})] \frac{V_i}{V_f}$	

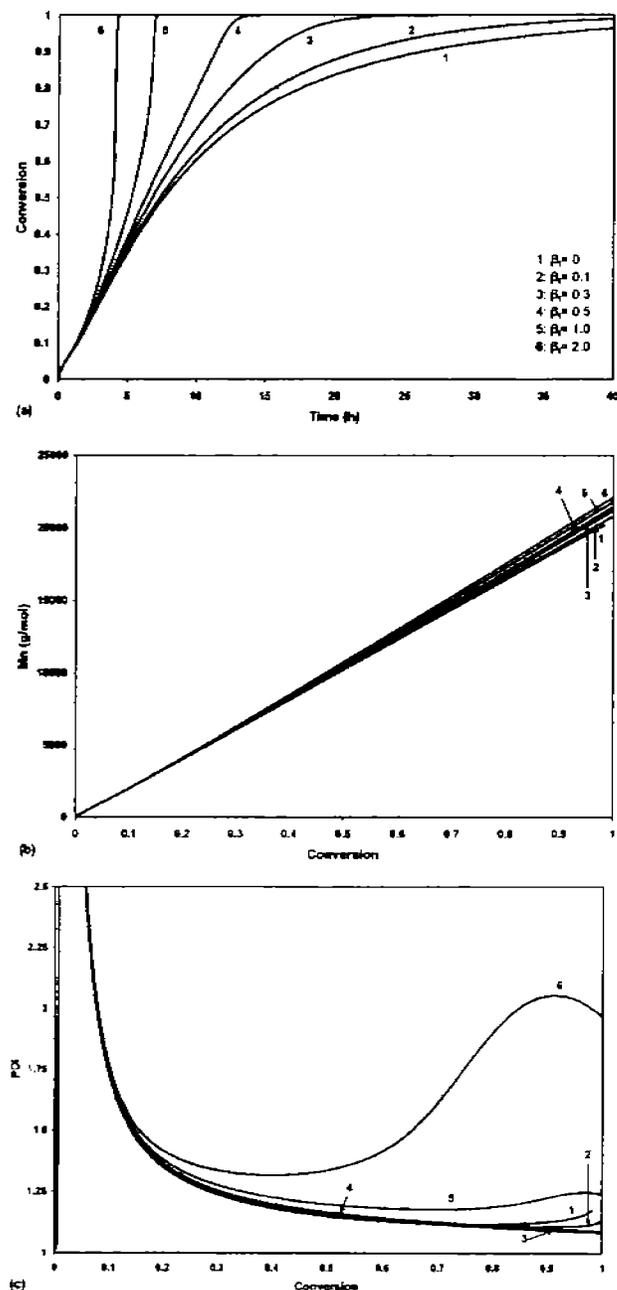


Fig. 1. Effect of diffusion-controlled termination ("gel effect") on (a) monomer conversion vs. time (polymerization rate), (b) number average molecular weight vs. conversion, and (c) PDI vs. conversion, for the NMRP of styrene at 120°C, using TEMPO and BPO at a molar ratio of TEMPO/BPO = 1.1 ( $\beta_p = \beta_a = \beta_d = 0$ ).

#### 4.1 Batch NMRP of Styrene at 120°C Using TEMPO and BPO

Figure 1 shows the effect of DC-termination ("gel effect") on polymerization rate (Figure 1a), number average molecular weight (Figure 1b) and polydispersity index (PDI) (Figure 1c), considering that all the other reactions involving

polymer molecules are not diffusion-controlled, namely,  $\beta_p = \beta_a = \beta_d = 0$ . The cases of non-existent ( $\beta_t = 0$ ) to very strong gel effect ( $\beta_t = 2$ ) were considered. It is observed that although the polymerization rate is very sensitive to the magnitude of the termination free-volume parameter ( $\beta_t$ ), the number average molecular weight,  $M_n$ , is virtually unaffected by DC termination (only a slight increase on  $M_n$  as  $\beta_t$  increases is observed). In the case of PDI, the expected behavior of DC-termination improving the living behavior of the system (PDI tending to a value of one) (20, 21) is observed when weak or moderate DC-effects are considered (profiles 1 to 4 in Figure 1c), but when strong or very strong "auto-acceleration effect" situations are into place (profiles 5 and 6), then PDI increases significantly. For a conventional free-radical polymerization of styrene,  $\beta_t = 0.45$  (moderate gel effect), but in the case of ATRP of styrene a much higher value ( $\beta_t = 2.12$ ) has been reported (21). These values contrast with the value ( $\beta_t = 0.15$ ) reported for INIFERTER polymerization of styrene (20) and (21) that the experimental data used to estimate  $\beta_t$  in the cases of INIFERTER and ATRP were scarce and did not include data in the high conversion region, where DC effects are known to be especially important.

The case of isolated "glassy effect" (DC propagation, neglecting DC effects of the other reactions) is shown in Figure 2. As observed for other CLRP processes (20, 21), an increase on  $\beta_p$  produced a marked reduction on polymerization rate (Figure 2a), a noticeable reduction on  $M_n$  (Figure 2b), and a tendency towards very high PDI values (Figure 2c). This result is expected since reducing the rate of chain growth without altering the rates of chain termination, activation and deactivation reactions, would promote having polymer molecules with a broad chain length distribution.

Figure 3 shows the case when the deactivation of polymer radicals is considered to be diffusion-controlled, assuming that the other reactions are not diffusion-controlled (i.e.,  $\beta_t = \beta_p = \beta_a = 0$ ). It is observed that increasing the value of  $\beta_d$  significantly increases the polymerization rate (Figure 3a), and some increase in  $M_n$  (Figure 3b) and PDI (Figure 3c) is observed at monomer conversions higher than 70%.

In the case of diffusion-controlled activation of dormant polymer molecules (neglecting DC effects on the other reactions), increasing  $\beta_a$  causes a slight reduction in both polymerization rate (Figure 4a) and  $M_n$  (Figure 4b). PDI increases moderately when  $\beta_a$  is increased from 0 to 0.5, but when  $\beta_a = 1$ , PDI increases sharply from about 50% monomer conversion, reaching a maximum of PDI approximately equal to 4 at about 95% monomer conversion.

In the previous discussion (Figures 1 to 4), the four reactions that could become diffusion-controlled (bimolecular termination, monomer propagation, living polymer deactivation and dormant polymer activation) were analyzed independently of one another, but the fact is that if DC effects are present, they would affect the four reactions simultaneously. The case where moderate DC effects are assumed on all

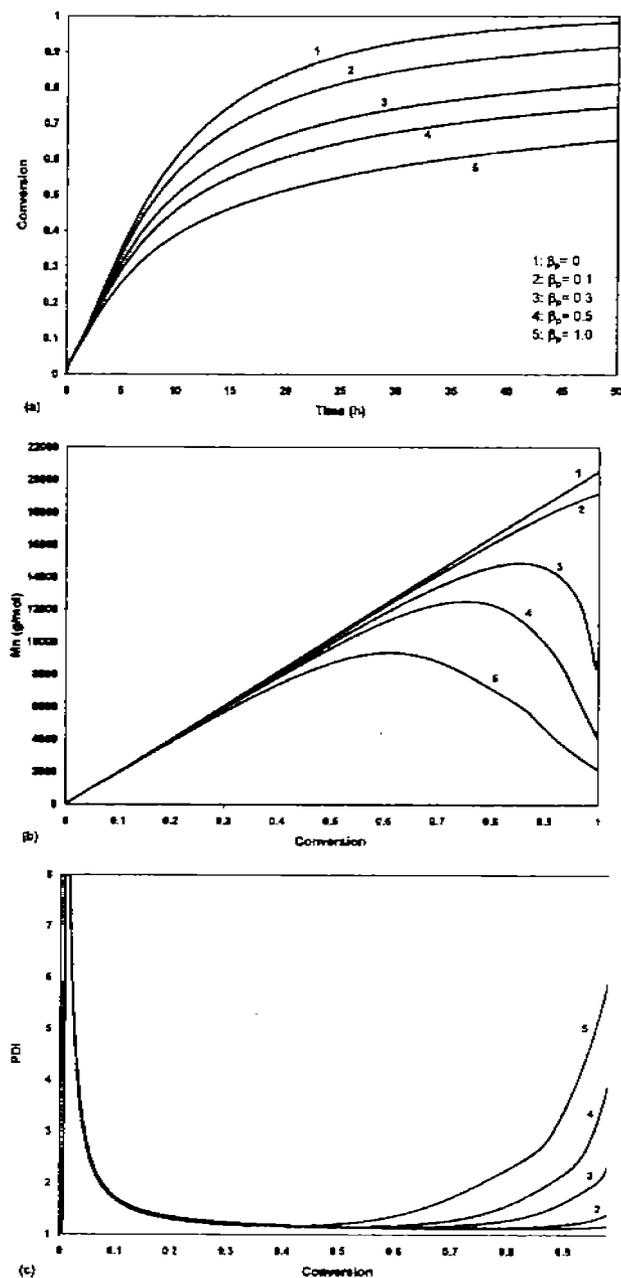


Fig. 2. Effect of diffusion-controlled propagation (‘‘glassy effect’’) on (a) monomer conversion vs. time (polymerization rate), (b) number average molecular weight vs. conversion, and (c) PDI vs. conversion, for the NMRP of styrene at 120°C, using TEMPO and BPO at a molar ratio of TEMPO/BPO = 1.1 ( $\beta_t = \beta_a = \beta_d = 0$ ).

four reactions ( $\beta_t = 0.45$ ,  $\beta_p = 0.1$ ,  $\beta_d = 0.1$  and  $\beta_a = 0.01$ ) is shown in Figure 5. The values of  $\beta_t$  and  $\beta_p$  are typical of styrene standard free radical polymerization (32), whereas  $\beta_d$  and  $\beta_a$  were given values based on previous studies on the effects of DC reactions on ATRP (21) and INIFERTER (20) polymerizations of styrene. It is observed in Figure 5a

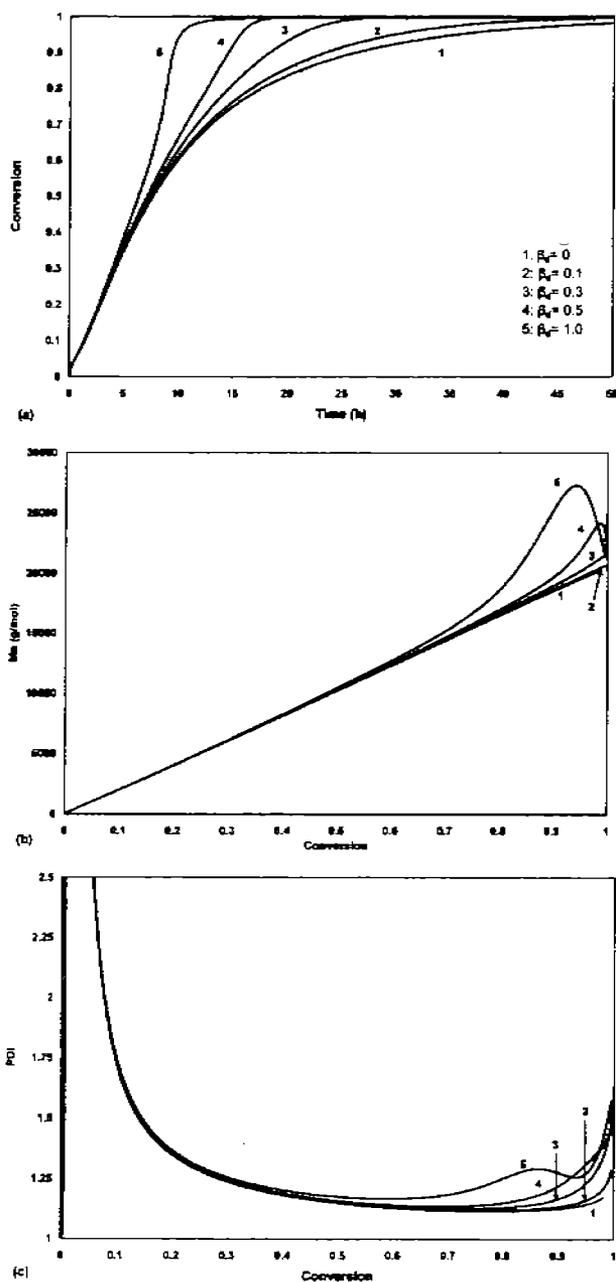


Fig. 3. Effect of diffusion-controlled deactivation on (a) monomer conversion vs. time (polymerization rate), (b) number average molecular weight vs. conversion, and (c) PDI vs. conversion, for the NMRP of styrene at 120°C, using TEMPO and BPO at a molar ratio of TEMPO/BPO = 1.1 ( $\beta_t = \beta_p = \beta_a = 0$ ).

that assuming DC effects on all four reactions causes the polymerization rate to increase significantly, but the profile obtained considering DC-effects deviates from the experimental course (25, 26) even more than the profile obtained without DC effects, which was already slightly above the experimental data at intermediate and high conversions.

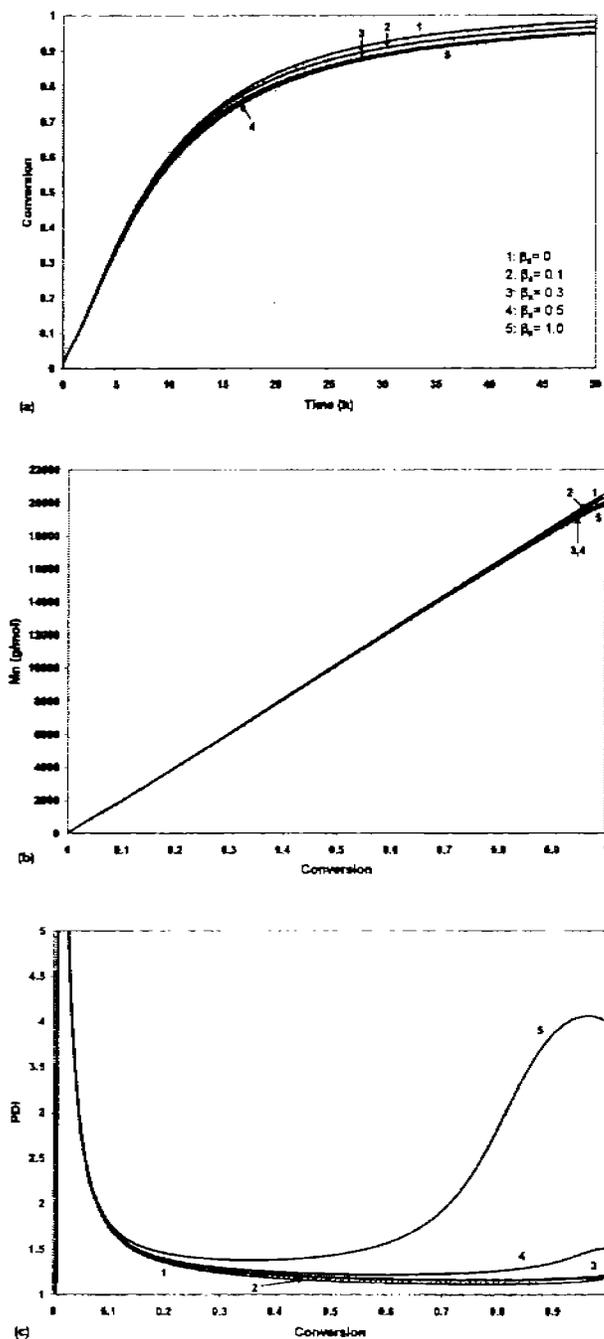


Fig. 4. Effect of diffusion-controlled activation on (a) monomer conversion vs. time (polymerization rate), (b) number average molecular weight vs. conversion, and (c) PDI vs. conversion, for the NMRP of styrene at 120°C, using TEMPO and BPO at a molar ratio of TEMPO/BPO = 1.1 ( $\beta_t = \beta_p = \beta_d = 0$ ).

Although the inclusion of DC-effects caused the predicted profile of  $M_n$  vs. conversion to increase slightly (Figure 5b), the improvement was almost negligible, and both profiles (with and without DC effects) significantly underestimate the evolution of  $M_n$  with monomer conversion. In the case

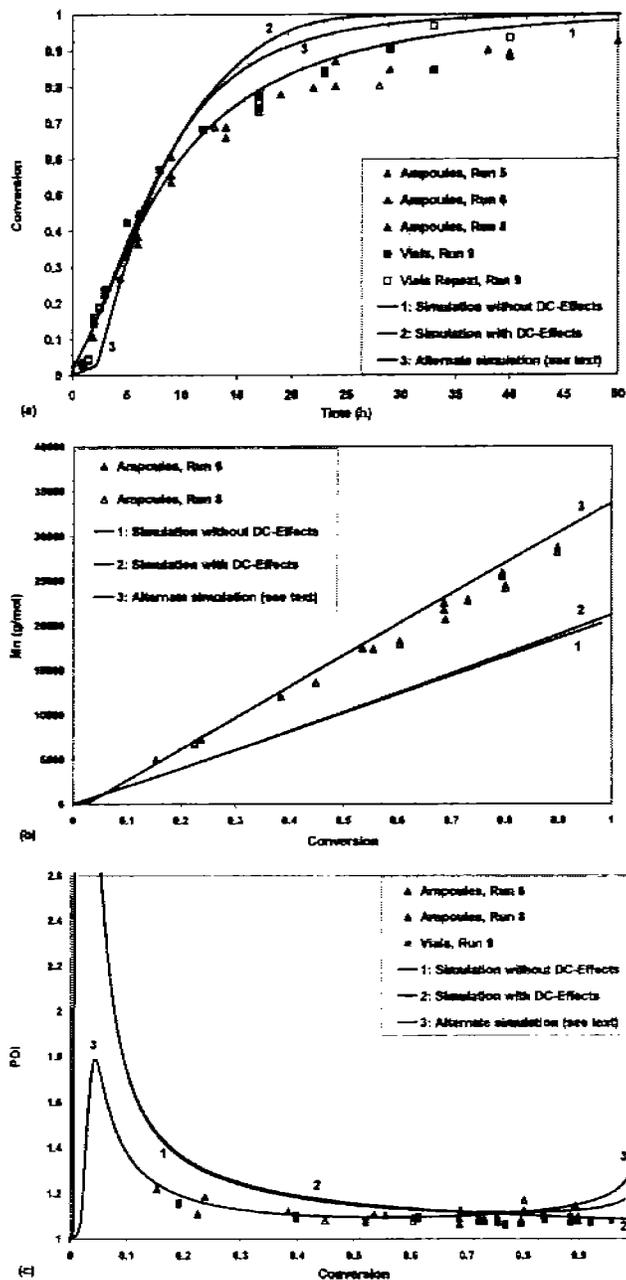


Fig. 5. Effect of combined, moderate, diffusion-controlled effects on (a) monomer conversion vs. time (polymerization rate), (b) number average molecular weight vs. conversion, and (c) PDI vs. conversion, for the NMRP of styrene at 120°C, using TEMPO and BPO at a molar ratio of TEMPO/BPO = 1.1 ( $\beta_t = 0.45$ ,  $\beta_p = 0.1$ ,  $\beta_b = 0.01$  and  $\beta_d = 0.1$ ). Experimental data from references (25) and (26), run numbers as in reference (26).

of PDI, the inclusion of DC reactions did not significantly change the predicted profile. A slight reduction in PDI at high conversions was obtained when DC effects were taken into account, but both profiles fit the experimental data equally well, and their difference in performance at

high conversion is well within the experimental error uncertainty, as evident from the repeats (runs 6, 8 and 9 on Figure 5c) carried out in our experimental studies (25, 26).

Discussion about the "alternate" profiles shown in Figure 5(a,b,c) will be provided in subsection 4.3.

Thus far, it seems as if the inclusion of DC effects on the reactions involving polymer molecules in the NMRP of styrene at 120°C, despite corroborating the trends observed in other CLRP polymerizations (20–22) and providing sensible results, was not effective in terms of improving the predictive power of the model developed by Bonilla et al. (17). One possible explanation for that is that our simulations were carried out using the polymerization conditions and kinetic parameters of a styrene polymerization at 120°C. The polymerization temperature is higher than the glass transition temperature ( $T_g$ ) of polystyrene, and diffusion-controlled effects, particularly the glassy effect, are known to be negligible at those conditions. In the cases of INIFERTER, ATRP and RAFT polymerizations of styrene, DC effects have been found to be more important because those polymerizations are usually carried out at temperatures lower than the  $T_g$  of polystyrene.

However, the apparently large effect on polymerization rate during the semi-batch addition of AIBN in the NMRP of styrene at 120°C using TEMPO as controller, also modeled (in a preliminary way) by our group (24), could only be explained in terms of the presence of DC effects on the four reactions considered in this paper. The need to understand why DC effects can be important when a different initiator is added in a semi-batch fashion, even though the monomer, controller and polymerization temperature are the same as in this subsection, motivated the second part of our study.

#### 4.2 Semi-batch NMRP of Styrene at 120°C Using TEMPO and AIBN

The semi-batch addition of AIBN in the NMRP of styrene studied by Díaz-Camacho et al. (24) was modeled using the "Reactors" option of the Predici® "Workshop", which implied creating a user defined file with the times and volumetric amounts of the feed stream, and providing the corresponding concentration of AIBN in the feed (it was assumed that only AIBN was present in the feed shots, namely, the presence of toluene was neglected).

Figure 6 shows the simulated profiles of  $\ln([M]_0/[M])$  vs. time. The case where diffusion controlled effects are neglected is shown in Figure 6a. It can be observed that increasing the time between additions ( $\tau$ ), causes a small increase on polymerization rate, much smaller than the one observed experimentally, and certainly no maximum on polymerization rate at  $\tau = 60$  min was predicted, as the experimental data shown in Figure 1 of Díaz-Camacho et al. (24) suggest. Contrary to what had been reported in a preliminary simulation study (24), we did not obtain the maximum on polymerization rate at  $\tau = 60$  minutes even when DC

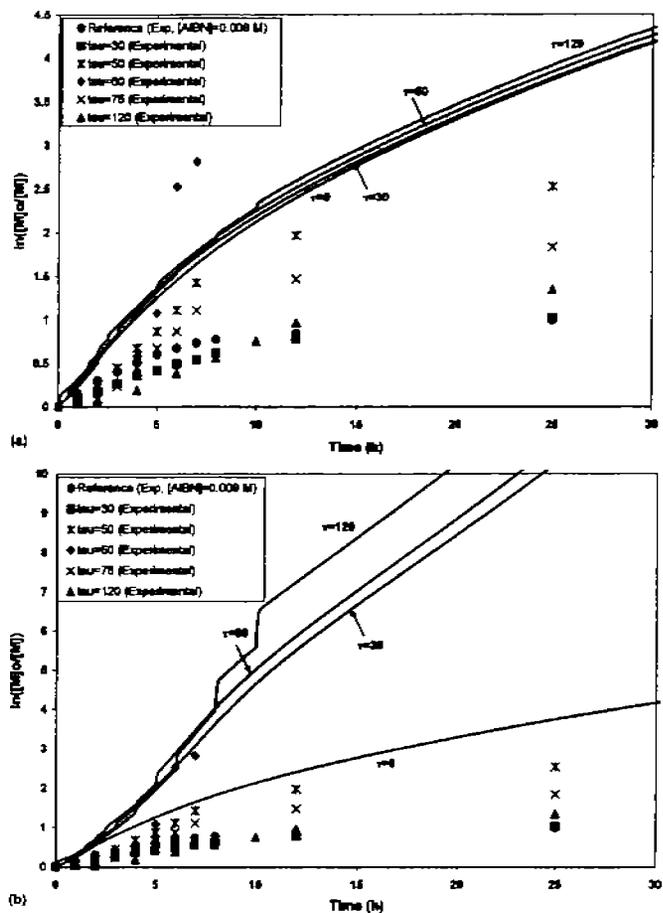


Fig. 6. Comparison of simulated and experimental data of logarithmic conversion vs. time for the NMRP of styrene at 120°C using TEMPO and AIBN, with semi-batch addition of AIBN: (a) simulations without considering DC-effects, and (b) simulations considering DC-effects (the case with  $\tau = 0$ , without DC-effects, is shown as reference). Free-volume parameters:  $\beta_1 = 0.45$ ,  $\beta_p = 0.1$ ,  $\beta_a = 0.01$ , and  $\beta_d = 0.1$ .

effects were included in the calculations (Figure 6b), although the differences in polymerization rate are certainly much more pronounced when DC effects are included than when not. As observed in Figure 6a, the polymerization rate when  $\tau = 60$  minutes is the fastest from about 6 to 8 h of polymerization time, but when the fourth shot of initiator is added at precisely 8 h, the case with  $\tau = 120$  min becomes the fastest one from there on.

Upon careful inspection of the results reported by Díaz-Camacho et al. (24), we found that the profile corresponding to  $\tau = 120$  min of Figure 3 of reference (24) (the simulated profiles of Figure 6b in the present study) was mistakenly plotted directly as conversion vs. time, without transforming the data to logarithmic conversion, a situation which coincidentally showed the observed experimental trend. The correct profile is shown in Figure 6b of this study. It is not clear if there was a systematic error in the measurement of

conversion vs. time in the study carried out by Díaz-Camacho et al. (24), which might have caused most of the data to lie below the predicted profiles, or if another phenomenon not captured by the model is occurring when the initiator is added in a semi-batch fashion. Regardless of that, the fact that a much higher polymerization rate than that obtained when BPO is used was observed experimentally in at least one case ( $\tau = 60$  min), which agreed with our model predictions, is an indication that high polymerization rates are possible when BPO is replaced by AIBN, an observation which deserved further study.

Figure 7 shows a comparison of model predictions (considering DC effects) and experimental data of  $M_n$  vs. conversion (Figure 7a) and PDI vs. conversion (Figure 7b) for the cases with  $\tau = 30$  and 60 min. Although the times (conversions) of addition of AIBN are clearly visible in all the profiles, of both  $M_n$  and PDI vs. conversion, it is observed that there is an almost negligible effect of the value of  $\tau$  on the mean value ( $M_n$ ) and spread (PDI) of the molecular weight

distribution. The profiles without DC effects practically overlapped with the ones presented in Figure 7. What seems remarkable about these simulations is that the agreement with the experimental data is good (except for one value of  $M_n$  for  $\tau = 30$  min at approximately 64% of monomer conversion, which seems to be an outlier). This seemed strange at first, considering that in our previous simulations for the polymerization of styrene with TEMPO and BPO, we could not get good predictions of  $M_n$  vs. conversion (our simulated profiles always lie below the experimental data in that polymerization system). It may be possible that our values of  $k_d$  or  $f$  for BPO could be slightly high, although they were taken from the literature. This issue will be analyzed in more detail in the next subsection.

Figure 8a (left axis) shows the AIBN concentration profiles for the cases  $\tau = 0, 30, 60$  and 120 min. It is clearly observed that the initial AIBN (initial concentration of 0.009 M when  $\tau = 0$  min and 0.006 M for the other cases) is completely consumed in less than 15 min and the

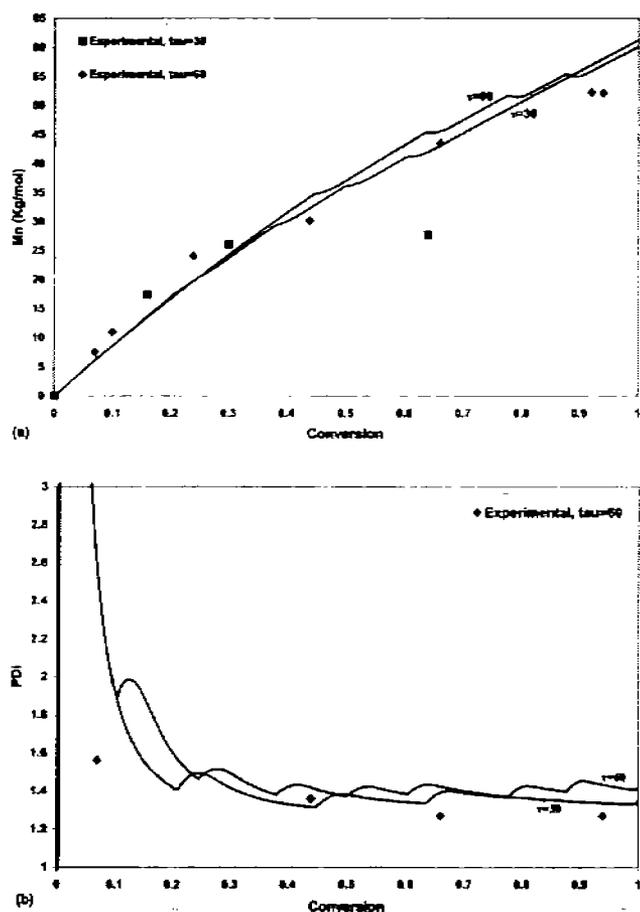


Fig. 7. Effect of time interval of addition ( $\tau$ ) of AIBN and comparison against experimental data (24) in the NMRP of styrene at 120°C: (a)  $M_n$  vs. conversion, and (b) PDI vs. conversion.  $[AIBN]_0 = 0.006 \text{ mol L}^{-1}$ .

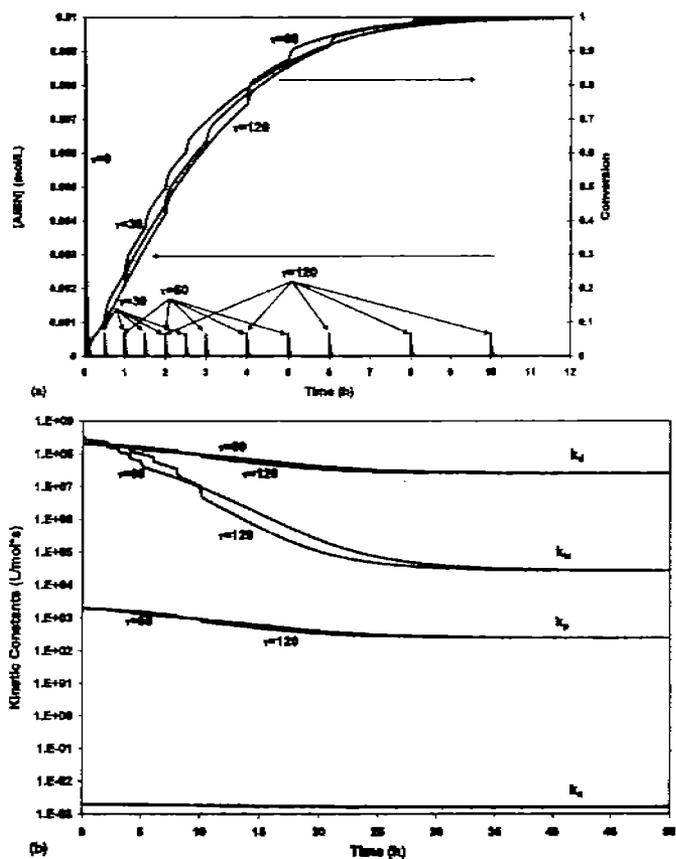


Fig. 8. Semi-batch addition of AIBN in NMRP of styrene at 120°C: (a) initiator concentration and monomer conversion profiles for the reference case ( $\tau = 0$ ), and three addition regimes ( $\tau = 30, 60$ , and 120 min), and (b) evolution in time of the DC kinetic rate constants ( $k_{dc}$ ,  $k_p$ ,  $k_d$  and  $k_a$ ) for  $\tau = 60$  and 120 min.

concentration is increased abruptly every  $\tau$  minutes by the shots of AIBN added. In the same plot, (Figure 8a), the corresponding profiles of conversion vs. time are shown (right axis). It is observed that although the polymerization rate is increased with every addition of AIBN, the overall profiles look very much alike, since the overall amount of AIBN used in all the cases analyzed is the same (the overall concentration of AIBN being 0.009 M once all the shots have been added). Figure 8b shows the evolution with time of the kinetic rate constants that were modeled as diffusion controlled. The decrease of the kinetic rate constants is of course proportional to the free-volume parameters used to model the DC effects. Once again, it is observed that although the shots of AIBN have some effect on the profiles, the overall shape of the profiles does not change significantly.

#### 4.3 A Note on the Importance of Parameter Estimation in Multi-Parameter Nonlinear Models

In our previous analysis of Figure 5 (NMRP of styrene at 120°C using TEMPO and BPO), it was found that the predictions of conversion vs. time (Figure 5a) and PDI vs. conversion (Figure 5c) agreed satisfactorily with our experimental data (25, 26). However,  $M_n$  was significantly underestimated, an aspect that was initially thought to be caused by not considering diffusion-controlled effects (which we proved earlier in this paper not to be the case), or to possible side reactions not considered in the model which could deactivate the polymer radicals. However, the facts that the predictions of  $M_n$  vs. conversion for the system using AIBN (Figure 7a) were very good, and that the only difference between the two systems was the initiator being used, led us to believe that our estimates of  $k_d$  and  $f$ , both taken from reference (16), could be inaccurate.

Since the value for  $k_d$  reported in Zhang and Ray (16) was not referred to any specific source, and considering that differences of up to two orders of magnitude have been reported in the literature, we decided to use an Arrhenius expression for the "alternate" profile shown in Figure 5, reported by a supplier of chemical initiators (28). There is an order of magnitude difference at 120°C between the values estimated with the two correlations (both of them reported in Table 2). Once  $k_d$  had been assigned a new value, it was then decided to try to fit the predicted  $M_n$  vs. conversion profile to the experimental data by changing the value of  $f$ . It should be emphasized that it has been proposed in the literature that  $f$  in NMRP is lower than in conventional free radical polymerization (16), due to the presence of the stable free radicals. An excellent fit was obtained with a value of  $f = 0.1$ , but the calculated profile of conversion vs. time (not shown in Figure 5) would significantly deviate from the experimental data due to a very large induction time predicted with the model. That effect was compensated by increasing by one order of magnitude (from 0.001 to 0.01 L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), the value of the kinetic rate constant of the "rate enhancement" reaction,  $k_{h3}$ . As a matter of fact, a value of  $k_{h3} = 0.001$  L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

was used by Bonilla et al. (17) and a value of  $k_{h3} = 0.01$  L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> was used by Belicanta-Ximenes et al. (27), but that difference did not significantly change the original profiles reported in this paper (Figures 1 to 4) with the parameters for BPO from Zhang and Ray (16).

However, since the new calculations (not shown) showed a significant induction period, an increase of one order of magnitude in the value of  $k_{h3}$  would significantly reduce that induction period, a behavior also observed by Roa-Luna et al. (26). The new predicted profiles of conversion vs. time (Figure 5a),  $M_n$  vs. conversion (Figure 5b) and PDI vs. conversion (Figure 5c) obtained by using  $f = 0.1$  and  $k_{h3} = 0.01$  are identified in Figure 5 as "alternate" simulations. It is clearly observed that the agreement of molecular weight development with the new values of  $f$  and  $k_{h3}$  is much better, but the predicted profile of conversion vs. time underestimates the polymerization rate in the low conversion region and overestimates it in the upper conversion region, although the overall agreement in this case is still relatively satisfactory.

This exercise of improving the agreement between simulated profiles and experimental data shows the importance of carrying out adequate parameter estimation procedures, an issue often de-emphasized or even ignored by several research groups. Guidelines about more adequate ways to perform parameter estimation studies have been proposed by Polic et al. (33).

## 5 Conclusions

The NMRP of styrene with TEMPO and either BPO (batch) or AIBN (added in a semi-batch fashion) at 120°C was modeled considering diffusion-controlled effects on all the reactions with polymer molecules (bimolecular radical termination, monomer propagation, dormant polymer activation or living polymer deactivation), building on a previously developed kinetic model (17). The expected trends observed in previous studies carried out by our group for other CLRP processes (20, 21) were basically the same (DC-termination enhancing the living behavior of the system, while DC-effects on the other reactions worsen it). However, considering that the effects of DC-termination are compensated for by the effects of DC-propagation, DC-activation and DC-deactivation, and that the polymerization temperature used in NMRP polymerizations is relatively high (usually higher than the  $T_g$  of the polymer), the overall effect is that DC effects in NMRP are very weak.

Although it was found that considering DC effects in our model for NMRP of styrene using TEMPO and AIBN added intermittently (semi-batch) cannot explain the strong dependence of polymerization rate on the frequency of addition of the shots ( $\tau$ ), as it was believed in a preliminary simulation report (24), the fact that quite high polymerization rates can be obtained when styrene is

polymerized at 120°C using TEMPO and AIBN calls for further scrutiny of the effect of using different initiators in the TEMPO-mediated polymerization of styrene. Some groups have already started the exploration of this issue of studying the effect of the rate of radical generation on polymerization rate and molecular weight development NMRP (34, 35).

## 6 Nomenclature

[ ]	Denotes concentration, mol L <sup>-1</sup>
D	Dimer
D <sup>•</sup>	Dimeric free radical
I	Initiator
f	Initiator efficiency
k <sub>a</sub>	Dormant polymer activation kinetic rate constant, s <sup>-1</sup>
k <sub>d</sub>	Kinetic rate constant for initiation decomposition, s <sup>-1</sup>
k <sub>da</sub>	Polymer radical deactivation kinetic rate constant, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>decomp</sub>	Kinetic rate constant for the alcoxyamine decomposition reaction, s <sup>-1</sup>
k <sub>dim</sub>	Kinetic rate constant for the dimerization reaction, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>TD</sub>	Transfer to dimer kinetic rate constant, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>fm</sub>	Transfer to monomer kinetic rate constant, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>h3</sub>	Kinetic rate constant for the rate enhancement reaction, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>i</sub>	Kinetic rate constant for first propagation reaction, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>p</sub>	Propagation kinetic rate constant, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>tc</sub>	Termination by combination kinetic rate constant, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>th</sub>	Kinetic rate constant for thermal initiation, L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
HNO <sub>x</sub>	Hydroxyl amine
M	Monomer
M <sup>•</sup>	Monomeric free radical
MNO <sub>x</sub>	Monomeric alcoxyamine
NO <sub>x</sub> <sup>•</sup>	Nitroxyl stable free radical
P <sub>r</sub>	Dead polymer molecule of size r
R <sub>in</sub> <sup>•</sup>	Primary free radical from initiator decomposition
R <sub>r</sub> <sup>•</sup>	Polymer free radical of size r
R <sub>r</sub> NO <sub>x</sub>	Dormant polymer molecule of size r
T	Temperature, K
T <sub>g</sub>	Glass transition temperature, K (or °C)
v <sub>f</sub>	Fractional free volume
V <sub>i</sub>	Volume of species i, L
V <sub>t</sub>	System volume, L

## 6.1 Greek Letters

α <sub>i</sub>	Volumetric expansion coefficient, K <sup>-1</sup>
β <sub>a</sub>	Free volume parameter for the activation reaction
β <sub>d</sub>	Free volume parameter for the deactivation reaction
β <sub>p</sub>	Free volume parameter for the propagation reaction
β <sub>t</sub>	Free volume parameter for the termination reaction

## 7 Acknowledgements

The authors wish to acknowledge financial support from Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) (Project CIAM U40259-Y) (Mexico), Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) (Canada), and CNPq (Brazil), through a special Inter American Materials Collaboration (IAMC or CIAM) joint project. E. V.-L. gratefully acknowledges DGAPA-UNAM (PASPAs Program) and the Department of Chemical Engineering of the University of Waterloo for the financial support received during his research stay at the University of Waterloo. M.R.-L. acknowledges the graduate scholarships for PhD studies from CONACYT and Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) of UNAM.

## 8 References

1. Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization: state of the art in 2002. In *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K. (ed.), ACS Symposium Series, American Chemical Society: Washington, D.C.; Vol. 854, 2–9, 2003.
2. Pirrung, F.O.H., Quednau, P.H. and Auschra, C. (2002) *Chimia*, **56**, 170.
3. Auschra, C., Eckstein, E., Mühlebach, A., Zink, M.O. and Rime, F. (2002) *Prog. Org. Coat.*, **45**, 83.
4. Pirrung, F.O.H. and Auschra, C. (2005) *ACS Polymer Preprints*, **46**(2), 316–317.
5. Hawker, C.J. Nitroxide mediated living radical polymerization. In *Handbook of Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K. and Davis, T.P. (eds.); John Wiley and Sons, Inc: Hoboken, NJ, 463–522, 2002.
6. Fukuda, T., Goto, A. and Tsujii, Y. Kinetics of living radical polymerization. In *Handbook of Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K. and Davis, T.P. (eds.); John Wiley and Sons, Inc: Hoboken, NJ, 407–462, 2002.
7. Goto, A. and Fukuda, T. (2004) *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 329–385.
8. Fukuda, T., Terauchi, T., Goto, A., Ohno, K., Tsujii, Y., Miyamoto, T., Kobatake, S. and Yamada, B. (1996) *Macromolecules*, **29**, 6393–6398.
9. Yoshikawa, C., Goto, A. and Fukuda, T. (2002) *Macromolecules*, **35**, 5801–5807.
10. Fischer, H. (2001) *Chem. Rev.*, **101**, 3581–3610.
11. Fischer, H. and Tordo, P. (2002) *Macromol. Symp.*, **182**, 225.
12. Souaille, M. and Fischer, H. (2001) *Macromolecules*, **34**, 2830.
13. Souaille, M. and Fischer, H. (2002) *Macromolecules*, **35**, 248–261.

14. Fischer, H. Chapter 3. In *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K. (ed.), ACS Symposium Series 854, American Chemical Society: Washington, D.C., 2003.
15. Saldívar-Guerra, E., Bonilla, J., Becerril, F., Zacahua, G., Albores-Velasco, M., Alexander-Katz, R., Flores-Santos, L. and Alexandrova, L. (2006) *Macromol. Theory Simul.*, **15**, 163–175.
16. Zhang, M. and Ray, W.H. (2002) *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1630–1662.
17. Bonilla, J., Saldívar, E., Flores-Tlacuahuac, A., Vivaldo-Lima, E., Pfaendner, R. and Tiscareño-Lechuga, F. (2002) *Polym. React. Eng.*, **10**(4), 227–263.
18. Butté, A., Storti, G. and Morbidelli, M. (1999) *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3225–3231.
19. Faliks, A., Yetter, R.A., Floudas, C.A., Wei, Y. and Rabitz, H. (2001) *Polymer*, **42**, 2061–2065.
20. Vivaldo-Lima, E. and Mendoza-Fuentes, A.J. (2002) *Polym. React. Eng.*, **10**(4), 193–226.
21. Delgadillo-Velázquez, O., Vivaldo-Lima, E., Quintero-Ortega, I.A. and Zhu, S. (2002) *AIChE J.*, **48**(11), 2597–2608.
22. Wang, A.R. and Zhu, S. (2003) *Macromol. Theory Simul.*, **12**, 196–208.
23. Peklak, A.D., Butté, A., Storti, G. and Morbidelli, M. (2006) *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **44**, 1071–1085.
24. Díaz-Camacho, F., López-Morales, S., Vivaldo-Lima, E., Saldívar-Guerra, E., Vera-Graziano, R. and Alexandrova, L. (2004) *Polym. Bull.*, **52**, 339–347.
25. Tuinman, E., McManus, N.T., Roa-Luna, M., Vivaldo-Lima, E., Lona, L.M.F. and Penlidis, A. (2006) *J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem.*, **43**(7), 995–1011.
26. Roa-Luna, M., Nabifar, A., Díaz-Barber, M.P., McManus, N.T., Vivaldo-Lima, E., Lona, L.M.F. and Penlidis, A. (2006) Another Perspective on the Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMRP) of Styrene using 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) and Dibenzoyl Peroxide BPO submitted to *J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem.*, **44**, 2006.
27. Belicanta-Ximenes, J., Mesa, P.V.R., Lona, L.M.F., Vivaldo-Lima, E., McManus, N.T. and Penlidis, A. (2006) Simulation of styrene polymerization by monomolecular and bimolecular nitroxide-mediated radical processes over a range of reaction conditions, submitted to *Macromol. Theory Simul.*, 2006.
28. Akzo Nobel Chemicals Inc., “Initiators for High Polymers”, Chicago, IL, USA, June 2006, pp 16–19 (<http://www.akzonobel-polymerchemicals.com/NR/rdonlyres/C2D64A96-B539-4769-A688-2447258D3DCA/0/InitiatorsforHighPolymersAkzoNobel2006.pdf>, last accessed July 30, 2006).
29. Buback, M., Gilbert, R.G., Hutchinson, R.A., Klumperman, B., Kuchta, F.-D., Manders, B.G., O'Driscoll, K.F., Russell, G.T. and Schweer, J. (1995) *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3267–3280.
30. Buback, M., Kowollik, C., Kurz, C. and Wahl, A. (2000) *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 464–469.
31. Goto, A., Terauchi, T., Fukuda, T. and Miyamoto, T. (1997) *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 673–681.
32. Vivaldo-Lima, E., Hamielec, A.E. and Wood, P.E. (1994) *Polym. React. Eng.*, **2**(1&2), 17–85.
33. Polic, A.L., Lona, L.M.F., Duever, T.A. and Penlidis, A. (2004) *Macromol. Theory Simul.*, **13**, 115–132.
34. Goto, A. and Fukuda, T. (1997) *Macromolecules*, **30**, 4272.
35. Tobita, H. (2006) *Macromol. Theory Simul.*, **15**, 23–31.