



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Copolimerización de Estireno y Divinilbenceno en
Dióxido de Carbono en Condiciones Supercríticas”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA - PROCESOS

P R E S E N T A :

PEDRO RAYMUNDO GARCÍA MORÁN

TUTOR:

Dr. EDUARDO VIVALDO LIMA

2009





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Albores Velasco Martha E.

Secretario: Dr. Vilchis Ramírez Leopoldo

Vocal: Dr. Vera Graziano Ricardo

1^{er}. Suplente: Dr. Herrera Nájera Rafael

2^{do}. Suplente: Dr. Vivaldo Lima Eduardo

Lugar o lugares donde se realizo la tesis:

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

UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. EDUARDO VIVALDO LIMA

A clarita y a Don Jesús.

A G R A D E C I M I E N T O S

Agradezco a todas las personas e instituciones que hicieron posible la consecución de este proyecto, algunas de las cuales se mencionan a continuación.

Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima, por la concepción del proyecto.

Al Dr. Gabriel Luna Bárcenas, por el entrenamiento en el manejo de sistemas de alta presión.

Al Dr. Ciro Humberto Estrada Ramírez, por el entrenamiento preliminar.

A la Dra. Martha Eugenia Albores Velasco, por su colaboración en la síntesis del tensoactivo.

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

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACY) por el financiamiento recibido a través de la beca de Doctorado y financiamiento del proyecto CIAM-U40259-Y. A DGAPA-UNAM (proyectos PAPIIT IN100702 e IN104107), y a la Coordinación de Estudios de Posgrado (CEP) por la beca del Programa de Fomento a la Graduación de los Alumnos del posgrado de la UNAM. A la Facultad de Química de la UNAM por el Presupuesto PAIP para las actividades de investigación del grupo de investigación del Dr. Eduardo Vivaldo Lima.

P. R. García Morán

Enero 2009.

Resumen

El presente trabajo trata de la copolimerización de estireno y divinilbenceno en dispersión en dióxido de carbono en estado supercrítico. Debido a que hay principalmente dos variedades de tensoactivos (siliconados y fluorados) con adecuado funcionamiento en un medio como el CO₂ supercrítico, se sintetizó un copolímero en bloque, poli(estireno-*b*-dimetilsiloxano), con una relación de bloques de 1:9 y un peso molecular (M_n) de 55000 Daltons, para usarlo como tensoactivo en los estudios. Su desempeño fue comparado con el de un tensoactivo fluorado de origen comercial, denominado Krytox 257FSL de DuPont. El estudio consistió en investigar cómo algunas variables del proceso influyen en la cinética y las propiedades del copolímero. Las variables investigadas fueron: concentración de tensoactivo, concentración del agente entrecruzante (divinilbenceno), relación monómero/volumen de reacción (disolvente), temperatura (65 a 80°C) y presión (172 a 310 bares), ya que influyen en la densidad CO₂ y en contenido de sol y gel. Los resultados encontrados han mostrado que es posible alcanzar niveles de conversión aceptables (82%) a condiciones de temperatura y presión moderadas (65°C y 172 bares). En cuanto a la morfología de las partículas aún es necesario probar tensoactivos con otras relaciones de bloque o un mejor sistema de mezclado, para evitar la aglomeración de partículas.

En esta tesis se presenta por primera vez un estudio cinético que incluye la determinación de la rapidez de polimerización, evolución del contenido de gel y evolución de pesos moleculares de la fracción sol, a diferentes niveles de DVB y en un rango amplio de operación.

Abstracts

This thesis deals with the dispersion copolymerization of styrene and divinylbenzene in supercritical carbon dioxide (scCO₂). Since there are two main types of surfactants (silicone and fluorinated) known to perform properly in polymerizations in scCO₂, a block copolymer of poly(styrene-*b*-dimethylsiloxane), with a block ratio of 1:9 and a molecular weight (Mn) of 55,000 Daltons, was synthesized and was used as one of the surfactants tested in the study. The performance of this stabilizer was compared against a commercial fluorinated one (Krytox 257FSL, from DuPont). The effects of stabilizer concentration, crosslinker concentration (divinylbenzene), monomer/reaction volume (solvent) ratio, temperature (65 to 80 ° C) and pressure (from 172 to 310 bars) (because of their influence on CO₂ density, and on gel content) on copolymerization rate, molecular weight development, gel fraction evolution, and particle size and shape, were studied. The results have shown that it is possible to achieve acceptable levels of conversion (82%) at moderate temperature and pressure conditions (65 ° C and 172 bars). The particles were spherical, in sizes between 1 and 2 microns, but particle agglomeration into larger clusters was always present, probably due to the poor non-homogeneous mixing provided by the magnetic stirring bar.

The evolution of polymerization rate and gel production (sol consumption) in the copolymerization of styrene and divinylbenzene in scCO₂, considering different levels of DVB, has been reported for the first time.

Contenido

	Página
1.0 Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Preámbulo.....	1
1.2 Estructura de la tesis.....	3
1.3 Breve reseña histórica acerca de los fluidos supercríticos.....	3
1.4 Antecedentes en el uso del CO ₂ como medio de reacción.....	5
1.5 Objetivos	9
1.6 Hipótesis.....	10
1.7 Originalidad.....	10
2.0 Capítulo 2. Fundamento teórico	11
2.1 El estado supercrítico.....	11
2.2 Propiedades fisicoquímicas del dióxido de carbono.....	14
2.3 El CO ₂ supercrítico como disolvente.....	14
2.3.1 El efecto de la densidad del CO ₂ sobre su poder disolvente	18
2.3.2 Efecto sobre la solubilidad de la diferencia de volumen molecular entre el CO ₂ y los polímeros.....	19
2.4 Polimerización por dispersión en CO ₂ supercrítico.....	19
2.5 Tensoactivos con actividad superficial en CO ₂ supercrítico.....	23
2.6 Descomposición térmica del AIBN.....	26
2.7 Esquema Cinético de la copolimerización de estireno divinilbenceno	28
2.8 Contenido de sol y gel de un polímero entrecruzado.....	31
3.0 Capítulo 3. Metodología Experimental.....	33
3.1 Instalación del sistema de reacción química.....	33
3.2 Síntesis de Poli(estireno-b-dimetilsiloxano).....	36

3.3	Copolimerización de estireno y divinilbenceno en CO ₂ supercrítico	38
3.4	Determinación del contenido de sol y gel.....	43
3.5	Caracterización de las muestras de polímero.....	43
4.0	Capítulo 4. Resultados y discusión.....	50
4.1	Estudio preliminar. Homopolimerización de estireno.....	50
4.2	Efecto de la concentración de tensoactivo sobre la conversión	51
4.3	Efecto de la concentración de divinilbenceno sobre la conversión.....	53
4.4	Efecto de la relación monómero/volumen de reacción.....	55
4.5	Estudio cinético de la síntesis de P(S-co-DVB).....	58
4.5.1	Estudio cinético a 65°C y 172 bares (Casos 1-3).....	58
4.5.2	Estudio cinético a mayor presión y temperatura (casos 4 y 5).....	63
4.6	Evolución del contenido de sol y gel.....	66
4.6.1	Peso molecular de la parte soluble.....	67
5.0	Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones.....	70
5.1	Conclusiones.....	70
5.2	Recomendaciones.....	72
5.3	Productos de este trabajo.....	74
6.0	Referencias.....	75

Lista de figuras

Figura	Página
2.1 Diagrama presión-volumen molar, en el que se localiza el punto crítico de una sustancia pura.....	12
2.2 Diagrama Presión (bar) - Temperatura (°C) para el CO ₂ . S: sólido, L: Líquido, G: Gás	12
2.3 Diagrama densidad - presión	13
2.4 Estructura lineal del CO ₂	14
2.5 En el punto (a) empieza la polimerización desde una fase homogénea, a medida que las cadenas aumentan de tamaño alcanzan el punto (b) en donde se forma una fase dispersa con poli(estireno-co-divinilbenceno), PSDVB, luego la polimerización prosigue en ambas fases y termina al agotarse el monómero (c)	21
2.6 Etapas de la formación de las partículas, (a) fase homogénea, (b) crecimiento de cadena hasta un tamaño crítico, (c) estabilización de las partículas por la adsorción superficial de tensoactivo	21
2.7 Parte CO ₂ -fóbica y CO ₂ -fílica del poli(estireno-b-dimetilsiloxano)	24
2.8 Criterios para el diseño de un tensoactivo libre de flúor y dimetilsiloxano	25
2.9 Estructura química del Krytox 257 FSL	26
2.10 Mecanismo de descomposición térmica del AIBN	27
2.11 Perfil típico de peso molecular, Mw y Mn vs conversión, mostrando el punto de gelación. (a) aumento de Mw hasta infinito, (b) parte soluble del gel.....	31
2.12 Perfiles de fracción peso de la parte gel (a) y la parte sol (b). En el punto de gelación se aprecia un cambio brusco en ambos perfiles.....	32

Figura	Página
3.1 Bomba Teledyne ISCO 260D, empleada para comprimir CO ₂ hasta un máximo de 517 bares de presión	34
3.2 Sistema de calentamiento. (a) Baño con serpentín de calentamiento, (en la parte de atrás se observa el recirculador), (b) baño aislado y con los instrumentos funcionando	35
3.3 Vista lateral y frontal de la celda de reacción	35
3.4 Cristal de zafiro usado para ventana en la celda de reacción	36
3.5 Diagrama del sistema de reacción	39
3.6 Portafiltros Millipore en línea, de acero inoxidable, para filtros de 25mm de diámetro.....	41
3.7 Cambios observados dentro de la celda a través de la copolimerización de estireno y divinilbenceno	42
3.8 Sistema de extracción de la parte soluble, formado por un aparato Soxhlet y sus condensadores	43
3.9 Cromatógrafo Alliance 2695 de Waters, acoplado con un banco de cuatro columnas y tres detectores	44
3.10 Analizador de tamaño de partículas Malvern Mastersizer 2000, acoplado a un accesorio Hydro2000Mu	47
3.11 Efecto de la interacción haz de electrones-muestra	48
3.12 Partes principales de un microscopio electrónico de barrido	49
3.13 Microscopio electrónico de barrido JSM5900LV	49
4.1 Estructura química del tensoactivo Envirogem AD01.....	50
4.2 Perfiles de conversión contra tiempo para la homopolimerización de estireno	51
4.3 Efecto de la concentración de tensoactivo sobre la conversión de monómero; ♦ PSDMS, ▲ Krytox 257 FSL	52

Figura	Página
4.4 Efecto del aumento de la concentración de divinilbenceno sobre la conversión de monómero; ♦ DVB55, ▲ DVB80	54
4.5 Partículas obtenidas cuando se agregó un 7% en peso de DVB55. Micrografía con 2500X	55
4.6 Relación monómero/volumen de reacción	56
4.7 Evolución del tamaño y forma de la partícula: efecto de la relación monómero/volumen de reacción	57
4.8 Estudio cinético de la copolimerización de estireno con divinilbenceno a 65°C y 172 bares. Tensoactivos ♦ 0.254 % Krytox 257 FSL, ■ 5% Krytox 257 FSL, ▲ 5 % PSDMS	59
4.9 Crecimiento de las partículas. Corridas realizadas a 65°C, 172 bares, 5% de PSDMS como tensoactivo	60
4.10 Evolución en el crecimiento de las partículas en la copolimerización de estireno divinilbenceno cuando se usó Krytox 257FSL	61
4.11 Distribución de tamaño de partículas para la corrida a 24 horas mostrada en la figura 4.6. (a) Gráfica de barras obtenida de la microscopía, (b) Medición hecha con un equipo Mastersizer 2000 de Malvern, equipado con un accesorio de dispersión Hydro2000MU de Malvern	62
4.12 Comparación de la distribución de tamaños de partícula cuando se emplean dos tensoactivos diferentes. Ambas corridas fueron a 24 horas, 65°C y 172 bares en la copolimerización de estireno con divinilbenceno en scCO ₂ . (a) Con PSDMS, (b) con Krytox	62
4.13 Conversión contra tiempo en la copolimerización de estireno con divinilbenceno. ♦65°C, 172 bares, 0.0254 % peso Krytox, ■65°C, 172 bares, 5% peso Krytox, ▲65°C, 172 bares, 5% peso PSDMS, ○70°C, 241 bares, 5% peso PSDMS, □ 80°C, 241 bares, 5% peso PSDMS	63

Figura	Página
4.14 Evolución de la partícula en la copolimerización de estireno con divinilbenceno a 70°C y 241 bares	65
4.15 Evolución de las partículas en la copolimerización de estireno con divinilbenceno a 80°C y 310 bares	66
4.16 Contenido de gel en copolímeros de estireno con divinilbenceno en CO ₂ supercrítico. ▲ 65°C, 172 bares, ● 70°C, 241 bares, ■ 80°C, 241 bares	67
4.17 M _n de la parte soluble. En la imagen insertada se aprecia la evolución de M _n	68
4.18 . Evolución del M _w . En la imagen insertada se aprecia la evolución de M _w	69

Lista de tablas

Tabla	Página
1.1 Proceso evolutivo de la tecnología de los fluidos supercríticos	4
3.1 Banco de columnas usadas en la determinación de M_n y M_w de la parte soluble	45
3.2 Concentración óptima de las muestras para la determinación de peso molecular en GPC	45
3.3 Peso molecular, M_n , de los estándares de poliestireno empleados para construir la curva de calibración	46
4.1 Condiciones de reacción en la polimerización de estireno en CO_2 supercrítico	50
4.2 Condiciones de reacción en las corridas para observar el efecto de la concentración de tensoactivo	51
4.3 Composición de las corridas para evaluar el efecto del entrecruzante sobre la forma y conversión de monómero	53
4.4 Composición de las corridas para evaluar la relación monómero/volumen de reacción	55
4.5 Condiciones de temperatura, presión y composición de los estudios cinéticos	58

Capítulo uno

1.0. Introducción

1.1. Preámbulo

La evolución de una sociedad dinámica busca ser cada vez más eficiente en la búsqueda y el uso de los recursos que la sostienen. Entre las empresas existe una competencia total por ganar el mercado, ofreciendo productos competitivos desde un punto de vista del costo de producción; por otro lado, hay una sociedad naciente que va tomando conciencia de la protección al ambiente. Si bien hay algunas empresas que han adoptado políticas ambientalistas, no son la gran mayoría. En algunos casos se han promovido políticas de Estado que incentivan a las empresas a través de estímulos fiscales. Muchos de los procesos que están en funcionamiento actualmente fueron desarrollados hace décadas por lo que no cuentan con la incorporación de los avances tecnológicos. Para lograr este cambio se necesitan opciones realistas, con procesos limpios desde su concepción y que por otro lado sean económicamente viables.

Una de las opciones que actualmente están en un desarrollo efervescente es el uso de fluidos supercríticos. La importancia de los disolventes en la tecnología química es bien conocida. Prácticamente no existe un proceso químico en el cual un disolvente no esté íntimamente involucrado en la etapa de síntesis o en la de separación, en este sentido, el potencial de los fluidos supercríticos como disolventes es de gran interés. La investigación académica e industrial abarca fluidos en su estado supercrítico como el agua, hidrocarburos gaseosos y dióxido de carbono, entre otros.

Debido a sus propiedades fisicoquímicas el dióxido de carbono en condiciones supercríticas ha llamado la atención como medio de reacción y de extracción en los círculos industriales y académicos. El CO₂ tiene un punto crítico fácilmente

alcanzable, su temperatura crítica es de 31.1°C y su presión crítica 73.8 bares. Un fluido supercrítico tiene cualidades intermedias entre un líquido y un gas, por lo que se presta mucho para conformarse como un medio de reacción interesante.

El CO₂ es abundante, ya que es obtenido como un subproducto de los procesos de fermentación y combustión, por lo que resulta relativamente barato. Es químicamente estable, no es inflamable, no es tóxico aunque puede desplazar al oxígeno, lo que lo hace riesgoso en lugares no ventilados; además, se considera menos agresivo al ambiente que los disolventes orgánicos. Su densidad (≈ 0.2 a 1.09g/cc) es parecida a la de un líquido a condiciones normales y puede ser ajustada a través de la manipulación de la presión y la temperatura. Su difusividad (10^{-3} m²/s) es parecida a la de un gas lo mque le permite introducir sustancias al interior de medios porosos. Su viscosidad (10^{-4} a 10^{-5} Pa-s) es del orden de la de los gases.

Por arriba del punto crítico, el CO₂ puede decirse que es un cuasi líquido pero cuando se lleva de regreso a las condiciones ambientales regresa a su estado gaseoso. De esta forma puede separarse fácilmente de cualquier medio con el que esté en contacto, dejándolo en estado puro. Esto es aprovechado para la síntesis de polímeros por el proceso de polimerización por dispersión. Cuando un polímero como el poli(estireno-co-divinilbenceno) es sintetizado en este medio, una vez que se alcanza la conversión total de monómero a polímero, se libera el CO₂ quedando el polímero libre de disolvente. El secado a través de un “flasheo” es una etapa común es los procesos tradicionales de polimerización, a través de la cual se liberan el monómero residual y los disolventes orgánicos. Esta etapa es innecesaria en un proceso por dispersión en CO₂ supercrítico.

El presente proyecto consistió en el montaje, arranque, operación y uso frecuente de un sistema para el manejo de condiciones de alta presión. El sistema consistió de una bomba teledyne ISCO para comprimir el CO₂ hasta una presión máxima de 517 bares, un baño de calentamiento calentado por un

recirculador, una celda de acero inoxidable 316 con una capacidad de 38 mL para realizar reacciones químicas. Alternativamente se contó con un reactor de 600 mL en el cual se puede trabajar hasta 344.5 bares y alrededor de 35°C.

El polímero sintetizado fue el poli(estireno-co-divinilbenceno), P(S-co-DVB), el cual tiene muchas aplicaciones como soporte catalítico, resina de intercambio iónico, como medio para inmovilizar enzimas, en columnas cromatográficas y como medio para modificar la resistencia de otros materiales.

1.2. Estructura de la tesis

Este trabajo está integrado de la siguiente manera: en el primer capítulo se hace una revisión bibliográfica sobre la tecnología de fluidos supercríticos como medio de reacción. En el segundo capítulo se hace un acercamiento a los principios teóricos que soportan la tecnología de los fluidos supercríticos. En el tercer capítulo se describen los procedimientos experimentales seguidos para la síntesis y caracterización del poli(estireno-co-divinilbenceno). En el cuarto capítulo se presentan los resultados obtenidos y se hace una discusión de los mismos. Finalmente se presentan las conclusiones a las que se llegó.

1.3. Breve reseña histórica acerca de los fluidos supercríticos

La exploración de condiciones supercríticas se remonta al año 1821, cuando Charles Cagniard de la Tour, un científico Francés, descubrió la temperatura crítica de una sustancia, por arriba de la cual ésta se comportaba como un fluido. Cuarenta años después Thomas Andrews, trabajando con CO₂, estableció el significado de las condiciones del punto crítico [1].

La capacidad de solubilidad de los fluidos supercríticos fue estudiada primero por Hannay y Hogart [2]. Ellos encontraron que los gases pueden ser buenos disolventes a condiciones supercríticas y que su capacidad como disolvente es altamente dependiente de la presión.

El primer reporte de un estudio usando un fluido supercrítico como medio de reacción fue atribuido a Patat en 1945 [3]. Patat investigó la hidrólisis de la anilina a fenol en una solución acuosa ácida a condiciones subcríticas y supercríticas.

El dióxido de carbono subcrítico y supercrítico fue usado, por primera vez, como disolvente en el cual llevar a cabo la polimerización de etileno, induciendo la reacción por radiación gamma, por Hagiwara [4]. Hagiwara eligió el CO₂ debido a su estabilidad ante la radiación ionizante.

En 1992 DeSmone et al. publicaron un estudio sobre la síntesis de fluoropolímeros en dióxido de carbono supercrítico, la síntesis fue por la vía de radicales libres [5]. Este estudio era una propuesta alterna a los medios tradicionales de polimerización, tales como son los clorofluorocarbonos, que han sido responsabilizados por el deterioro de la capa de ozono.

En 1994 Kennedy et al. patentaron un proceso para la polimerización carbocatiónica de monómeros de tipo olefínico (monómeros como isobutileno, dienos, estireno, éteres vinílicos y monómeros cicloalifáticos teniendo al menos un doble enlace). Posteriormente se han patentado procesos similares en los que se emplea CO₂ supercrítico como medio de reacción [7, 8].

En 1996 Span y Wagner publicaron una ecuación de estado para el CO₂, para intervalos de temperatura y presión relativamente amplios, desde su punto triple hasta 827°C, en tanto que la presión cubierta llegó a 8000 bares [9].

La tabla 1 presenta un resumen de la evolución histórica de la investigación sobre fluidos supercríticos.

Tabla 1.1-Proceso evolutivo de la tecnología de los fluidos supercríticos [1-6, 9].

Francia 1821	Irlanda del Norte 1861	USA 1879	Austria 1945	
Charles Cagniard de la Tour descubre la temperatura crítica.	Thomas Andrews Trabajando con CO ₂ establece el significado del punto crítico.	Hogart y Hannay realizan estudios de solubilidad de sólidos en gases	Patat, Realiza la hidrólisis de anilina a fenol en agua supercrítica.	
Japón 1968	USA 1992	USA 1994	1996	México 2000
Miyuki Hagiwara Polimeriza etileno en CO ₂ con radiación γ .	DeSimone Guan, Elsbernd Polim. FOA en scCO ₂ .	Kennedy et al. Patentan proceso de polimerización en scCO ₂	Span R. y Wagner, W. Publican EOS para CO ₂	Inician actividad diversos grupos

1.4.-Antecedentes en el uso del CO₂ como medio de reacción

No obstante el interés en las ventajas tecnológicas que ofrece el CO₂ supercrítico y de que los primeros intentos en su uso como fase continua para polimerización se dieron al final de la década de 1960, las décadas de 1970 y 1980 siguieron con muy poca actividad. Sin embargo, en la década de 1990 hubo una gran explosión con la aparición varios grupos de investigación en esta área [10].

El siguiente avance significativo se dio cuando se descubrió que los polisiloxanos y los fluoropolímeros tienen altas solubilidades en CO₂ a condiciones relativamente sencillas de alcanzar, presiones menores a 350 bares y temperaturas menores a 100° C [11], lo que permite emplearlos como tensoactivos en un proceso de polimerización por precipitación. Esto es muy importante ya que debido al bajo poder de solubilidad del CO₂, no era posible alcanzar altas conversiones ni altos pesos moleculares para la mayoría de los polímeros. Rindfleih et al. presentaron un estudio teórico de cómo el momento dipolar, la polarizabilidad y los momentos cuadrupolares, así como la

densidad, la presión y la temperatura influyen para que un polímero sea soluble en el scCO₂ [12].

Consani y Smith [13] realizaron estudios cualitativos de la solubilidad de 130 tensoactivos en scCO₂ a 50°C y de 100 a 500 bares de presión, empleando tensoactivos tradicionales, de los que se usan para preparar emulsiones agua-aceite. Encontraron que la mayoría no se disolvía o era sólo parcialmente soluble en scCO₂. Debido a la dificultad de emplear los tensoactivos existentes, la investigación de tensoactivos con actividad superficial en scCO₂ ha llegado ser un área muy activa.

Harrison [14] realizó estudios de tensión interfacial de tensoactivos poliméricos en scCO₂ en la interface poliestireno-scCO₂. Encontró que la tensión interfacial, en la interface poliestireno-scCO₂, disminuye conforme aumenta la presión debido al aumento de la densidad de energía cohesiva del CO₂. Se ha establecido que el poli(estireno-b-acrilato de 1,1-dihidroperfluorooctil), P(S-b-PFOA), es uno de los más efectivos para estabilizar emulsiones de poliestireno.

Los tensoactivos poliméricos con base en el acrilato de 1,1-dihidroperfluorooctil, PFOA, han sido los preferidos para realizar estudios de polimerización por dispersión en scCO₂ [15-19], o copolímeros formados por combinaciones de un monómero afín al polímero que se quiere sintetizar en dispersión y un monómero fluorado.

Aunque los fluoropolímeros son muy efectivos como estabilizadores en la polimerización en dispersión, su costo los hace un tanto inaccesibles. Esto ha llevado al diseño y síntesis de tensoactivos de bajo costo [20]. Estos estabilizadores son copolímeros en bloque, con uno de sus bloques con afinidad por el CO₂, formados sólo por hidrógeno, oxígeno y carbono; tales como los copolímeros de poli(isopropilén éter-alter-sipropilén carbonato) que han resultado ser solubles en CO₂ a bajas presiones [21]; cuando el poli(óxido de

etileno) es modificado haciéndolo reaccionar con moléculas de CO₂ se vuelve soluble en scCO₂. Incluso se ha propuesto tensoactivos que no son solubles en scCO₂ pero que en unión de un monómero tienen un efecto de cosolvencia y que funcionan como tensoactivos [22].

El poli(estireno-b-dimetilsiloxano), P(S-b-DMS), se ha usado ampliamente como tensoactivo [23-25], pudiendo obtener conversiones de monómero de más del 90% en peso, así como partículas de forma regular. Ésta es una opción menos costosa que los fluoropolímeros.

También se ha explorado uso de macromonómeros [26-28]. Los macromonómeros contienen grupos funcionales laterales que actúan como tensoactivos injertados. Estos tensoactivos injertados pueden ser polidimetilsiloxanos, PDMS, cadenas fluoradas o cualquiera que sea soluble en scCO₂. A diferencia de los tensoactivos superficiales, los tensoactivos injertados no pueden ser retirados del polímero final, ya que se encuentran unidos químicamente a la cadena principal.

Uno de los copolímeros que han sido sintetizados en scCO₂ es el Poli(estireno-co-divinilbenceno), P(SDVB), [29,30]. En este caso han empleado mezclas monoméricas de divinilbenceno (Sigma Aldrich) al 55 y 80% en peso de meta y para-divinilbenceno y sus correspondientes partes de meta y para-etilvinilbenceno. Emplearon 3% en peso de tensoactivo y se usó un copolímero en dibloque de perfluorooctilmetracrilato (PFMA) y polimetacrilato de metilo (PMMA). Como iniciador emplearon 8% en peso respecto al monómero de 2,2'-azobisobutironitrilo (AIBN). La reacción la llevaron a cabo en reactores de 10 o 40 mL. Obtuvieron conversiones de monómero de 90% en peso y partículas de entre 1.5 a 5 micras, aunque obtuvieron cierto grado de aglomeración [29]. En un segundo artículo [30], se amplió la exploración a otros agentes entrecruzantes, tales como dimetacrilato de etilenglicol, EDMA, y 1,1,1-(trimetacrilato de trimetilen)propano, TRM. Se encontró que EDMA y TRM son

más solubles en el scCO_2 que el divinilbenceno, además de no formar partículas regulares, sino más bien aglomerados irregulares de partículas más pequeñas. Recomiendan una agitación de entre 300 a 1200 revoluciones por minuto.

El poli(estireno-co-divinilbenceno) es un copolímero con notables ventajas tecnológicas. Tiene excelente estabilidad térmica y mecánica. Es dimensionalmente estable bajo una amplia variedad de condiciones debido a su estructura de red rígida. Encuentra aplicaciones en columnas cromatográficas, resinas de intercambio iónico [31-34] y en inmovilización de enzimas [35]. Puede ser usado en un amplio intervalo de pH y es posible modificar su superficie, de modo que puede ser usado como soporte catalítico, entre otras aplicaciones [36].

Debido a la importancia del P(S-co-DVB), y a los limitados reportes en la literatura de ese copolímero (cuando se sintetiza en scCO_2), es de gran interés determinar de qué manera las variables de proceso (temperatura, presión, formulación y composición de la mezcla de reacción), afectan las propiedades de este copolímero cuando se sintetiza en este medio. Los trabajos reportados en la literatura [29,30] se limitan a corroborar la factibilidad de obtener este copolímero en scCO_2 , por lo que hace falta explorar el efecto de la concentración del tensoactivo, del entrecruzante, de la temperatura y la presión sobre el grado de conversión alcanzado, así como los contenidos de gel y peso molecular de la parte soluble en este sistema de polimerización.

En este trabajo se estudió el efecto de la concentración de divinilbenceno, tensoactivo, temperatura y presión sobre la aparición del punto gel en el punto de gelación, cantidad de sol y gel, morfología y distribución de tamaños de partícula del copolímero P(S-DVB) sintetizado en scCO_2 . Como primer acercamiento se hicieron corridas para polimerizar estireno empleando EnviroGem AD01 (Air Products) como tensoactivo; el cual es un diol acetilénico. En estas corridas se alcanzó una conversión de alrededor del 17% en

peso, por lo se considera que las corridas estuvieron en la etapa de solución sin alcanzar a formar una fase dispersa. Debido a los resultados obtenidos con el EnviroGem AD01 se decidió sintetizar un tensoactivo que se sabe que presenta actividad superficial en CO₂. En esta segunda aproximación se sintetizó y probó poli(estireno-b-dimetilsiloxano) ,P(S-b-DMS), como tensoactivo. Posteriormente se adquirió un copolímero fluorado de tipo comercial denominado Krytox FLS-257, el cual es producido por la compañía DuPont con la finalidad de comparar los resultados obtenidos con P(S-b-DMS). El costo de Krytox es muy superior al del Poli(estireno-b-dimetilsiloxano), por lo que resulta interesante optar por éste, como una opción más accesible y con la que se alcanzaron altas conversiones a condiciones de temperatura y presión moderadas, además de que es posible obtener un producto con cualidades aceptables.

1.5. Objetivos

Objetivo principal

Estudiar el efecto de la concentración de tensoactivo, concentración de divinilbenceno, relación monómero/volumen de reacción, temperatura y presión sobre la rapidez de polimerización y evolución de las propiedades del poli(estireno-co-divinilbenceno) producido.

Objetivos particulares:

1. Instalar un sistema de reacción de alta presión.
2. Sintetizar un copolímero en bloque, poli(estireno-b-dimetilsiloxano, P(S-b-DMS), para utilizarlo como tensoactivo en dióxido de carbono en condiciones supercríticas.
3. Sintetizar copolímeros de Poli(estireno-co-divinilbenceno) en scCO₂ usando como tensoactivo P(S-b-DMS).
4. Sintetizar copolímeros de Poli(estireno-co-divinilbenceno) en scCO₂ empleando Krytox® como tensoactivo, con la misma formulación usada para P(S-b-DMS) para comparar la eficiencia del P(S-b-DMS).

5. Caracterizar los copolímeros sintetizados por gravimetría, morfología y tamaño de partícula, contenido de sol y gel, así como peso molecular de la parte soluble, y correlacionar estos parámetros con las condiciones de reacción.

1.6. Hipótesis:

En la polimerización en dispersión se pone de manifiesto la insolubilidad del polímero que se está sintetizando, lo cual evita alcanzar altas conversiones y obtener partículas regulares, por lo que es necesario una adecuada estabilización del sistema o incluso trabajar a altas presiones para aumentar la densidad del CO₂ y con ello su poder de solvatación; sin embargo, el aumento en la presión no necesariamente asegura la solubilidad del polímero y tampoco una alta conversión de monómero. Se espera encontrar condiciones moderadas de presión y temperatura, así como relaciones adecuadas de las variables de proceso, que favorezcan las fuerzas de interacción tensoactivo-CO₂ que conduzcan a la obtención de altas conversiones de monómero, así como regularidad en forma y tamaño de las partículas de copolímero obtenidas.

1.7. Originalidad

La copolimerización del estireno con divinilbenceno ya ha sido estudiada cuando se realiza en medios convencionales [47]; sin embargo hace falta contar con mayor información cuando la síntesis se realiza en un medio como el scCO₂. En la literatura revisada sólo se encontraron dos artículos acerca del tema [29,30]. En estos artículos se demuestra la viabilidad de usar un medio como el CO₂ supercrítico para la copolimerización del estireno y divinilbenceno. La contribución del presente proyecto radica en estudiar experimentalmente y en mayor detalle cómo las variables de proceso afectan el proceso así como las propiedades del copolímero. Además, en esta tesis reporta el primer estudio cinético detallado, incluyendo medición de la fracción de gel y de la evolución de pesos moleculares de la parte soluble.

Capítulo Dos

2.0. Fundamento Teórico

2.1. El estado supercrítico

Se sabe que los rasgos característicos del estado supercrítico de una sustancia pura son: a) la desaparición de la diferencia entre vapor y líquido, b) La divergencia de la compresibilidad (puede haber grandes cambios en el volumen específico con pequeños cambios de temperatura) y c) el fenómeno de la opalescencia crítica, esto es, la dispersión de la luz visible.

El punto crítico de una sustancia pura está descrito por las relaciones termodinámicas siguientes:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (1)$$

Donde P es presión, V volumen molar y T temperatura absoluta del sistema bajo estudio [37]. La figura 2.1 presenta un diagrama presión-volumen molar donde se localiza el punto crítico, en el cual se cumple la condición descrita por la ecuación (1). A medida que nos desplazamos hacia arriba, sobre las curvas de líquido saturado y vapor saturado, se alcanza un punto donde no se logra distinguir físicamente la diferencia entre líquido saturado y vapor saturado; ese lugar geométrico del diagrama es el punto crítico. Las condiciones de temperatura y presión a las que se alcanza el punto crítico son propias de cada sustancia.

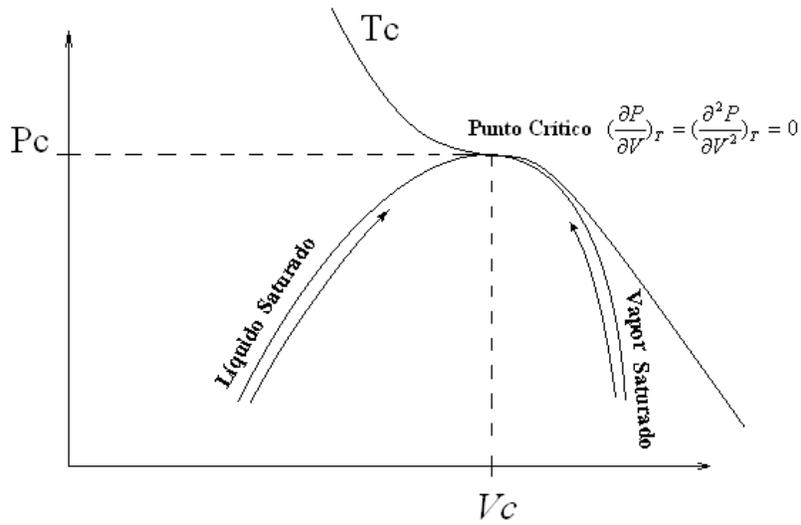


Figura 2.1. Diagrama presión-volumen molar, en el que se localiza el punto crítico de una sustancia pura.

Una sustancia cuyas condiciones PVT se encuentran por arriba del punto crítico se dice que está en estado de fluido supercrítico. La figura 2.2 presenta un diagrama de fases para el dióxido de carbono, CO₂, en el que se indica su punto crítico, por arriba del cual se localiza la región de fluido supercrítico.

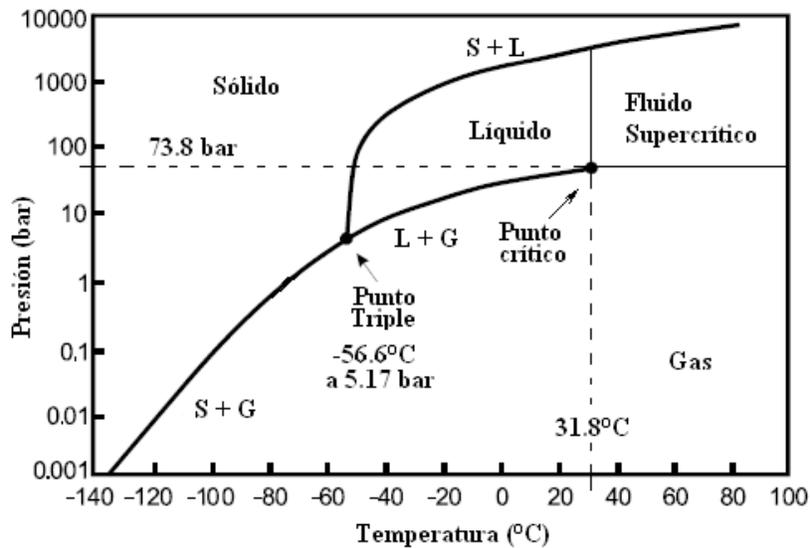


Figura 2.2. Diagrama Presión (bar) – Temperatura (°C) para el CO₂. S: sólido, L: Líquido, G: Gas.

Por otro lado, ya que por arriba del punto crítico los fluidos son compresibles, su volumen molar cambia rápidamente con la temperatura y la presión, por lo que su densidad puede ser fijada a un valor deseado dentro de un intervalo propio de cada fluido. La figura 2.3 presenta un diagrama en el que se puede observar que para aumentar la densidad puede disminuirse la temperatura a presión constante; esto puede lograrse en un dispositivo de volumen variable que permita cambiar el volumen específico del fluido.

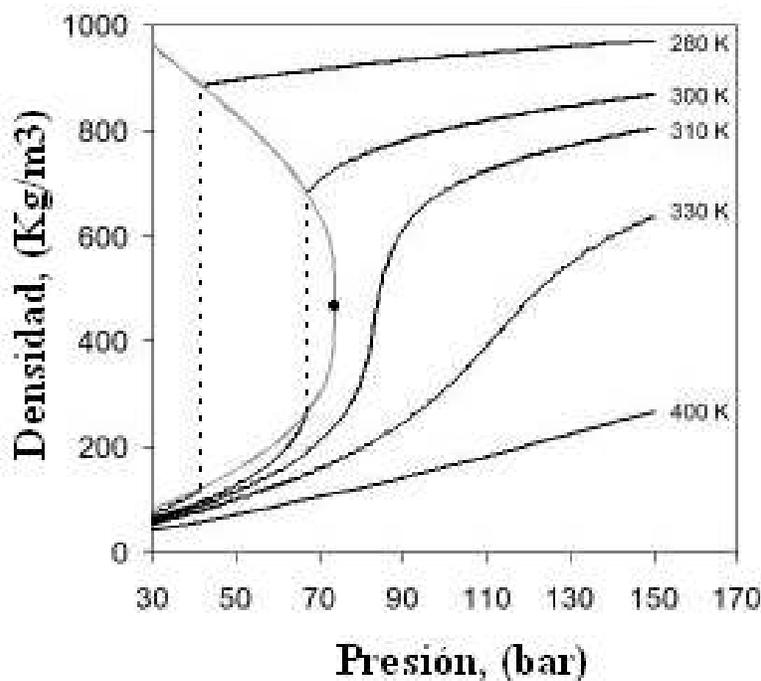


Figura 2.3. Diagrama densidad - presión.

El aprovechamiento de las propiedades fisicoquímicas de los fluidos supercríticos ha motivado su uso como medio de extracción de sustancias químicas a partir de vegetales, remediación de suelos contaminados con hidrocarburos, procesamiento de polímeros o difusión de sustancias al interior de matrices poliméricas. Ha sido particularmente atractiva la síntesis de polímeros en dióxido de carbono a condiciones supercríticas [2]; cabe mencionar el agua supercrítica ha sido usada para la destrucción de explosivos, pesticidas y materiales halogenados, reduciéndolos a sus sustancias más simples como agua, CO₂ y haloácidos [1].

2.2 Propiedades fisicoquímicas del dióxido de carbono

El CO₂ es un gas a condiciones ambientales, bajo otras condiciones de PVT puede presentar el estado sólido, líquido y fluido en condiciones supercríticas, (figura 2.2); es incoloro, inodoro, no es inflamable. Presenta la cualidad de ser un ácido de Lewis. No es polar debido a que es una molécula lineal simétrica, por lo que sus dos momentos de enlace son iguales en magnitud, cuya suma vectorial es cero, figura 2.4.8



Figura 2.4. Estructura lineal del CO₂.

2.3 El CO₂ en estado supercrítico como disolvente ^[12, 37-40]

Las propiedades termodinámicas de una mezcla dependen de las fuerzas intermoleculares que operan entre las moléculas que la componen. En el caso de la solubilidad, las fuerzas intermoleculares de interacción entre soluto y disolvente son las responsables de que éste último sea o no adecuado para ese soluto. El tipo de interacción depende de la naturaleza de las moléculas involucradas, es decir si son polares, no polares o si son susceptibles a ser polarizadas. La densidad de energía cohesiva es el cociente de la energía necesaria para remover una molécula desde sus vecinos más cercanos y el volumen total de las moléculas movidas; la solubilidad consiste, precisamente, en remover una molécula de su estado actual a otro. Puede ocurrir que un polímero no sea soluble en un disolvente, debido a que la fuerza de interacción entre las cadenas poliméricas sea más intensa que la que se pueda dar entre éstas y las moléculas de disolvente. La temperatura y presión necesarias para disolver un polímero en CO₂ dependen de las fuerzas de interacción entre: disolvente - disolvente, disolvente - segmento de polímero, segmento de

polímero - segmento de polímero en la solución, y la diferencia de volumen libre entre polímero y CO₂. Con la finalidad de entender cómo influyen las fuerzas intermoleculares en el proceso de solubilidad a continuación hará una breve descripción de las principales formas de interacción.

Interacción dipolar: Se puede suponer de manera aproximada que una molécula es un dipolo eléctrico, con una determinada polarizabilidad eléctrica. Las moléculas poseen una energía potencial en virtud de su posición respecto de otra molécula. La contribución a la energía potencial por interacciones dipolo-dipolo, Γ_{d-d} , está dada por la ecuación 2.1, para un par de moléculas con dipolo permanente.

$$\Gamma_{d-d} = \frac{2}{3kT} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{4\pi\epsilon_0 r^6} \quad 2.1$$

En la ecuación 2.1 μ es el momento dipolar, k la constante de Boltzman, ϵ_0 la constante dieléctrica, T temperatura absoluta y r la separación que hay entre las moléculas. Lo interesante de esta ecuación es que cuando T tiende a infinito, el potencial tiende a cero; lo mismo ocurre con r por lo que la contribución por interacción intermolecular dipolo-dipolo es importante a baja temperatura.

Este tipo de interacción es poco importante para el CO₂ dado que es una molécula no polar. Sin embargo, en la mezcla polimérica de reacción puede haber moléculas polares, entre las cuales resulte importante este tipo de interacción. El intercambio energético podría estar dominado por este tipo de interacción..

Interacción dipolo inducido: Cuando se considera un sistema formado por una molécula polar y otra no polar, la primera induce un momento dipolar en la segunda; incluso si ambas moléculas son polares existirá un dipolo inducido

entre ellas. La contribución por interacciones por dipolo inducido está dada por la ecuación 2.2.

$$\Gamma_{d-di} = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad 2.2$$

En la ecuación 2.2 α es la polarizabilidad provocada en la molécula. Se debe observar que intensidad de Γ_{d-di} es muy sensible a r ; cuando r tiende al infinito el potencial tiende a cero, pero no a la temperatura ya que no figura en la ecuación.

Fuerzas de dispersión o de London: Aún cuando ninguna de las dos moléculas tenga un dipolo permanente existirá una fuerza atractiva entre ellas. Los electrones están en continuo movimiento dentro de la molécula. El momento dipolar se calcula considerando una distribución temporal de carga completamente simétrica, sin embargo, la distribución instantánea de carga no tiene por qué ser simétrica; una asimetría temporal provocará un momento dipolar instantáneo en la molécula y, a su vez, producirá un momento dipolar en una molécula adyacente. En forma aproximada el potencial de dispersión se calcula con la ecuación 2.3

$$\Gamma_{disp} \approx -\frac{3I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad 2.3$$

En la ecuación 2.3 I es la energía de ionización, α la polarizabilidad y las demás son parámetros constantes. Los subíndices 1 y 2 se refieren a las dos moléculas involucradas. Debe observarse que r está elevado a la sexta potencia con lo que las fuerzas de dispersión de London actúan a corto alcance.

Fuerzas de Van der Waals: Las fuerzas de Van der Waals, F_{vw} , no son una sola fuerza, sino que están formadas por la contribución de las tres formas de interacción antes descritas:

$$F_{vw} = \Gamma_{d-d} + \Gamma_{d-di} + \Gamma_{disp} \quad 2.4$$

Cada uno de los tres términos contribuye de forma diferente. Sin embargo, el término de Γ_{disp} es de largo alcance y podría contribuir de forma significativa, aunque todos son proporcionales a $1/r^6$ y, por lo tanto, son muy sensibles a la separación entre moléculas.

Interacción cuadrupolar: Algunas moléculas tienen momentos cuadrupolares (Q) debido a la concentración de carga eléctrica en cuatro puntos separados. El dióxido de carbono es una molécula lineal que presenta un momento cuadrupolar lineal, que es una de las formas de cuadrupolo más sencillas. Considerando dos moléculas, una molécula polar i y otra j con un cuadrupolo, la energía potencial entre estas dos moléculas estará dada por la ecuación 2.5.

$$\Gamma_{i-j} = -\frac{\mu_i^2 Q_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^8} \quad 2.5$$

Esta forma de interacción es de importancia si consideramos un sistema compuesto por CO_2 y un polímero que contenga grupos funcionales polares; Cuando T y r tienden a infinito Γ_{i-j} tiende a cero, puede notarse que la mayor contribución se da a baja temperatura. Γ_{i-j} es proporcional a $1/r^8$ lo que la hace muy sensible a r.

Dos moléculas cuadrupolares pueden interactuar entre sí; estas dos moléculas pueden ser de la misma naturaleza, como dos moléculas de CO_2 , o bien pueden ser diferentes, siempre que ambas presente un cuadrupolo. La energía potencial involucrada está dada por la ecuación 2.6.

$$\Gamma_{i-j} = -\frac{7Q_i^2 Q_j^2}{40(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^{10}} \quad 2.6$$

Es una interacción muy sensible a r , puesto que Γ_{i-j} es proporcional a $1/r^{10}$; cuanto la temperatura y r tienden a infinito Γ_{i-j} tiende a cero; de ahí que la mayor contribución a la energía potencial se logre a una temperatura no muy alta.

La naturaleza cuadrupolar del CO_2 trabaja en contra de su poder como disolvente, ya que la mayoría de los polímeros están formados por unidades repetidas no polares. Análogamente el aumento de temperatura disminuye su poder de solvencia debido a que este tipo de interacciones se favorece a bajas temperaturas.

Por otro lado, también se ha sugerido que los grupos funcionales (grupos carbonilo) en los polímeros tienen interacciones específicas con el CO_2 [39]. Se cree que las interacciones son del tipo ácido-base de Lewis, donde el átomo de carbono de la molécula de CO_2 actúa como un aceptor de electrones y el oxígeno del carbonilo en el polímero como un donador de electrones [40]; este aspecto podría contribuir a la solubilidad.

Se espera que los polímeros que contienen grupos funcionales con momentos dipolares grandes presenten baja solubilidad en CO_2 , ya que el intercambio de energía es dominado por las interacciones polímero-polímero más que por interacciones polímero- CO_2 .

2.3.1 Efecto de la densidad del CO_2 sobre su poder como disolvente

El CO_2 a condiciones supercríticas es altamente compresible, su densidad puede ajustarse aumentando o disminuyendo la presión, a temperatura constante (ver figura 2.3). A mayor densidad, el CO_2 tiene mayor capacidad de solvatación. Se

esperaría que un aumento de densidad contribuyera a una mayor solubilidad; sin embargo, el aumento indiscriminado de la densidad no es garantía de que un polímero se disuelva en CO₂; las propiedades fisicoquímicas de éste y del CO₂ deben conjugarse de tal modo que las interacciones moleculares entre el polímero y el CO₂ sean favorecidas. Se ha buscado disolver poliestireno en CO₂ llevándolo hasta 225°C y 3000 bares [12] y sólo se ha logrado plastificarlo, aunque colateralmente este fenómeno se ha aprovechado para difundir sustancias al interior de las partículas poliméricas.

2.3.2. Efecto sobre la solubilidad de la diferencia de volumen molecular entre el CO₂ y los polímeros

Además de las consideraciones energéticas acerca de la solubilidad, también las consideraciones entrópicas deben ser tomadas en cuenta para comprender el fenómeno de la solubilidad. La entropía de mezclado está relacionada con la diferencia de volumen libre entre el polímero y el CO₂. La disolución de una cadena polimérica, en un disolvente, consiste en que ésta es rodeada por moléculas del disolvente; en el caso del CO₂ podría decirse que debe condensar alrededor de las cadenas. A medida que la cantidad de disolvente aumenta también aumenta la movilidad de las cadenas, por lo que pueden adquirir muchas configuraciones espaciales; con este aumento de movilidad también aumenta la entropía. Por el contrario, si se restringe la movilidad de las cadenas la entropía disminuye debido a la carencia de un disolvente, con lo que se favorecen las interacciones de naturaleza entálpica, lo que lleva a la formación de más de una fase.

2.4 Polimerización en dispersión en CO₂ supercrítico

La polimerización en dispersión comprende tres etapas [39]. La polimerización en dispersión en un reactor por lotes empieza como una mezcla homogénea de monómero, disolvente (CO₂ en estado supercrítico en este caso), estabilizador

polimérico soluble, e iniciador [40]. Esta primera etapa es similar a una polimerización en solución. Esta etapa va desde el inicio hasta una conversión límite (X_c) en la que las cadenas de polímero alcanzan un peso molecular tal que se vuelven insolubles, entonces precipitan formando una segunda fase. En este punto el tensoactivo juega un papel decisivo, estabilizando las partículas recién formadas, evitando que éstas se aglomeren. Las partículas contienen polímero “vivo”, polímero “muerto”, monómero, iniciador y CO_2 . En los polímeros entrecruzados la solubilidad se ve afectada por la aparición del punto gelación. Puede suceder que la aparición de la fase dispersa ocurra casi al inicio de la reacción.

En la segunda etapa, la polimerización procede tanto en la fase continua como en la fase dispersa. Las partículas poliméricas crecen consumiendo el monómero que se difunde hacia su interior y por polímero que es adsorbido. La segunda etapa inicia con la aparición de la fase dispersa y termina cuando el monómero se agota en la fase continua, es decir cuando se alcanza una conversión de monómero X_f . El proceso puede representarse en un diagrama ternario, como el mostrado en la figura 2.5, donde se presenta cualitativamente el proceso de copolimerización de estireno-divinilbenceno, S-DVB, en CO_2 en condiciones supercríticas.

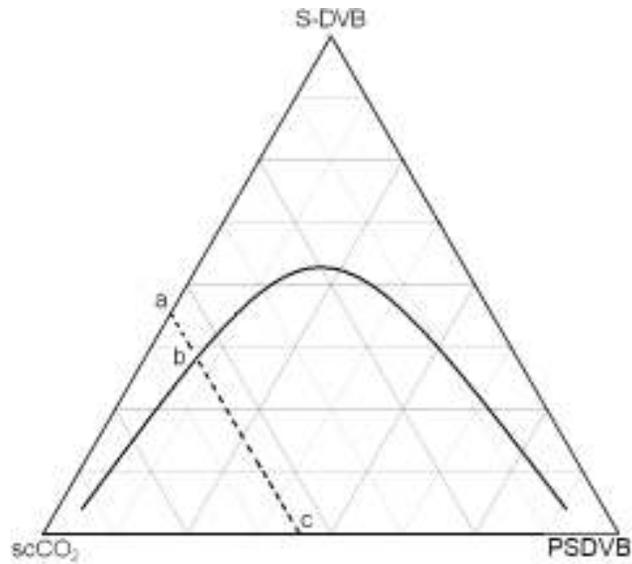


Figura 2.5. En el punto (a) empieza la polimerización desde una fase homogénea, a medida que las cadenas aumentan de tamaño alcanzan el punto (b) en donde se forma una fase dispersa con poli(estireno-co-divinilbenceno), PSDVB, luego la polimerización prosigue en ambas fases y termina al agotarse el monómero (c).

La figura 2.6 presenta esquemáticamente cómo se da la evolución de las partículas a lo largo de las tres etapas de la polimerización.

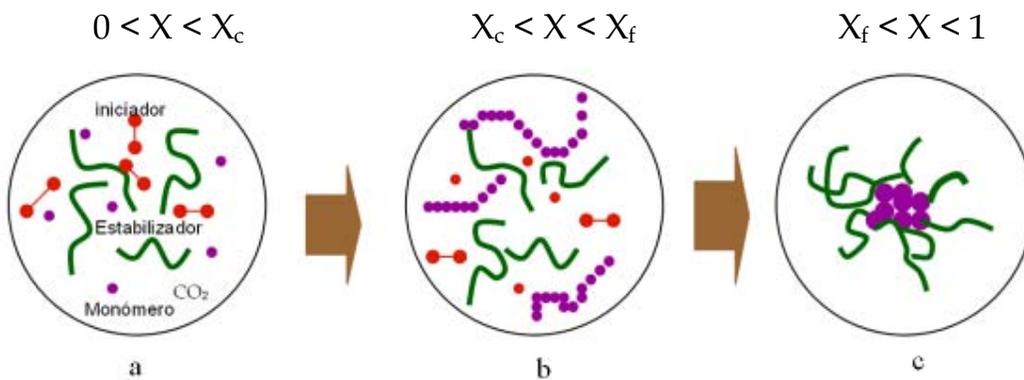


Figura 2.6. Etapas de la formación de las partículas, (a) fase homogénea, (b) crecimiento de cadena hasta un tamaño crítico, (c) estabilización de las partículas por la adsorción superficial de tensoactivo.

Finalmente, en la tercera etapa, la polimerización continúa en el interior de las partículas poliméricas y termina hasta que se agota el monómero que quedaba en su interior, cuando la conversión alcanza un valor $X \leq 1$. En las partículas crecientes de polímero se observa un aumento en la rapidez de reacción debido al efecto de autoaceleración (efecto gel o Trommsdorf). Cuando se alcanza el punto gelación se dice que el peso molecular de la red polimérica tiende a un valor "infinito", debido a que la red crece al incorporar cadenas lineales, disminuyendo el peso molecular de la parte soluble.

Se han elaborado modelos matemáticos para describir el proceso de polimerización en dispersión en CO₂ en condiciones supercríticas. La polimerización heterogénea de fluoruro de vinilideno fue investigada experimentalmente y los resultados fueron interpretados a través de un modelo cinético detallado [41]. La comparación entre los resultados experimentales y el modelo sugieren que hay dos sitios donde se lleva a cabo la reacción: la fase continua de scCO₂ y la fase dispersa. La presencia de dos sitios de reacción no es el resultado de la partición termodinámica entre dos fases sino más bien es un efecto cinético; parte de los radicales generados en la fase continua son impulsados a difundirse a la fase dispersa por el equilibrio termodinámico, algunos de estos radicales son terminados antes de difundirse a la fase dispersa. Así se da una explicación cuantitativa de la distribución bimodal del peso molecular que frecuentemente es medida en estos sistemas. También se han presentado modelos para describir la polimerización en dispersión por radicales libres de metacrilato de metilo en CO₂ supercrítico [42,43]. Un modelo para describir la polimerización de monómeros vinílicos y divinílicos en dióxido de carbono por medio de radicales libres [44]; el estireno y divinilbenceno fue utilizado como caso de estudio. Se estudió el efecto de parámetros cinéticos y físicos sobre la conversión de monómero, desarrollo de peso molecular, composición del copolímero, aparición del punto de gelación y la densidad de entrecruzamiento. Recientemente se ha publicado otro modelo matemático basado en un software comercial denominado PREDICI® [45]. El

modelo describe la polimerización radicalica controlada de monómeros vinílicos por el proceso RAFT (Reversible Addition Fragmentation Transfer). Se estudió la sensibilidad a la respuesta de la formulación y las variables de proceso. La simulación fue realizada utilizando parámetros físicos y cinéticos correspondientes a la polimerización de metacrilato de metilo en CO₂ supercrítico; el modelo describe adecuadamente el efecto de la relación iniciador/controlador, temperatura, presión y rapidez de transferencia de radicales libres de fase continua a fase dispersa.

2.5. Tensoactivos con actividad superficial en CO₂ supercrítico

Un sistema coloidal estable puede definirse como aquel en el que las partículas que lo integran permanecen dispersas por un largo tiempo, sin importar que sean sometidos a calentamiento, enfriamiento, adición de electrolitos o a esfuerzos cortantes. La inestabilidad de un sistema coloidal puede notarse por la aglomeración de las partículas que llegan a formar cúmulos. Esta aglomeración también puede deberse al tipo de iniciador o tensoactivo empleados; es decir si, el tensoactivo es superficial o injertado. Las partículas normalmente están formadas por un gran número de cadenas de polímero, las cuales pueden estar en estado amorfo o vítreo. Las propiedades superficiales de las partículas determinan el comportamiento macroscópico de una solución coloidal.

Un tensoactivo es una sustancia que contiene moléculas con actividad superficial, es decir que espontáneamente son adsorbidas y disminuyen la tensión interfacial del CO₂. Los tensoactivos empleados en dióxido de carbono supercrítico están formados por dos partes, una llamada CO₂-fílica y la otra CO₂-fóbica de modo que el tensoactivo se encuentra orientado en la interfase entre las partículas de polímero y la fase continua formada por el CO₂. Los dos principales grupos de polímeros solubles en CO₂ son polímeros fluorados y el polidimetilsiloxano, por lo que muchos tensoactivos están formados por copolímeros en los que la parte CO₂-fílica esta formada por uno de estos polímeros. Por ejemplo, en la figura 2.7 puede verse que en el poli(estireno-b-

dimetilsiloxano), el bloque de poliestireno es la parte CO₂ fóbica y el bloque de polidimetilsiloxano es la parte CO₂-fílica.

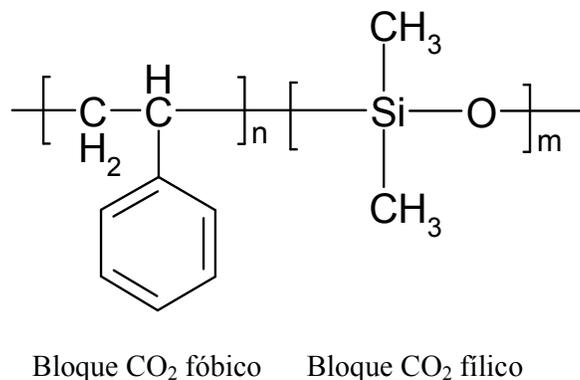


Figura 2.7. Parte CO₂ fóbica y CO₂ fílica del poli(estireno-b-dimetilsiloxano).

Debido al alto costo de los polímeros fluorados se ha propuesto otra opción más accesible. Observando las cualidades de la molécula de CO₂ se ha propuesto que la parte CO₂-fílica puede ser un copolímero proveniente de dos monómeros con grupos funcionales afines a éste [20].

Es necesario que uno de los monómeros le confiera alta flexibilidad, alto volumen libre, y una interacción soluto-soluto débil (es decir baja densidad cohesiva) que facilite su dispersión en CO₂. Un indicativo de la alta flexibilidad de un polímero es un valor bajo en su temperatura de transición vítrea, T_g, (por ejemplo la T_g del polidimetilsiloxano es de -127°C). El volumen libre está formado por todos los huecos localizados en una retícula tridimensional en la que se haya inmerso el polímero. Así, para que una cadena de polímero pueda moverse es necesaria la existencia de huecos o espacios vacíos adyacentes, y que además existan en un número suficiente para que la cadena encuentre acomodo. También se requiere del movimiento coordinado de las cadenas o segmentos de cadena más próximos. De esto se concluye que un tensoactivo con un alto volumen libre tenderá a dispersarse más fácilmente. Por supuesto que esta cualidad no es suficiente y que las fuerzas intermoleculares entre el

tensoactivo y el CO₂ deben ser favorables. Estos factores combinados promueven una entropía de mezclado favorable. El segundo monómero debe producir interacciones específicas entre el polímero y el CO₂ a través de bases de Lewis (como los grupos carbonilo), ya sea como grupos adyacentes o en la cadena principal. Los criterios para el diseño de un tensoactivo libre de fluor y silicio han sido resumidos en el esquema mostrado en la figura 2.8.

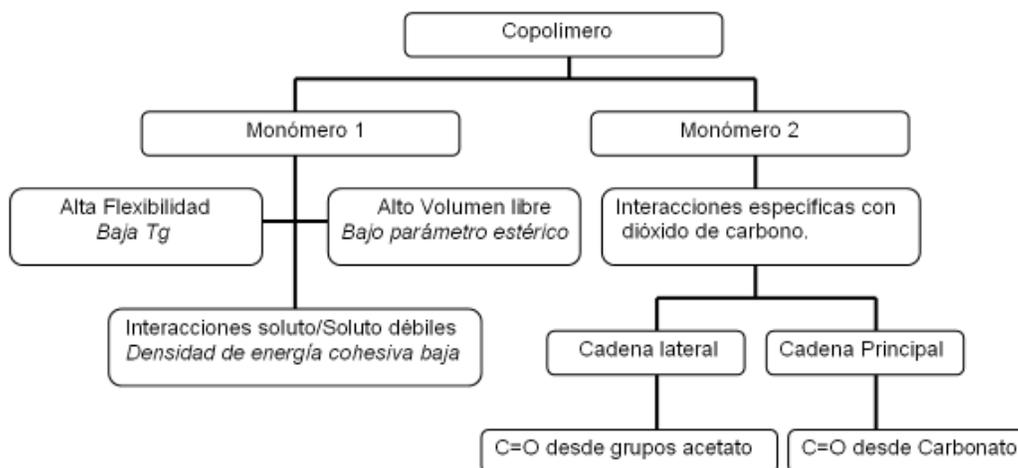


Figura 2.8. Criterios para el diseño de un tensoactivo libre de flúor y dimetilsiloxano [20].

En la polimerización en dispersión las partículas poliméricas recién formadas tienden a aglomerarse. Para impedir esto, el tensoactivo las recubre y las protege formando una barrera física alrededor de éstas. Entre mayor sea el espesor de la capa de tensoactivo mayor será la estabilidad de la dispersión. A este tipo de estabilización se le conoce como estabilización estérica. Generalmente es usada en medios no polares, donde no es posible la estabilización electrostática.

Se sabe que los tensoactivos fluorados tienen una gran actividad superficial en el CO₂ supercrítico. Un tensoactivo comercial es el Krytox 257 FSL, según la denominación de DuPont, cuya estructura es:

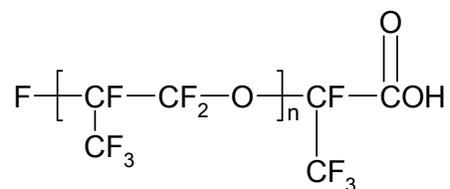


Figura 2.9. Estructura química del Krytox 257 FSL.

El peso molecular del krytox 257FSL es de 2500g/mol. Este tensoactivo será usado con fines de comparación del funcionamiento como tensoactivo del Poli(estireno-b-dimetilsiloxano).

2.6. Descomposición térmica del AIBN

La copolimerización en dispersión del estireno con divinilbenceno procede por medio de radicales libres. Para este fin se pueden emplear iniciadores de tipo peróxido o azocompuestos. Cada uno tiene una temperatura propia a la que empieza su descomposición térmica y que, generalmente, es la que determina la temperatura desde la cual se puede realizar la polimerización. Uno de los iniciadores comúnmente usados en la polimerización en dispersión en dióxido de carbono en condiciones supercríticas es el 2,2'-azobisisobutironitrilo o AIBN. La figura 2.10 presenta las rutas que sigue la descomposición térmica del AIBN [46].

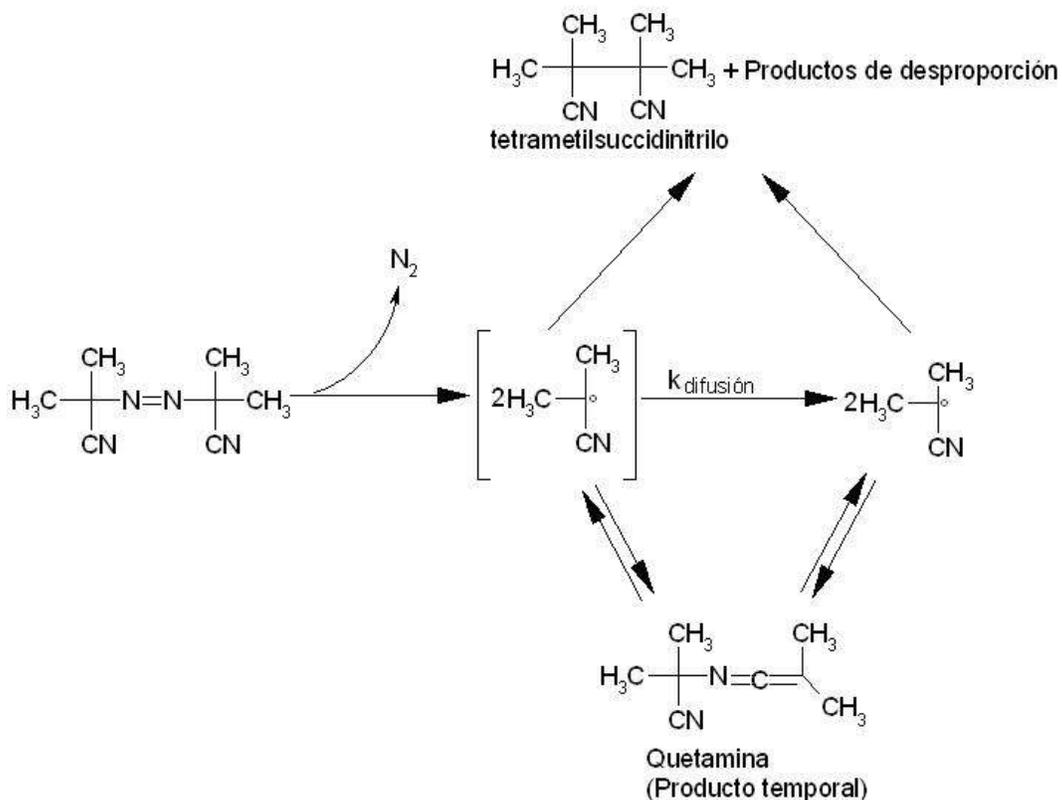


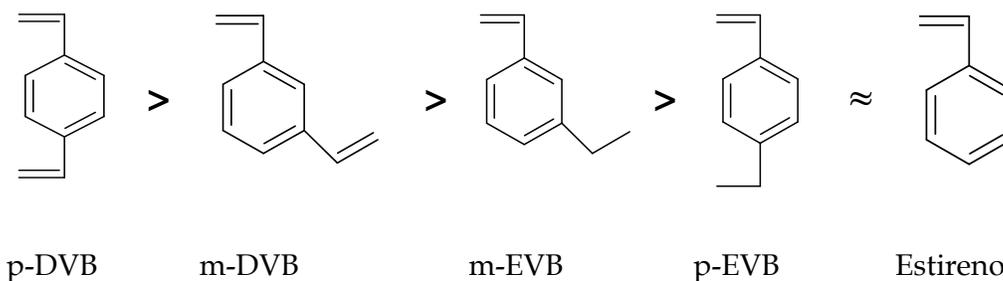
Figura 2.10. Mecanismo de descomposición térmica del AIBN [46].

Los radicales primarios formados durante la descomposición térmica del AIBN se forman en el seno del disolvente, por lo que se hayan rodeados de moléculas de éste. A este fenómeno se le conoce como “efecto caja”. Puede ocurrir que estos radicales formen aductos, o bien que logren difundirse a través de las paredes de la “caja” y salgan de ella. A la fracción de radicales que salió de la caja y que logró iniciar la polimerización se le conoce como la eficiencia de iniciación, f . A través de estudios de solvatocromía se ha encontrado que la eficiencia de descomposición en AIBN en CO_2 es de $0.83 (\pm 0.02)$ a $59.4 (\pm 0.1)^\circ\text{C}$ y $276 (\pm 0.5)$ bar. Este es un valor más alto que el encontrado en benceno que es de $0.53 (\pm 0.02)$ a la misma temperatura. Se cree que esta diferencia se debe a la baja viscosidad del CO_2 comparada con la del benceno a esas condiciones, ya que la viscosidad del CO_2 es un orden de magnitud menor que la del benceno. Se ha encontrado que la rapidez de descomposición del AIBN no varía

significativamente con la presión, obteniéndose siempre un valor más alto para el CO₂ que para el benceno [46].

2.7. Esquema Cinético de la copolimerización de estireno-divinilbenceno

La copolimerización de estireno con divinilbenceno a partir de una mezcla de monómeros involucra múltiples reacciones. Debido a que la fuente del divinilbenceno es un producto comercial compuesto de isómeros de p-divinilbenceno (p-DVB) y m-divinilbenceno (m-DVB), así como dos isómeros de p-etilvinilbenceno (p-EVB) y m-etilvinilbenceno (m-EVB). Las moléculas de monómero se irán incorporando a las cadenas de polímero de acuerdo con sus reactividades. Se sabe [47] que la secuencia en las reactividades tiene el siguiente orden de precedencia.



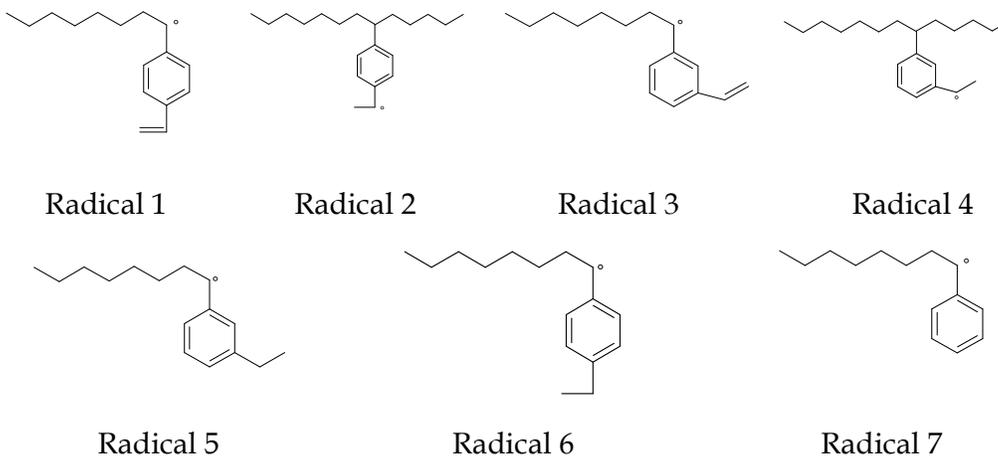
Tomando como base la reactividad del estireno, la secuencia de reactividades es [47]:

- p-DVB 7 veces más reactivo que el estireno
- m-DVB 4 veces más reactivo que el estireno
- m-EVB 1.4 veces más reactivo que el estireno
- p-EVB Aproximadamente igual de reactivo que el estireno

Un problema con las resinas de estireno-divinilbenceno es la irregularidad de la densidad de entrecruzamiento. Esto se debe a la gran diferencia de reactividades que hay entre los monómeros divinílicos y el estireno; ya que los

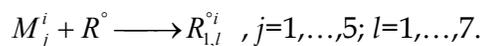
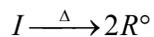
primeros en reaccionar son los monómeros p-DVB y m-DVB. Sin embargo, el entrecruzamiento involucra la reactividad del segundo doble enlace del DVB. Se ha encontrado una alta concentración de este enlace en el polímero producido al inicio de la polimerización. Es decir que el mayor entrecruzamiento se da al inicio de la reacción. Así se forman grandes nódulos de polímero entrecruzado los cuales posteriormente se dispersan hacia la matriz menos entrecruzada. Esta redispersión es promovida por la presencia de disolvente y monómero. La alta viscosidad dentro de estos nódulos conduce al punto de gelación, en este punto las reacciones de terminación se minimizan, debido a la alta viscosidad y que la rapidez total de polimerización aumenta. Como se mencionó anteriormente, la polimerización en dispersión empieza como una mezcla homogénea de disolvente, monómero, iniciador y tensoactivo. A medida que se forman y crecen las cadenas de polímero alcanzan un tamaño crítico en el que se vuelven insolubles, y forman una segunda fase, la fase dispersa.

A continuación se presenta un esquema cinético que describe el tipo de reacciones que se llevan a cabo en la copolimerización en dispersión, donde I indica el iniciador, R° es el radical primario, producido por la descomposición térmica del iniciador, M_j representa a los monómeros involucrados, j ($j = 1, \dots, 5$) denota a cada monómero, ya que en este caso son 5 monómeros. Dado que hay 2 fases involucradas cuando $i=1$ se refiere a la fase continua, y cuando $i=2$ a la fase dispersa, k es la cantidad de unidades monoméricas en la cadena, l el monómero donde se encuentra el sitio activo. En este caso la posición del sitio activo es importante, ya que cada tipo de radical tiene diferente reactividad. La diferencia en reactividad entre el estireno y los monómeros divinílicos es importante para la composición del copolímero. Aunque los isómeros divinílicos difieren poco en su estructura tienen diferente reactividad uno respecto a la otro. Para cuestiones de modelamiento puede proponerse un valor promedio ponderado de estos isómeros. El esquema siguiente indica los radicales posibles:

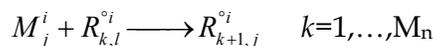


Las reacciones paso a paso que toman lugar son las siguientes [48]:

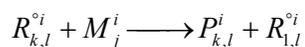
Iniciación



Propagación



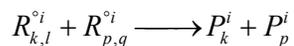
Transferencia a monómero



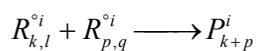
Transferencia de cadena a moléculas pequeñas, T.



Terminación por desproporción



Terminación por combinación



P son las cadenas de polímero inactivo o "muerto", como también es llamado.

2.8. Contenido de Sol y gel de un polímero entrecruzado

Cuando se alcanza cierto grado de conversión el peso molecular promedio, en peso, M_w , crece tanto que se dice que alcanza un valor "infinito". A este fenómeno se le conoce como punto de gelación. El perfil típico de la evolución del M_w conforme avanza la conversión se puede observar en la figura 2.11; el perfil de M_w (a) aumenta indefinidamente, en tanto que el perfil (b) indica la parte soluble del gel, el cual disminuye conforme avanza la conversión.

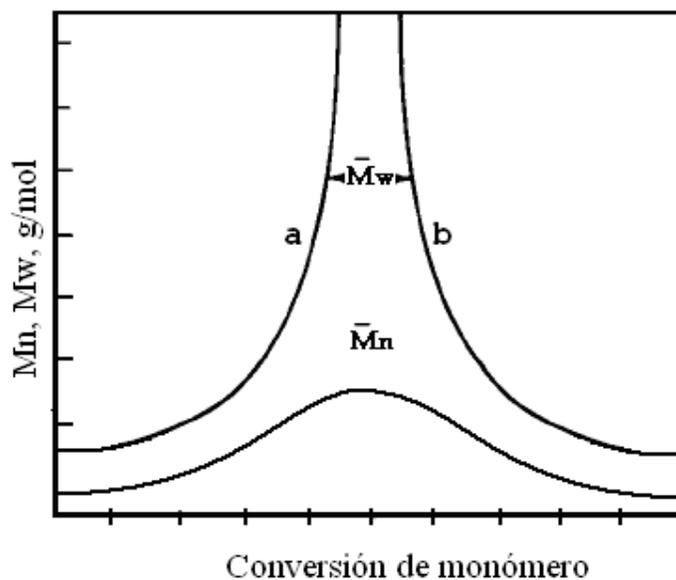


Figura 2.11. Perfil típico de peso molecular, M_w y M_n vs conversión, mostrando el punto de gelación. (a) aumento de M_w hasta infinito, (b) parte soluble del gel.

Dado que el copolímero de estireno con monómeros divinílicos está formado por una parte soluble (sol) en disolventes orgánicos y una parte insoluble (gel), cuando se cuantifican por extracción se obtiene un perfil como el mostrado en la figura 2.12. El perfil (a) corresponde a la parte soluble, la cual disminuye al ser consumida por el gel (b) que crece a costa de ésta.

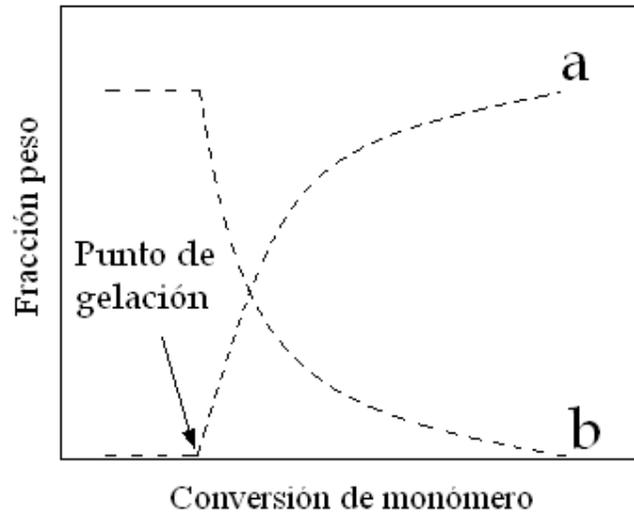


Figura 2.12. Perfiles de fracción peso de la parte gel (a) y la parte sol (b). En el punto de gelación se aprecia un cambio brusco en ambos perfiles.

Capítulo Tres

3.0 Metodología Experimental

Para desarrollar el presente trabajo se instaló un sistema para realizar reacciones químicas a alta presión. Las condiciones a las que se trabajó fueron de alrededor de 345 bares y 80°C. Paralelamente, se sintetizó un tensoactivo con actividad superficial en CO₂ supercrítico, Poli(estireno-b-dimetilsiloxano), por la vía de polimerización aniónica. Una vez que el sistema de reacción fue instalado y probado se iniciaron los estudios de copolimerización de estireno y divinilbenceno en CO₂. Los copolímeros producidos se caracterizaron por gravimetría, tamaño de partícula, fracción soluble y fracción no soluble. La fracción soluble fue caracterizada por cromatografía de permeación en gel, GPC.

3.1. Instalación del sistema de reacción química

Bomba de Compresión

Las condiciones supercríticas del CO₂ son 73.8 bares y 31.1°C, de modo que para manejar estas condiciones se hace necesaria una bomba que pueda llevar el CO₂ a presiones superiores a 73.8 bares. Para este propósito se contó con una bomba Teledyne® ISCO 260D, la cual es una bomba dual como la mostrada en la figura 3.1. Este sistema consta de un controlador que puede manejar hasta 4 bombas. La presión máxima que alcanza es de 517 bares [49].



Figura 3.1. Bomba Teledyne ISCO 260D, empleada para comprimir CO₂ hasta un máximo de 517 bares de presión.

Baño de Calentamiento

El calentamiento mantuvo en un intervalo de 65-80°C y se realizó usando un recirculador con agua que a su vez, calentó un baño de agua en donde se sumergió la celda de reacción. La figura 3.2 presenta el sistema de calentamiento utilizado el cual contiene un serpentín que calienta el baño. Este baño fue asilado con papel aluminio y placas de poliestireno de una pulgada de grosor. En un principio se usó un baño de acrílico para observar el comportamiento de la celda (mostrado en la figura 3.29, posteriormente fue cambiado por una tina de acero inoxidable. A un costado se observan los tanques contenedores de CO₂.

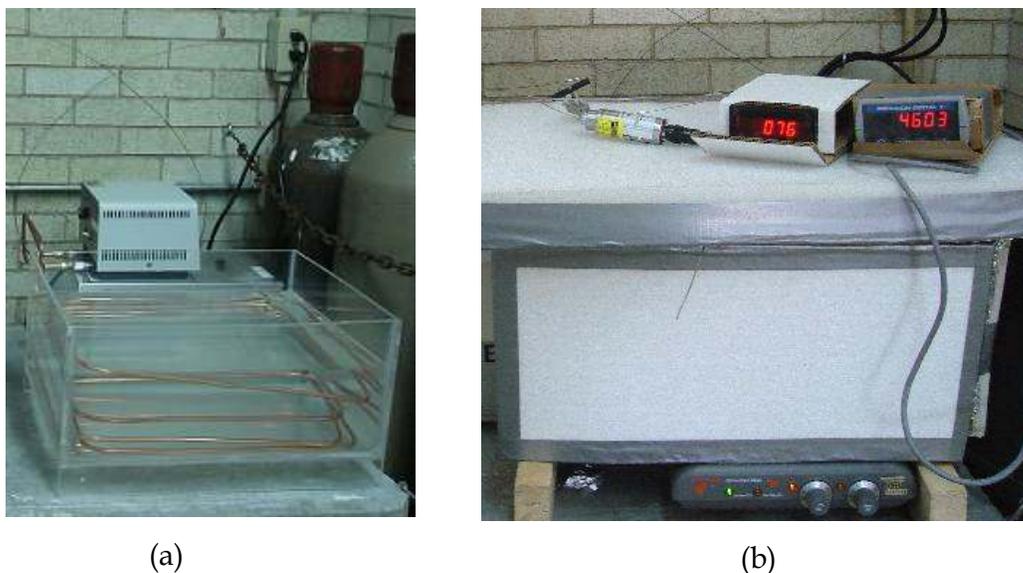


Figura 3.2. Sistema de calentamiento. (a) Baño con serpentín de calentamiento, (en la parte de atrás se observa el recirculador), (b) baño aislado y con los instrumentos funcionando.

Celda de reacción

Las reacciones fueron realizadas utilizando una celda de 38 mL de capacidad, construida en acero inoxidable 316. En la figura 3.3 se muestra la celda en posiciones lateral y frontal, respectivamente. La alimentación se realizó utilizando conexiones de tubo de acero inoxidable de 1/16 de pulgada y válvulas para alta presión (High Pressure®). La celda cuenta con dos ventanas laterales y una frontal en las que se adapta un cristal de zafiro para observar su interior.



Figura 3.3. Vista lateral y frontal de la celda de reacción.

Es interesante observar los fenómenos que ocurren en el seno de la reacción. No obstante en el caso de reacciones químicas en fluidos supercríticos se requiere de un dispositivo adecuado. Una manera de lograrlo es a través de una ventana segura, esto es posible utilizando un cristal de zafiro grado óptico como el mostrado en la figura 3.4. El cristal de zafiro (Crystal Systems®) ofrece las condiciones de seguridad y transparencia necesarios. Este el zafiro puro es transparente desde el ultravioleta (142nm), a través del visible y el infrarrojo cercano (6.5 micras), y luego desde 50 micras hasta el espectro de las microondas. Es resistente al ataque químico a ambientes ácidos, estable a temperaturas de algunos cientos de grados por debajo de su temperatura de fusión (punto de fusión 2040°C), alta resistencia mecánica a cargas por choque y alta presión. Se usaron cristales de 1.000±0.005X0.375±0.002 pulgadas para la ventana frontal, en tanto que para las ventanas laterales se usaron cristales de 0.595±0.005X0.187±0.002 pulgadas. La figura 3.4 presenta la imagen de una ventana similar a la usada.



Figura 3.4. Cristal de zafiro usado para ventana en la celda de reacción [i].

3.2. Síntesis de Poli(estireno-b-dimetilsiloxano)

El estireno (Sigma Aldrich 99% SA972-4L), fue lavado con una solución de NaOH al 5% en peso, posteriormente se dejó secando toda la noche con sulfato de magnesio, en seguida fue filtrado y destilado a vacío a una temperatura de 22°C. El hexametilciclotrisiloxano (Sigma Aldrich, 98%) fue destilado a 135°C a presión atmosférica. Como iniciador se utilizó butil litio (Sigma Aldrich, 2.5 mmol/ml) y se usó como se recibió. La reacción se llevó a cabo en ciclohexano,

el cual fue secado refluendolo con sodio y benzofenona como indicador de sequedad, hasta la adquisición de un color azul, entonces fue destilado.

La síntesis del poli(estireno-b-dimetilsiloxano) se realizó tomando como guía la literatura existente al respecto [50 - 53]. En un matraz de tres bocas se adaptó un condensador, un termómetro, un Septum, una manta de calentamiento y un plato con agitación magnética. El sistema fue purgado con nitrógeno y luego fue cerrado para mantener esta atmósfera inerte a lo largo de toda la reacción. Se agregó el ciclohexano y se calentó a 65°C, enseguida se inyectó el estireno y luego de esperar a que la temperatura se estabilizara, se adicionó el iniciador (Butil litio). Pasados unos minutos la mezcla de reacción adquirió un color rojo ladrillo, indicando que ésta había comenzado. Se dejó reaccionar por 4 horas y posteriormente se agregó el segundo monómero. El hexametilsiloxano disuelto en ciclohexano se adicionó al matraz de reacción a través de un tubing de acero inoxidable, después de unos minutos se perdió el color rojo ladrillo de la reacción, lo que indicó que ésta se había detenido. Para reiniciarla se agregó una cantidad de tetrahidrofurano y así dejó que transcurriera la reacción química por 4 horas.

Dado que el proceso de síntesis de copolímeros en bloque no es totalmente eficiente, el producto contiene una cantidad de homopolímero de estireno y algunas trazas de homopolímero de polidimetilsiloxano. El poliestireno libre fue precipitado agregando hexano en una proporción de 21 gramos de ciclohexano/1 gramo de hexano por cada gramo de copolímero. El poli(estireno-b-dimetilsiloxano) que quedó sobrenadante fue recuperado. Para determinar la cantidad de polidimetilsiloxano libre en el copolímero se diluyeron 1.2 gramos del copolímero en 25 mL de bromobenceno y se centrifugó a 2000 rpm. La cantidad de polidimetilsiloxano sobrenadante fue demasiado pequeña y no fue cuantificable.

El producto fue caracterizado por GPC dando un peso molecular (M_n) de 55,000 g/mol. Por resonancia magnética nuclear de hidrógeno se comprobó una relación de 1:9 de poliestireno a polidimetilsiloxano. Por calorimetría de barrido diferencial se confirmó que el producto estaba en bloques ya que se pudo observar la T_g del poliestireno, que es de alrededor de 100°C , y la del polidimetilciclotrisiloxano de -127°C . Su estructura química es similar a la mostrada en la figura 2.5. Con ésto el copolímero de poli(estireno-b-dimetilsiloxano) quedó listo para ser usado como tensoactivo en la copolimerización de estireno con divinilbenceno en CO_2 a condiciones supercríticas.

3.3. Copolimerización de estireno con divinilbenceno en CO_2 supercrítico

Como iniciador de radicales libres se usó 2,2'-Azo(bisisobutiro) nitrilo (AIBN, Akzo Novel Chemicals), el cual fue recristalizado dos veces en metanol. El estireno se purificó como se describió en la sección 3.2. El divinilbenceno (Sigma Aldrich 55 y 80%) se utilizó como se recibió. Se usaron dos presentaciones comerciales de divinilbenceno, una con 55% en peso de una mezcla de p-DVB y m-DVB, y otra con 80% de p-DVB y m-DVB. El divinilbenceno consiste de una mezcla de monómeros de m-divinilbenceno, p-divinilbenceno, m-etilvinilbenceno y p-etilvinilbenceno. Los tensoactivos usados fueron poli(estireno-b-dimetilsiloxano), PSDMS, y un tensoactivo comercial denominado Krytox 257FSL de DuPont, el cual se usó como se recibió. El CO_2 al 99.99% de pureza (Praxair), se usó sin ningún tratamiento posterior.

La figura 3.5 presenta un diagrama simplificado del sistema de reacción. El CO_2 se pasó por una bomba de jeringa Teledyne ISCO dual 260D en donde se comprime a la presión deseada. Sobre la línea se tiene un medidor de presión marca Precisión Digital modelo PD765 con una precisión de ± 0.7 bares. La reacción se realizó en una celda de acero inoxidable con capacidad de 38 cm^3 .

Donde a , b , c son las cantidades de cada monómero en la reacción, T y P son la temperatura y presión a la que se realizó la reacción, AIBN es el iniciador, y scCO_2 el medio de reacción.

La secuencia de actividades para realizar una corrida en CO_2 a alta presión es la siguiente:

1. Revisar cada una de las conexiones en busca de fugas o piezas dañadas. Cualquier conexión que se sospeche que esta dañada debe ser cambiada
2. Calentar el baño a la temperatura de reacción.
3. Llenar el pistón de la bomba ISCO 260D con CO_2 y comprimirlo a la presión de reacción.
4. Revisar que los instrumentos de medición de temperatura y presión trabajen adecuadamente (termopar y transductor con su indicador de presión).
5. Revisar cada uno de los sellos de la celda, así como las conexiones que puedan presentar fugas.
6. Cargar la celda con la cantidad de sustancias químicas (monómero, tensoactivo, iniciador y barra magnética de agitación) según la composición de la reacción en curso.
7. Cerrar la celda y ponerla en un plato de agitación para homogenizar la mezcla de reacción.
8. Conectar la celda al sistema de alimentación de CO_2 y presurizar hasta alrededor de 40 bares (600 psi), y revisar que no haya fugas. Colocarle el termopar.
9. Poner la celda dentro del baño de calentamiento, teniendo cuidado de no dañar las conexiones.
10. Poner a trabajar la agitación magnética y esperar a que se alcance la temperatura de reacción.
11. Cuando se haya alcanzado la temperatura de reacción se alimenta más CO_2 hasta una presión menor a la presión de reacción y se espera a que el sistema alcance el equilibrio. La alimentación de CO_2 provoca un

descenso de temperatura y el calentamiento lleva a un aumento de presión.

12. Cuando el sistema se haya equilibrado con respecto a la temperatura y presión se ajusta la presión hasta la presión de reacción, alimentando más CO₂.
13. Dejar que transcurra el tiempo de reacción.

Para recuperar el producto de reacción debía procederse con cuidado, ya que la celda se encontraba llena de polímero sólido caliente a alta presión. En ocasiones se formaba un monolito de polímero con CO₂ atrapado en su interior, por lo que era importante tener cuidado en su manipulación. Para recuperar la muestra se procedió como sigue:

1. Preparar un baño de agua y hielo o un baño de agua a alrededor de 4°C.
2. Cerrar las válvulas de alimentación de la celda.
3. Sacar la celda del baño de calentamiento y sumergirla en el baño de enfriamiento.
4. Esperar a que la presión descienda, por lo general desciende a alrededor de 35 bares (500psi) y la temperatura desciende por debajo de los 10°C.
5. Colocar un filtro en la línea de venteo y abrir la válvula para liberar el CO₂ lentamente. Se usó un portafiltro millipore, figura 3.6, para filtros de 25mm de diámetro, el cual puede ser colocado en la línea de proceso. Dicho portafiltros puede trabajar de 20 a 700 bares. Se usaron filtros de teflón con un poro de 0.45 micras.



Figura. 3.6 Portafiltros Millipore en línea, de acero inoxidable, para filtros de 25mm de diámetro.

6. Una vez liberada la presión se abre la celda con cuidado, ya que en ocasiones queda CO_2 atrapado en el polímero. Se recupera el producto, se lava con metanol, se puede agregar hidroquinona (al menos la misma cantidad molar que se usó de iniciador) en el metanol de lavado para detener la reacción.
7. Una vez recuperado el producto se deja secar a vacío y a alrededor de 45°C hasta alcanzar peso constante.

La figura 3.7 se presenta una secuencia del proceso de copolimerización. En la serie de imágenes puede verse que la solución se tornaba “lechosa” al entrar en contacto con el CO_2 , la celda puede llenarse de polímero cuando se alcanzan altas conversiones.



Celda con monómero y agitador magnético.

Inicia introducción de CO_2 .

Mezcla de reacción homogénea.



Celda llena con mezcla de reacción.

Celda en baño de agua-hielo para despresurizarla.

Celda abierta llena de polímero.

Figura 3.7 Cambios observados dentro de la celda en la copolimerización de estireno y divinilbenceno.

3.4. Determinación del contenido de sol y gel

La cantidad de sol y gel fue determinada por extracción con un aparato Soxhlet, usando tolueno (150 mL) como disolvente y alrededor de 0.35 gramos de muestra. Se puso en un cartucho de celulosa Whatman® y se dejó refluyendo por 72 horas, como se observa en la figura 3.8. Entonces el gel fue recuperado del cartucho y se dejó secar a peso contante. La parte extraída fue destilada y la parte soluble fue recuperada. Las cantidades de gel y sol fueron determinadas gravimetricamente.



Figura 3.8. Sistema de extracción de la parte soluble, formado por un aparato Soxhlet y sus condensadores.

3.5. Caracterización de las muestras de polímero

Las muestras de poli(estireno-co-divinilbenceno) fueron caracterizadas por gravimetría para determinar el grado de conversión de polímero, por microscopia electrónica de barrido (SEM), por tamaño y forma de partícula y

por cromatografía de permeación en gel (GPC), por pesos moleculares. En seguida se da una breve descripción de los equipos utilizados.

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

La parte soluble del copolímero de poli(estireno-co-divinilbenceno) que fue extraída con un aparato Soxhlet fue caracterizada por gravimetría para cuantificarla y por GPC para el peso molecular (M_n y M_w). El equipo utilizado fue un Cromatógrafo Alliance 2695 de Waters, acoplado con un banco de columnas y tres detectores. Los detectores fueron uno de arreglo de fotodiodos, PDA 2996 de ultravioleta de Waters, uno de índice de refracción RI-2414 de Waters, y uno de viscosimetría capilar de Viscotek 260D. Los resultados obtenidos con los equipos de Waters fueron procesados con el software Empower, y los obtenidos a través del equipo de Viscotek fueron procesados con el software OmniSEC. La figura 3.9 muestra el equipo de GPC utilizado.



Figura 3.9. Cromatógrafo Alliance 2695 de Waters, acoplado con un banco de cuatro columnas y tres detectores.

El banco de columnas esta formado por las columnas de la marca Shodex, tabla 3.1.

Tabla 3.1. Banco de columnas usadas en la determinación de M_n y M_w de la parte soluble [54].

Columna	Límite de exclusión, Da.
KF-801	1.5×10^3
KF-802	5×10^3
KF-803	7×10^4
KF-804	4×10^5
KF-806	2×10^7

La muestra de polímero fue preparada disolviendo una cantidad dada de polímero, dependiendo de su peso molecular, en 4mL de tetrahidrofurano (THF). La tabla 3.2 indica cuanto polímero debe ser usado.

Tabla 3.2 Concentración óptima de las muestras para la determinación de peso molecular en GPC [54].

Peso molecular, Da	Concentración óptima, %
<5,000	≤ 1.0
5,000 - 25,000	≤ 0.5
25,000 - 200,000	≤ 0.25
200,000 - 2,000,000	≤ 0.1
$\leq 2,000,000$	≤ 0.05

Las muestras disueltas fueron filtradas con un filtro de 0.45 micras, el flujo de la fase móvil del GPC durante la determinación fue de 1mL/min, e inyectando 50 microlitos de una solución filtrada.

La curva de calibración fue construida con estándares de poliestireno (Polymer Standards USA Inc), la tabla 3.3 presenta los pesos moleculares de los estándares utilizados.

Tabla 3.3. Peso molecular, M_n , de los estándares de poliestireno empleados para construir la curva de calibración.

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

Tamaño de partícula

El tamaño promedio y la distribución de tamaños de partícula fueron determinados, cuando fue posible, con un equipo de dispersión de luz Malvern Mastersizer 2000, acoplado a un accesorio Hydro200MU. La figura 3.10 muestra la imagen del equipo Mastersizer2000 usado.



Figura 3.10. Analizador de tamaño de partículas Malvern Mastersizer 2000, acoplado a un accesorio Hydro2000Mu.

Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

La microscopía electrónica es una herramienta muy valiosa en la caracterización morfológica de materiales. Ha sido empleada para caracterizar materiales cerámicos, poliméricos y biológicos. Las imágenes que la microscopía ofrece permiten relacionar la microestructura de los materiales con sus propiedades físicas y químicas, así como con las condiciones del proceso que dieron origen al material bajo estudio. Los equipos modernos también permiten realizar análisis elemental de los materiales.

El microscopio electrónico de barrido funciona a través de un haz de electrones que son acelerados y que se hacen incidir sobre la muestra. El haz de electrones realiza un barrido sobre la muestra siguiendo líneas paralelas. La señal resultante, en forma de radiación electromagnética, es recuperada por un detector el cual la amplifica y la presenta en forma de imagen. La variación de la intensidad de la señal recibida varía con la topografía superficial de la muestra.

La interacción entre el haz de electrones y la muestra origina diferentes señales que pueden ser asociadas con diferentes propiedades de la muestra. Estas señales han sido asociadas con la composición superficial, morfología, cristalografía, campo magnético local, potencial eléctrico, entre otras propiedades. La interacción de los electrones con la materia puede clasificarse en dos clases:

- a) **Dispersión elástica:** En la dispersión elástica la trayectoria del haz de electrones incide sobre la muestra sin alterar la energía cinética del

electrón. La retrodispersión de electrones es provocada por este tipo de interacción.

- b) Dispersión inelástica: En la dispersión inelástica hay una transferencia de energía del haz de electrones a los átomos de la muestra. Esto provoca la generación de diferentes tipos de electrones secundarios: electrones Auger, rayos X, catodoluminiscencia, radiación electromagnética visible, ultravioleta e infrarrojo, oscilación de electrones en metales. La figura 3.11 muestra un esquema de los efectos de la interacción haz de electrones-materia.

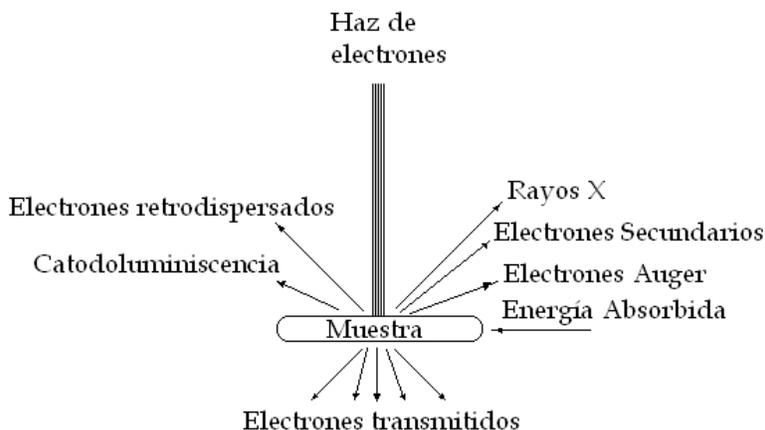


Figura.3.11. Efecto de la interacción haz de electrones-muestra.

Los electrones secundarios son los que emplean los sistemas de microscopía electrónica de barrido, SEM, en tanto que los electrones transmitidos se emplean en los sistemas de microscopía electrónica de transmisión, TEM. Los electrones secundarios, de baja energía que se encuentran muy próximos a la superficie de la muestra, proporcionan imágenes tridimensionales de la morfología de los materiales. La intensidad de los electrones retrodispersados depende del número atómico promedio de la muestra. Los átomos más pesados emiten mayor cantidad de electrones retrodispersados.

La microscopía SEM puede realizar análisis químico cualitativo y cuantitativo midiendo la intensidad de los rayos X. La interacción electrón-muestra genera rayos X con una longitud de onda característica de los elementos presentes en la muestra. La intensidad correspondiente a una longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento que generó esa onda. La imagen 3.12 presenta un esquema con las principales partes de un microscopio electrónico de barrido.

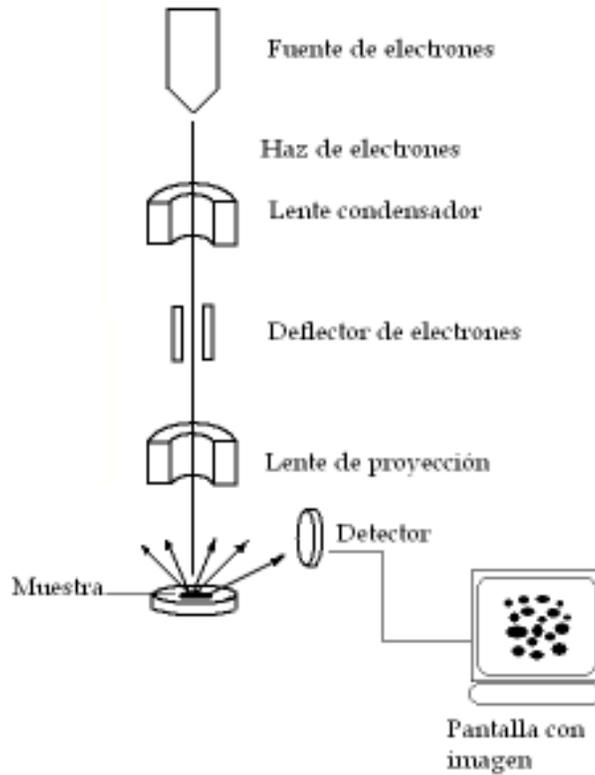


Figura 3.12. Partes principales de un microscopio electrónico de barrido.

Los estudios de microscopía electrónica de barrido fueron realizados con un microscopio Jeol Scanning Microscope Modelo 5900LV (perteneciente a la USAI de la FQ-UNAM), similar al mostrado en la figura 3.13. Las muestras fueron previamente recubiertas con oro para poderlas ver al microscopio.



Figura 3.13. Microscopio electrónico de barrido JSM5900LV.

Capítulo Cuatro

4.0 Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos como producto de este trabajo, y se hace la discusión de los mismos.

4.1. Estudio preliminar. Homopolimerización de estireno

A manera de entrenamiento se realizaron corridas en las que se polimerizó estireno en CO₂ supercrítico. La Tabla 4.1 presenta las condiciones de reacción. Se utilizó un tensoactivo de origen comercial de los denominados “Gemini” por tener dos cadenas colgantes. El tensoactivo utilizado fue Envirogen AD01 de Air Products, el cual se usó tal como se recibió. El envirogen AD01 es un alcano diol, donde R₁ y R₂ son ramificaciones de grupos alquílico hidrófobos.

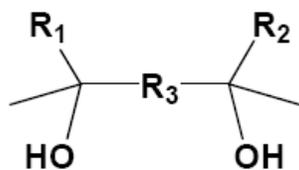


Figura 4.1. Estructura química del tensoactivo Envirogem AD01.

Tabla 4.1. Condiciones de reacción en la polimerización de estireno en CO₂ supercrítico.

	Peso de estireno	Iniciador % peso	Tensoactivo % peso	Temperatura °C	Presión, bar
Serie 1	4.5g	1.0	7	70	138
Serie 2	4.5	1.5	4.2	60	138

La figura 4.2 presenta los perfiles de conversión contra tiempo para las dos series. Las conversiones alcanzadas no sobrepasan del 20% en un lapso de 6 horas. Probablemente la presión de trabajo fue baja, pero principalmente es posible que se deba a la ineficiencia del tensoactivo. Se obtuvieron pesos moleculares, M_n, de

alrededor de 4000 g/mol. No se observó formación de una segunda fase. El comportamiento fue consistente con una polimerización en solución [55].

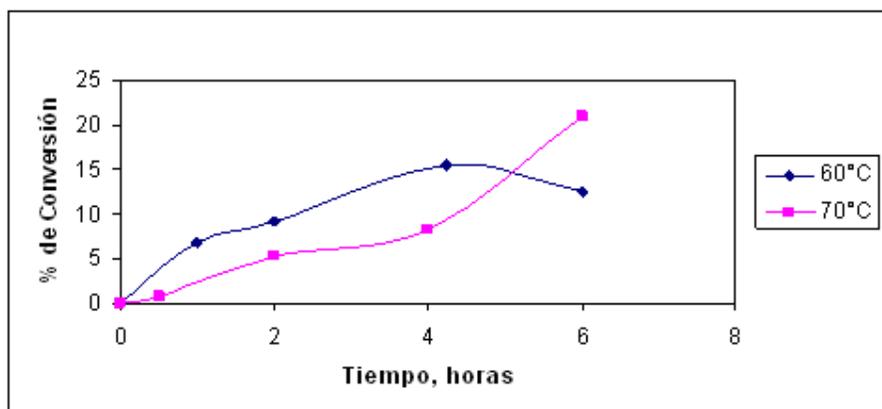


Figura 4.2-. Perfiles de conversión contra tiempo para la homopolimerización de estireno.

4.2. Efecto de la concentración de tensoactivo sobre la conversión

Con la finalidad de determinar la concentración a la que se obtiene la mayor conversión de monómero, se hizo un estudio en el cual se fue aumentando paulatinamente la concentración del tensoactivo, poli(estireno-b-dimetilsiloxano) ó Krytox 257FSL. La tabla 4.2 presenta un resumen de las condiciones de reacción en las corridas realizadas para este estudio. Los porcentajes en peso son respecto al estireno, que es el monómero que se encuentra presente en mayor cantidad. La concentración de los tensoactivos fue variado desde 1 al 9% en peso, respecto al peso del estireno. Se empleó una relación del 22% peso/volumen de monómero.

Tabla 4.2 Condiciones de reacción en las corridas para observar el efecto de la concentración de tensoactivo.

T	P	T	Estireno	DVB55	AIBN
°C	bar	horas	gramos	%peso	%peso
65	172	8	8	3	1

En la figura 4.3 se presentan dos curvas, una corresponde al PSDMS (diamantes), y otra al Krytox 257FSL (triángulos). La curva correspondiente al PSDMS presenta una conversión máxima del 75% de conversión y de ahí tiene un comportamiento casi constante. Esta curvatura en la que se alcanza la máxima conversión puede estar relacionada con la Concentración Máxima Crítica, CMC, del tensoactivo. Se procedió de esta manera debido a que no se cuenta con el valor de la CMC para el PSDMS en el dióxido de carbono en estado supercrítico. Por el contrario, la curva correspondiente al Krytox 257 FSL no presenta un punto de inflexión. Por el contrario se observa un comportamiento constante. La dispersión que se observa en los datos puede atribuirse al error experimental. Observando esta curva probablemente la CMC del Krytox se encuentra por debajo del 1%.

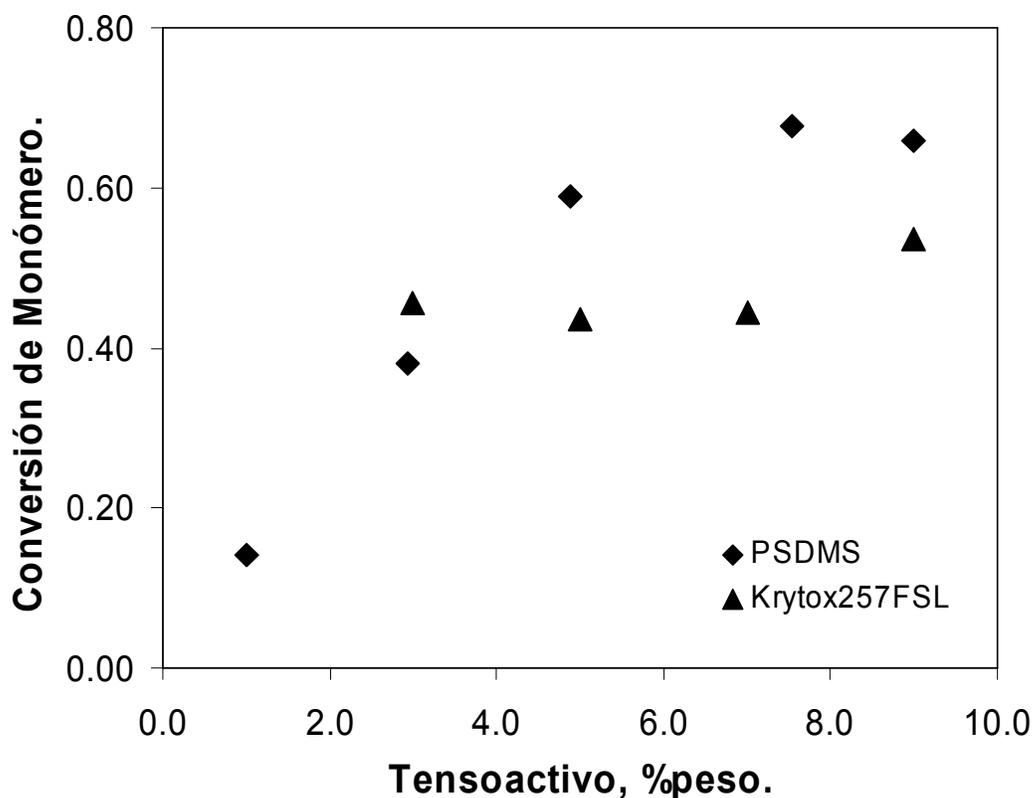


Figura 4.3. Efecto de la concentración de tensoactivo sobre la conversión de monómero; ♦ PSDMS, ▲ Krytox 257 FSL.

4.3. Efecto de a concentración del divinilbenceno sobre la conversión

Debido a lo novedoso del medio de reacción para este sistema es interesante saber cómo cambia la conversión de monómero cuando se varía la cantidad de entrecruzante; es decir de divinilbenceno (sólo se considera la mezcla de m-divinilbenceno con p-divinilbenceno). La fracción de divinilbenceno fue variada desde cero hasta 0.55 para el DVB55 y 0.8 para el DVB80. La relación fue del 22% peso/volumen entre el monómero y el CO₂.

Tabla 4.3 Composición de las corridas para evaluar el efecto del entrecruzante sobre la forma y conversión de monómero.

T	P	t	Estireno	Tensoactivo	AIBN	DVB
°C	bar	horas	gramo	%peso	%peso	%peso
65	172	8	8	3	1	variable

Las conversiones alcanzadas son mostradas en la figura 4.4, en la que se graficó la conversión de monómero contra la fracción peso de DVB en la mezcla inicial de reacción. Las corridas con DVB55 alcanzaron una mayor conversión de monómero que las de DVB80. Cuando el contenido de entrecruzante se incrementa la conversión también se incrementa, debido a la naturaleza más reactiva del divinilbenceno comparada con el estireno o el etilvinilbenceno. Cuando la fracción de DVB55 es mayor al 0.2 éste empieza a mostrar mayor conversión de monómero que el DVB80. Donde fue posible se calculó que la cantidad de divinilbenceno para ambas series de corridas (DVB55 y DVB80) fuera la misma. La mayor conversión de monómero en las corridas con DVB55 podría deberse a un mayor contenido de p-divinilbenceno en ésta presentación comercial de divinilbenceno. Cabe recordar que el p-divinilbenceno es el más reactivo de los monómeros involucrados. Dado que la diferencia observada no es muy grande también podría deberse a un error experimental sistemático.

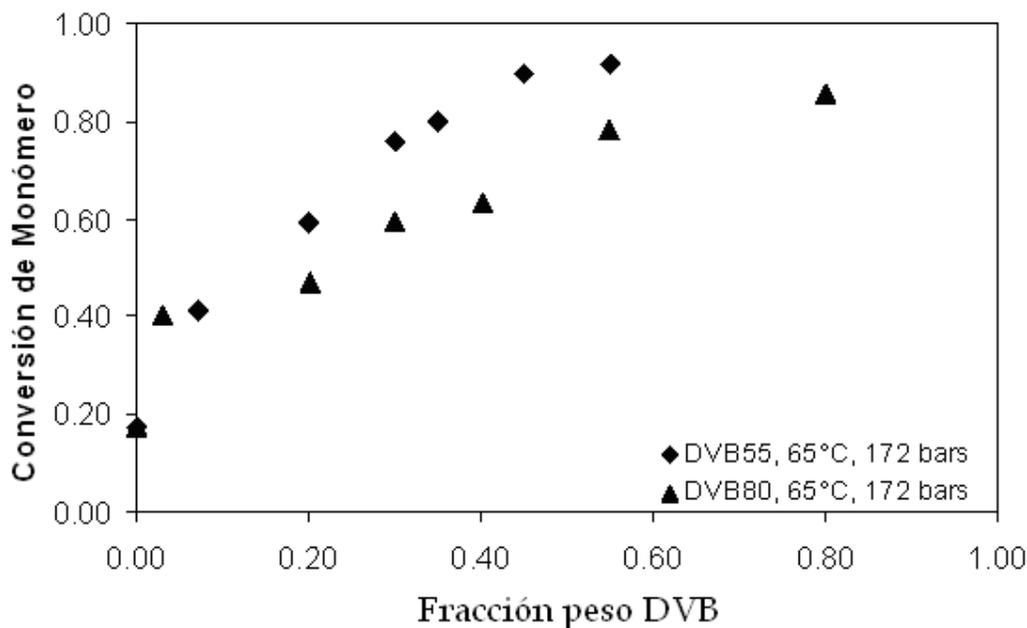


Figura. 4.4. Efecto del aumento de la concentración de divinilbenceno sobre la conversión de monómero; ♦ DVB55, ▲ DVB80.

Se obtuvieron partículas esféricas de alrededor de 2 micras de diámetro. La aglomeración entre las partículas es evidente a nivel microscópico, aunque el polímero recuperado del reactor tuvo una apariencia de polvo granulado fino. La figura 4.5 presenta una micrografía de las partículas obtenidas. Además se midió la distribución de tamaños de partícula cuyo resultado se muestra en un costado. Se obtuvo un intervalo de tamaños de partícula de entre 0.7 y 1.7 micras. De este estudio se encontró que a medida que aumenta la concentración de divinilbenceno también disminuyó el tamaño de la partícula pero también aumentó la aglomeración.

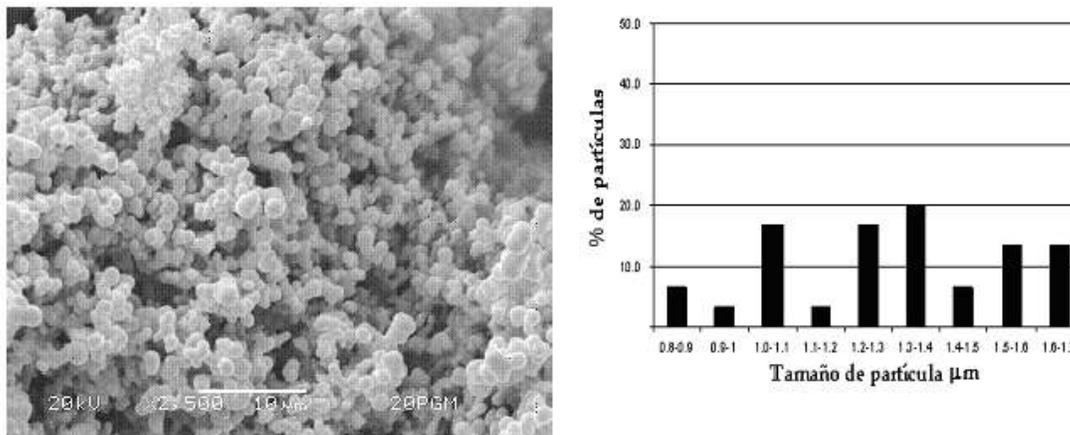


Figura 4.5. Partículas obtenidas cuando se agregó un 7% en peso de DVB55. Micrografía con 2500X.

4.4. Efecto de la relación monómero/Volumen de reacción

La eficiencia de mezclado es una variable muy importante en las reacciones de polimerización. A medida que la conversión de monómero avanza el mezclado se hace cada vez más difícil. La relación monómero/disolvente cambia a medida que el monómero disminuye y se convierte en polímero. Cuando el sistema de reacción no cuenta con un dispositivo de mezclado eficiente es importante encontrar una relación monómero/disolvente que permita mejorar el mezclado para obtener una mejor conversión. Con este propósito se hicieron corridas disminuyendo la cantidad de monómero y aumentando el contenido de CO₂. La tabla 4.4 resume las condiciones de reacción para las corridas realizadas para evaluar el efecto de esta variable. La cantidad de estireno fue desde 1.557, 2.533, 3.756 y 5.618 gramos. Los porcentajes de DVB55, tensoactivo y AIBN son respecto al estireno.

Tabla 4.4 Composición de las corridas para evaluar la relación monómero/volumen de reacción.

T	P	T	DVB55	Estireno	Tensoactivo	AIBN
°C	bar	horas	%peso	gramos	%peso	%peso
65	172	16	19	variable	5	1

De la figura 4.6 se observa que hay una relación lineal entre la conversión del monómero y la relación monómero/Volumen de reacción. Conforme aumenta la cantidad de CO₂ disminuye el grado de conversión de monómero, sucediendo lo contrario cuando se aumenta la cantidad de monómero.

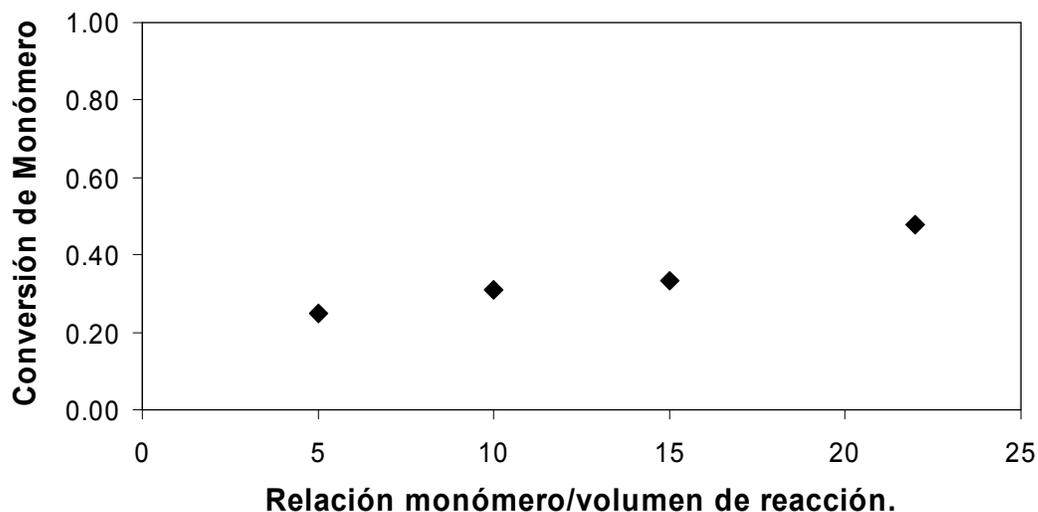
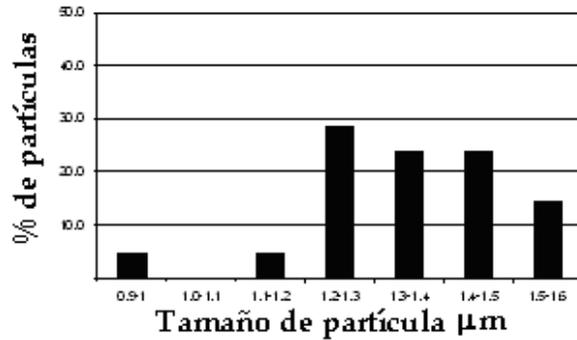
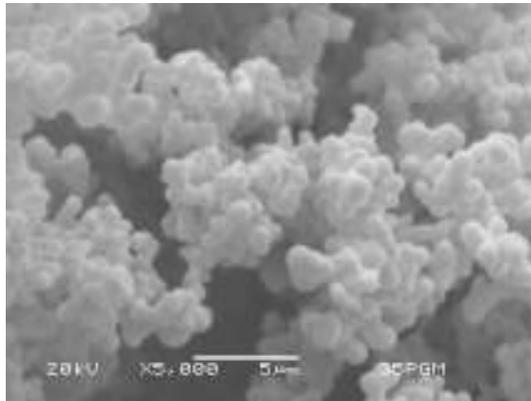


Figura 4.6. Relación monómero/volumen de reacción.

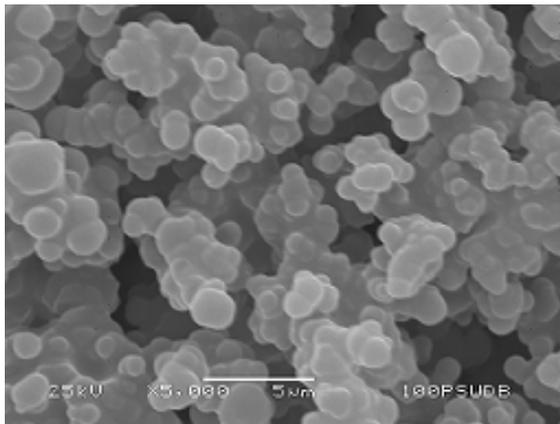
En las microscopias de la figura 4.7 se observa una irregularidad en la forma de las partículas, a medida que disminuye la cantidad de monómero, esto es, aunque se aprecia una mayor aglomeración puede distinguirse que hay partículas esféricas. De acuerdo con la composición de las mezclas de reacción, a medida que aumenta la cantidad de CO₂ disminuye cada uno de los otros componentes de la reacción; así, a pesar de que el tensoactivo está en la misma proporción con el monómero, su concentración respecto del volumen total va disminuyendo. Por ello, su efectividad como estabilizador estérico disminuye y, como consecuencia, la forma de las partículas es más irregular. Es interesante ver que hay una relación lineal entre la conversión de monómero y la relación monómero/volumen.

Sólo se determinó la distribución de tamaños de partícula para dos condiciones extremas, 5 y 22%p/v, encontrándose tamaños de partícula menores a 2 micras. Sin embargo, debido a la irregularidad de las partículas y a la aglomeración, no se consideró necesario hacer las determinaciones en el resto de las microscopias, (ver

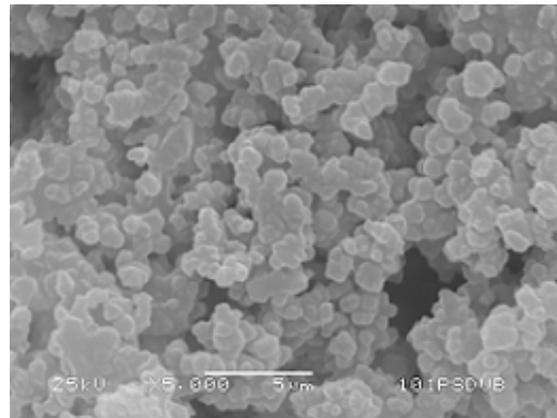
figura 4.7). Las microscopias por si mismas indican que hace falta una agitación más eficiente, dado que el tensoactivo presenta menor actividad superficial cuando se compara con uno de naturaleza fluorada, como el Krytox 257FSL.



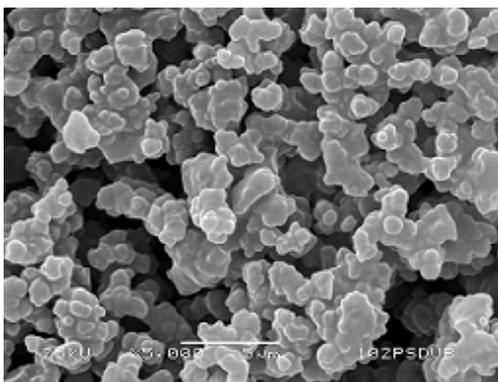
(a) 22%p/v



(b) 15 %p/v



(c) 10% p/v



(d) 5 p/v

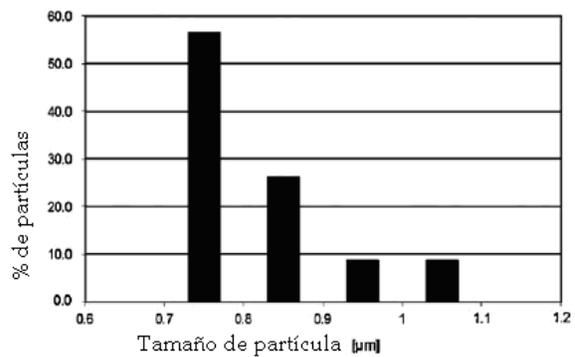


Figura 4.7. Evolución del tamaño y forma de la partículas: Efecto de la relación monómero/volumen de reacción.

4.5. Estudio cinético de la síntesis de P(S-co-DVB)

Con la finalidad de conocer cómo influye la presencia del CO₂ en la rapidez de polimerización de estireno/divinilbenceno se realizaron algunos estudios cinéticos. La tabla 4.5 establece las condiciones a las que se llevaron a cabo estas corridas. En cada corrida se emplearon 8.43 gramos de monómero, de los cuales el 19% fueron monómeros divinílicos (meta y para divinilbenceno), los cuales vienen en una mezcla con monómeros de etilvinilbenceno (meta y para-etilvinilbenceno), 15.54% en peso, y el resto fue estireno. Como estabilizador se empleó principalmente PSDMS, excepto en el Caso 1, que se comparó con Krytox 257 FSL.

Tabla 4.5 Condiciones de temperatura, presión y composición de los estudios cinéticos.

Estudios Cinéticos	T	P	Estireno	m,p-DVB 55	Tensoactivo	AIBN
	°C	bar	gramos	% peso	% peso	% peso
Caso 1	65	172	5.52	19	5 (PSDMS)	1
Caso 2	65	172	5.52	19	5 (Krytox)	1
Caso 3	65	172	5.52	19	0.245 (Krytox)	1
Caso 4	70	242	5.52	19	5 (PSDMS)	1
Caso 5	80	310	5.52	19	5 (PSDMS)	1

4.5.1 Estudio cinético a 65°C y 172 bares (Casos 1-3)

En el primer estudio cinético se exploraron condiciones moderadas de temperatura y presión, (65°C y 172 bares). También se comparó la eficiencia de dos tensoactivos de diferente naturaleza química (PSDMS y Krytox 257 FSL), obteniéndose resultados muy favorables con el Krytox. El Krytox fue probado a dos niveles de concentración, 0.245 y 5% en peso, respecto al peso del monómero. La figura 4.8 presenta las curvas de conversión de monómero contra tiempo. La conversión de monómero a las 8 horas de reacción cuando se emplea PSDMS es de 0.50, en tanto que para el krytox 257 FSL es de 0.97 para los dos niveles de

concentración, lo cual refleja la gran capacidad de los tensoactivos fluorados para abatir la tensión interfacial en un medio como el CO₂ supercrítico. Cuando se usó PSDMS como tensoactivo se alcanzó una conversión máxima de alrededor de 82%.

La curva de conversión de monómero contra tiempo cuando se usó PSDMS presenta un crecimiento monótono a medida que pasa el tiempo. Por el contrario, cuando se usa Krytox la conversión presenta una velocidad muy alta desde el principio. De los dos niveles de concentración estudiados en el caso del Krytox, se observa que los dos perfiles se enciman, lo cual indica que estas concentraciones están por arriba de su concentración máxima crítica (CMC).

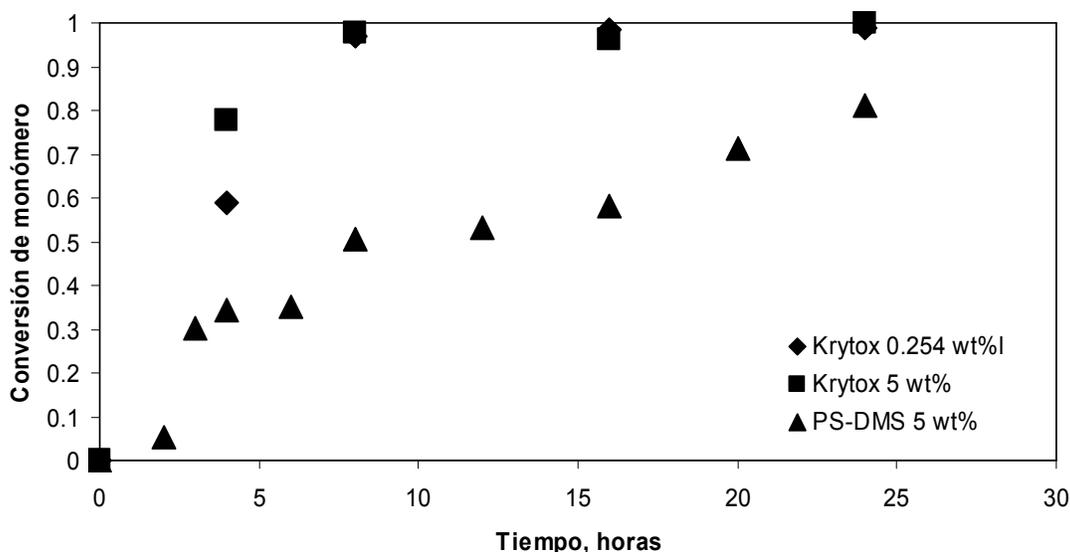


Figura 4.8. Estudio cinético de la copolimerización de estireno con divinilbenceno a 65°C y 172 bares. Tensoactivos ♦ 0.254 % Krytox 257 FSL, ■ 5% Krytox 257 FSL, ▲ 5 % PSDMS.

La figura 4.9 presenta la evolución en el crecimiento de las partículas. A pesar de la evidente aglomeración se aprecia claramente la individualidad de las partículas. El material recuperado siempre presentó un aspecto polvoso, pero a nivel microscópico se evidencia la aglomeración.

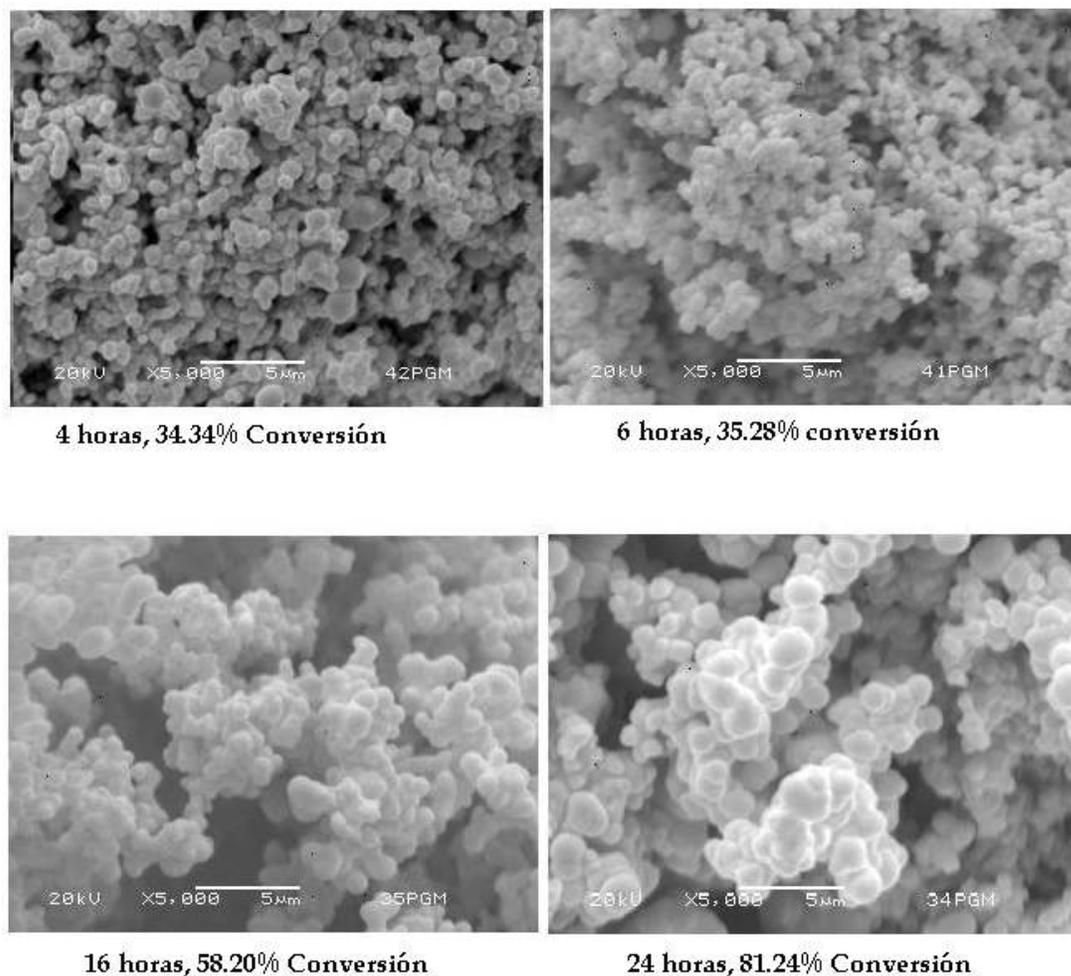
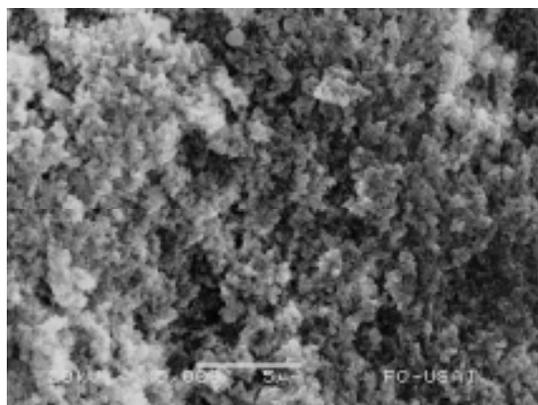


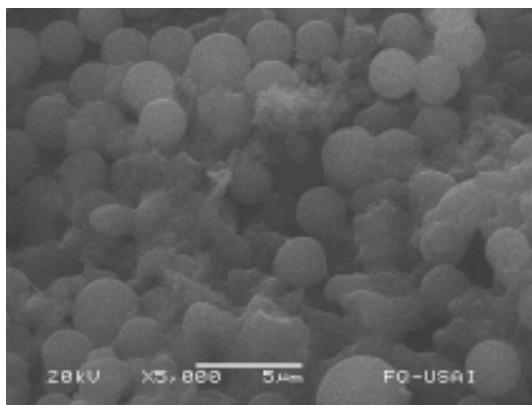
Figura 4.9. Crecimiento de las partículas. Corridas realizadas a 65°C, 172 bares, 5% de PSDMS como tensoactivo.

Cuando el tensoactivo fue Krytox 257FSL, la formación de partículas fue mucho más definida, como se observa en la figura 4.10. En este caso las partículas son de mayor tamaño, pero mucho más definidas.

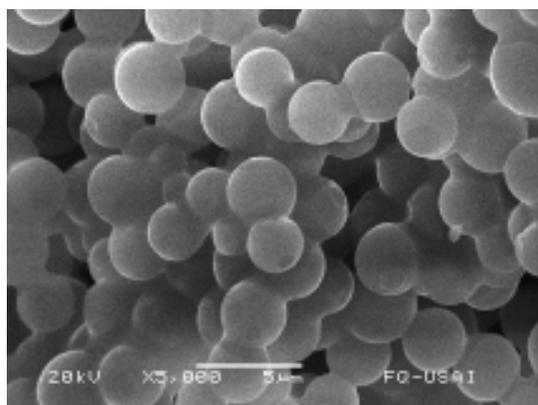
Comparando las imágenes de las figuras 4.9 y 4.10 puede verse que el tensoactivo krytox 257FSL es más efectivo como estabilizador estérico que el poli(estireno-b-dimetilsiloxano) empleado en este estudio, el cual tiene un M_n de 55,000g/mol y una relación de bloques de 1:9 de poliestireno a polidimetilsiloxano.



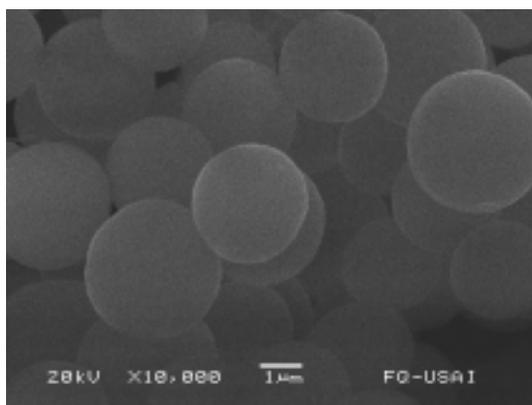
4 horas, 77% conversión



8 horas, 96% Conversión



16 horas, 97% Conversión



24 horas, 99% Conversión

Figura 4.10. Evolución del crecimiento de las partículas en la copolimerización de estireno/divinilbenceno cuando se usó 0.245% peso de Krytox 257FSL como estabilizador.

Debido a que el producto recuperado del reactor tiene un aspecto “polvoso”, se pensó que se trataba de partículas individuales. Sin embargo, de las microscopias se comprobó que se trata de aglomerados formados por partículas de menor tamaño. La figura 4.11 presenta la distribución de tamaños de partícula de la corrida a 24 horas de reacción mostrada en la figura 4.9, determinada con un analizador de tamaño de partícula Malvern Mastersizer 2000 equipado con un accesorio de dispersión Hydro2000MU. Se encontró un tamaño promedio de partícula de (d_{50}) de 173.6 micras, en tanto que de la micrografía se observa que las partículas individuales tienen un diámetro menor a 2 micras. Debido a la

hidrofobicidad del poli(estireno-co-divinilbenceno), se agregó 0.02% en peso de Krytox al agua para dispersar la muestra y hacer la medición.

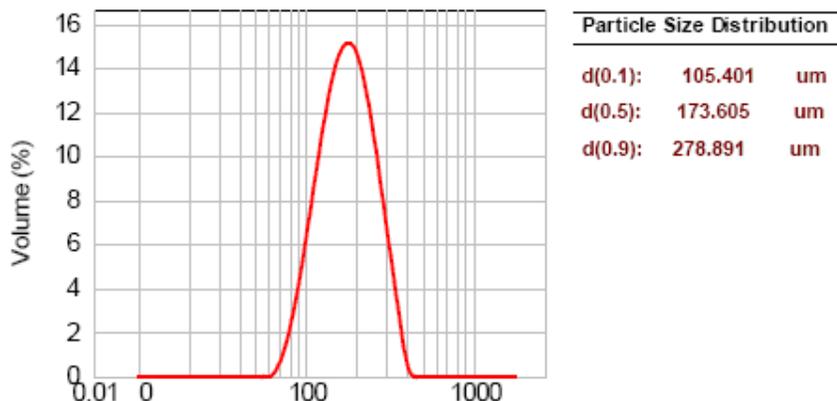


Figura 4.11. Distribución de tamaño de partículas para la corrida a 24 horas mostrada en la figura 4.8. (a) Gráfica de barras obtenida de la microscopía, (b) Medición hecha con un equipo Mastersizer 2000 de Malvern, equipado con un accesorio de dispersión Hydro2000MU de Malvern.

Comparando dos corridas (24 horas de reacción, figuras 4.9 y 4.10) a las mismas condiciones de temperatura, presión y composición, excepto en el tensoactivo utilizado, se obtienen las distribuciones de tamaños de partícula mostrados en la figura 4.12. El empleo de Krytox 257FSL permite la obtención de partículas mejor definidas, pero de mayor tamaño (3 a 3.5 micras en comparado con 1 a 2 micras cuando se usa PSDMS).

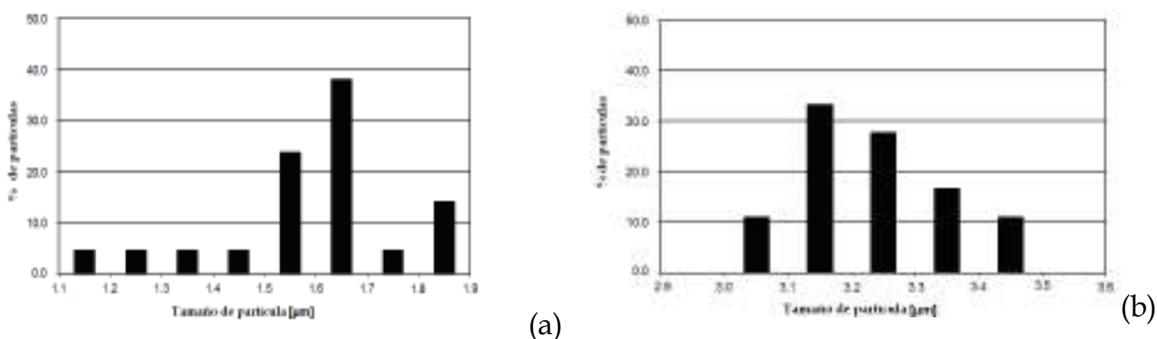


Figura 4.12. Comparación de la distribución de tamaños de partícula cuando se emplean dos tensoactivos diferentes. Ambas corridas fueron a 24 horas, 65°C y

172 bares en la copolimerización de estireno con divinilbenceno en scCO₂. (a) Con PSDMS, (b) con Krytox.

4.5.2 Estudio cinético a mayor presión y temperatura (Casos 4 y 5)

De la comparación anterior se encontró que los tensoactivos fluorados presentan una gran ventaja en la polimerización de estireno y divinilbenceno en CO₂ supercrítico cuando se les compara con un tensoactivo no iónico como el poli(estireno-b-dimetilsiloxano), ya que se alcanzan mayores conversiones en menor tiempo. Además, las partículas son más definidas y no presentan aglomeración. De esto resulta interesante explorar condiciones de temperatura y presión más altas, con la finalidad de ver si ésto conduce a un aumento en la rapidez de reacción, así como morfología (esfericidad) de las partículas.

Se hicieron corridas aumentando la presión y la temperatura (casos 4 y 5 de la tabla 4.5), y conservando la misma formulación. En los dos casos se empleo PSDMS como tensoactivo. La figura 4.13 presenta los resultados de este estudio.

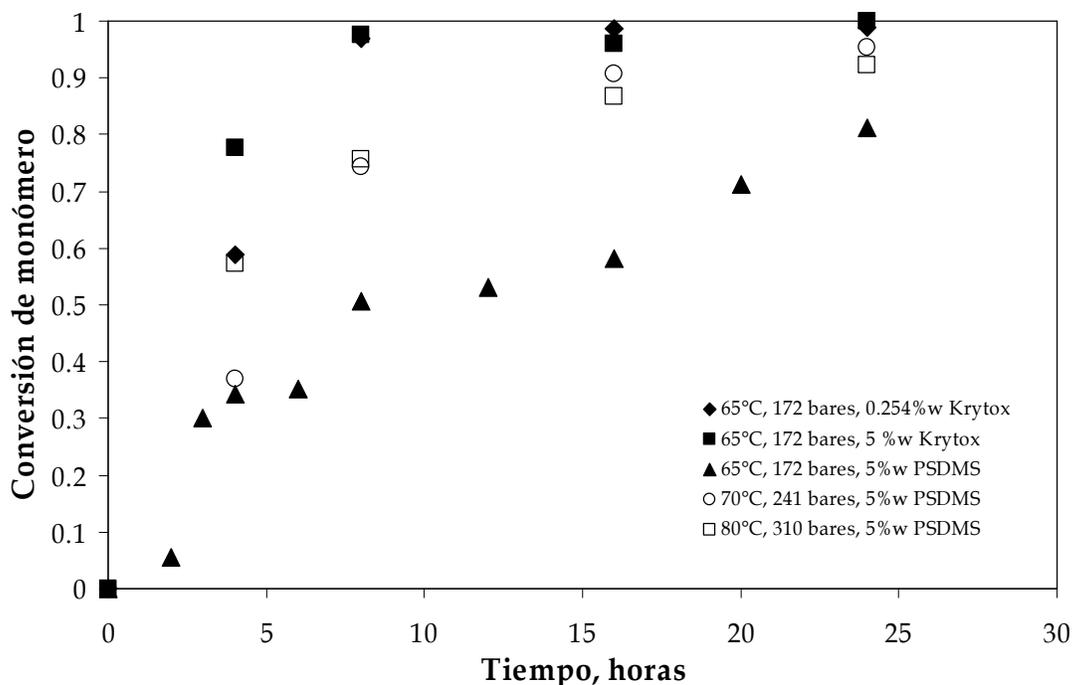


Figura 4.13. Conversión contra tiempo en la copolimerización de estireno con divinilbenceno. ◆65°C, 172 bares, 0.0254 % peso Krytox, ■65°C, 172 bares, 5% peso Krytox,

▲ 65°C, 172 bares, 5% peso PSDMS, ○ 70°C, 241 bares, 5% peso PSDMS, □ 80°C, 241 bares, 5% peso PSDMS.

Se obtuvo un aumento muy significativo en la rapidez de polimerización, así como en la conversión total al aumentar temperatura y presión. Sin embargo, las corridas realizadas empleando Krytox 257FSL quedan por arriba. Las dos series de datos se enciman, lo cual puede indicarnos que no es necesario trabajar a condiciones más extremas para alcanzar una mayor conversión. Aún así, el PSDMS muestra una conversión aceptable. Cabe recordar que el polímero probado tuvo una estructura en bloque con una relación de 1:9 de poliestireno a polidimetilsiloxano, con un M_n de 55000g/mol. Sería interesante probar otras relaciones de bloque para buscar un mejor desempeño del PSDMS como tensoactivo.

Las partículas obtenidas en los Casos 4 y 5 muestran una mayor irregularidad, probablemente porque la rapidez de polimerización fue mayor a la rapidez de estabilización de las partículas. La figura 4.14 presenta las microscopias correspondientes al Caso 4. La figura 4.15 presenta las micrografías correspondientes al caso 5 de los estudios cinéticos. Aun cuando en los dos casos es posible distinguir partículas esféricas, la aglomeración está presente.

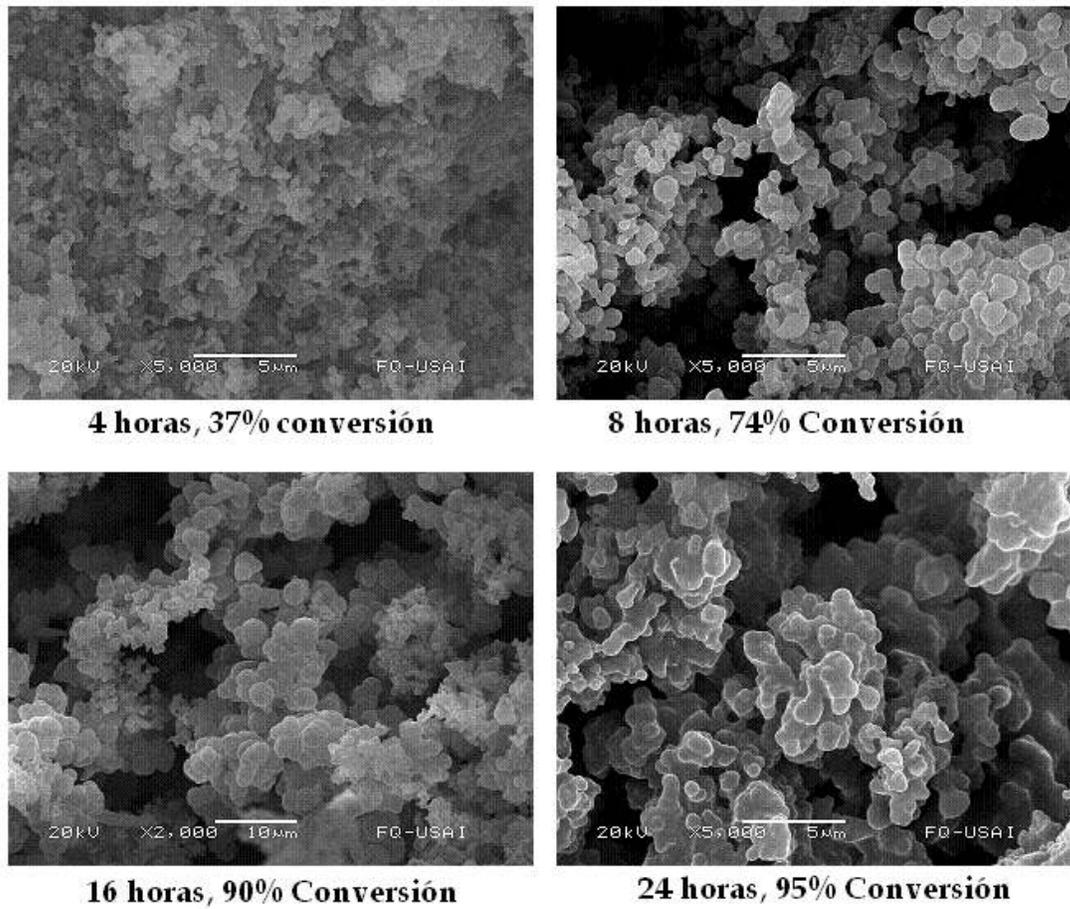


Figura 4.14. Evolución de la formación de partículas en la copolimerización de estireno con divinilbenceno a 70°C y 241 bares (Caso 4).

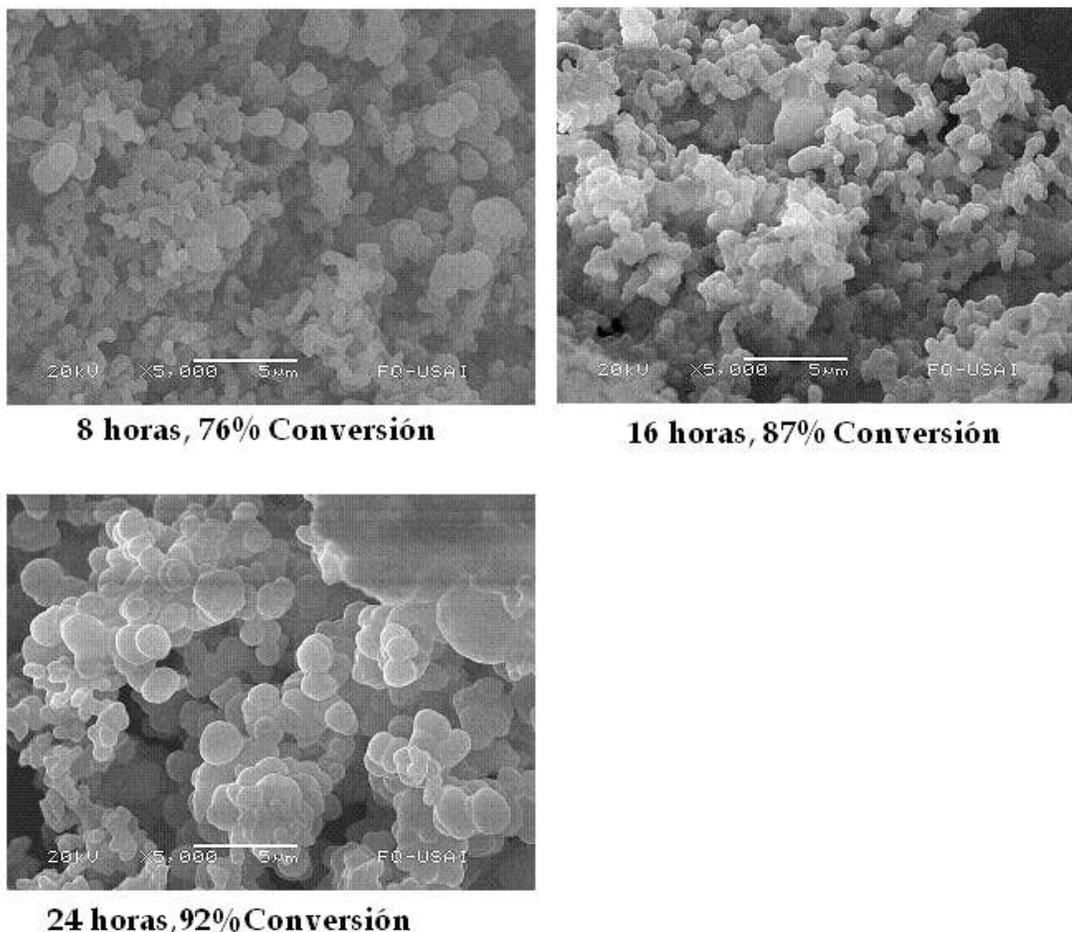


Figura 4.15. Evolución de las partículas en la copolimerización de estireno con divinilbenceno a 80°C y 310 bares (Caso 5).

4.6. Evolución del contenido de sol y gel

El contenido de sol y gel fue determinado para tres de los estudios cinéticos (casos 1, 4 y 5); es decir, para los casos donde la composición de la reacción contiene PSDMS, ya que uno de los objetivos del proyecto era la síntesis y prueba de un tensoactivo del tipo siliconado.

La figura 4.16 muestra la evolución del contenido de gel. Puede observarse que el punto de gelación se localiza aproximadamente en 20% de conversión de monómero cuando las condiciones de reacción son 65°C y 172 bares. Para los

demás casos no es tan claro ese momento, ya que se requiere de más puntos sobre la curva para ubicarlo; sin embargo, el aumento de gel puede verse claramente. No obstante, puede observarse de manera cualitativa que a medida que aumenta la temperatura y la presión la fracción gel se tarda más en alcanzar un valor alto.

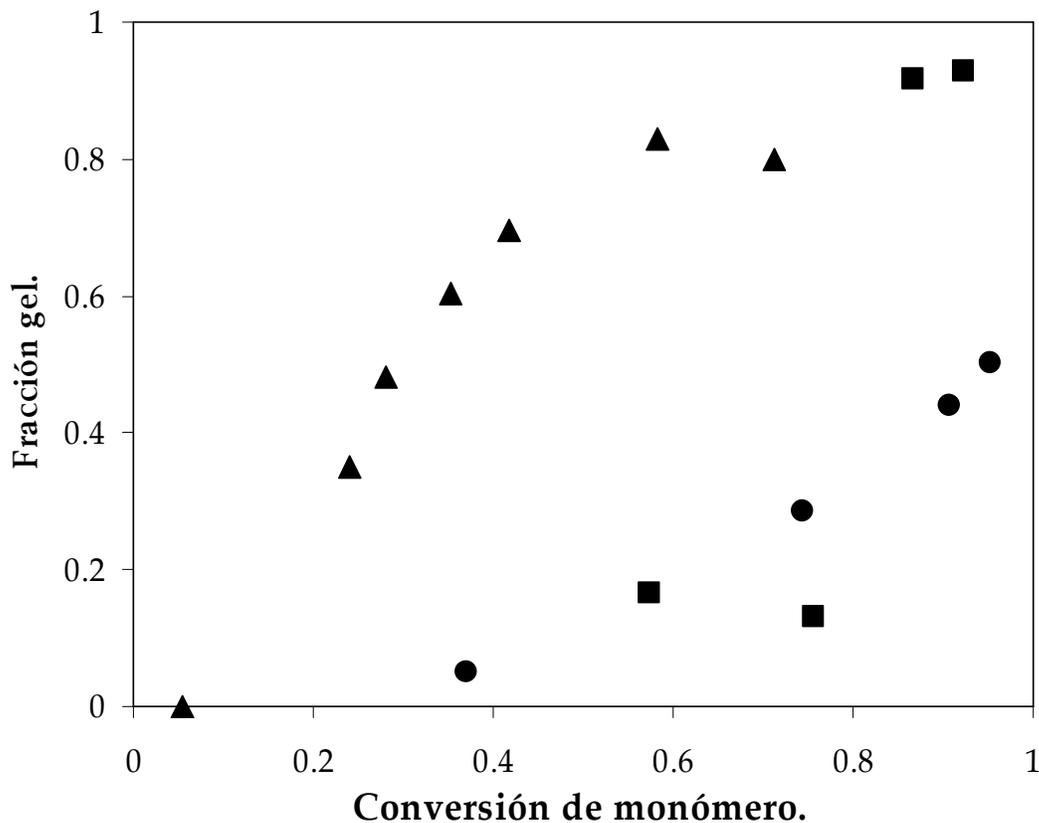


Figura 4.16. Contenido de gel en copolímeros de estireno con divinilbenceno en CO₂ supercrítico. ▲ 65°C, 172 bares, ● 70°C, 241 bares, ■ 80 °C, 241 bares.

4.6.1 Peso molecular de la parte soluble

En las figuras 4.17 y 4.18 se muestran los correspondientes pesos moleculares promedio en número y en peso, M_n y M_w , respectivamente, de la parte soluble. La localización aproximada del punto de gelación es alrededor de 0.2 de conversión de monómero para el Caso 1. Para los Casos 4 y 5 es más difícil distinguir siete punto. En las imágenes insertadas puede apreciarse mejor la distribución y

magnitud de los pesos moleculares, M_n y M_w . De los valores de M_n y M_w puede observarse que hay solamente oligómeros con no más de 10 unidades monoméricas y con un índice de polidispersidad de entre 1.5 y 2. En ambas figuras (4.17 y 4.18) se observa un cambio abrupto antes y después del punto de gelación, es decir alrededor de 0.2. Eso es congruente con los perfiles correspondientes a los Caso 1 (65°C, 172 bares) y 5 (80°C, 310 bares), mostrados en la figura 4.16. Sin embargo, en el Caso 4 parece algo extraño, ya que en la figura 4.16 se observa un crecimiento suave, casi lineal, pero en las figuras 4.17 y 4.18 el cambio es abrupto, esto pudiera deberse que parte del polímero soluble con alto peso molecular fue atrapado en el cartucho del Soxhlet y por ello no fue detectado.

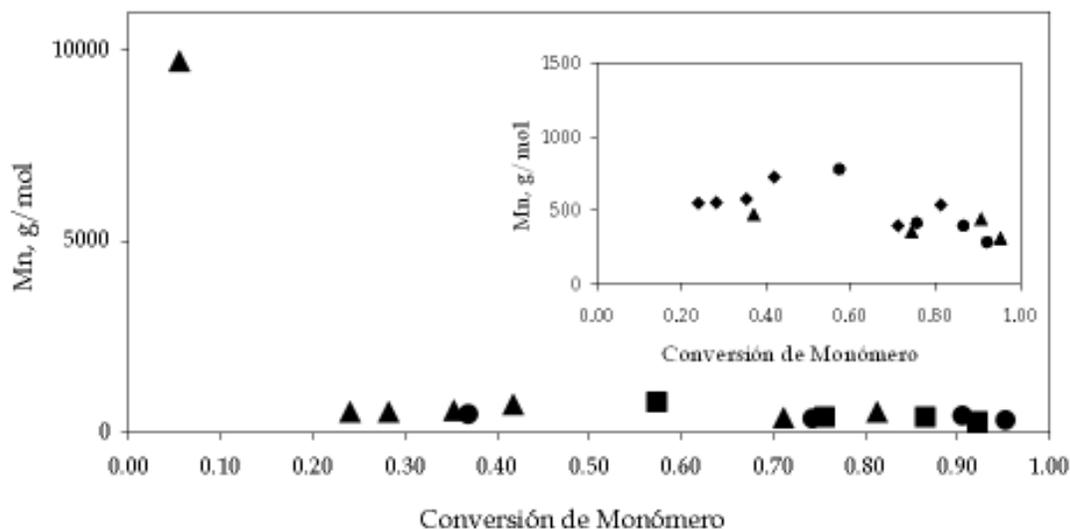


Figura 4.17. M_n de la parte soluble. En la imagen insertada se aprecia una ampliación de la región de menor peso molecular. ▲ 65°C, 172 bares, ● 70°C, 241 bares, ■ 80 °C, 241 bares

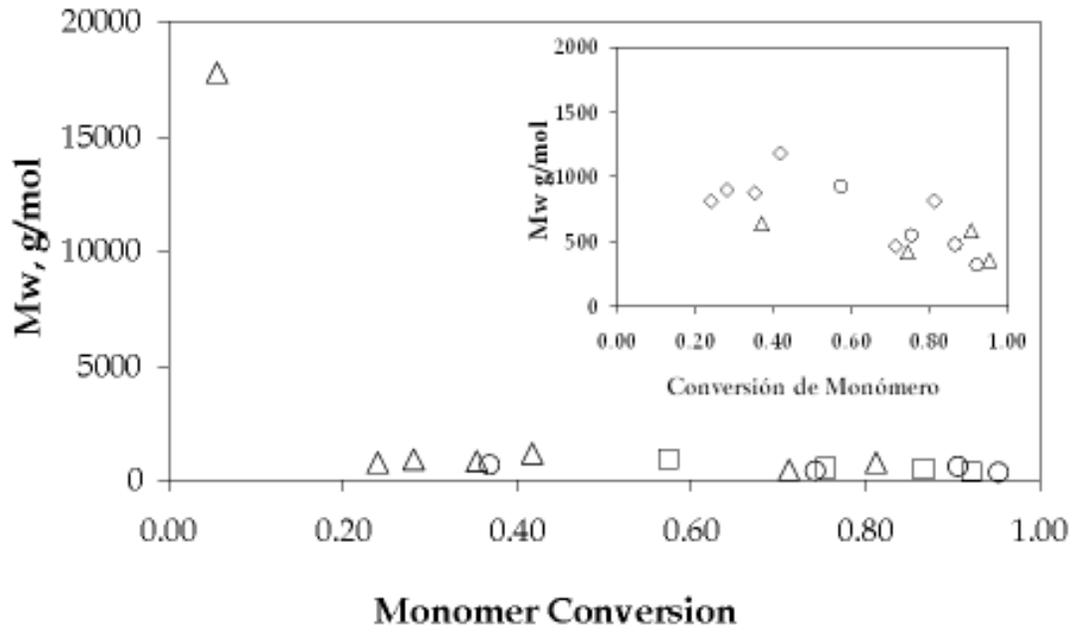


Figura 4.18. Evolución del M_w . En la imagen insertada se aprecia una ampliación de la región de menor peso molecular. Δ 65°C, 172 bares, \circ 70°C, 241 bares, \square 80 °C, 241 bares

Capítulo 5

5.0 Conclusiones y Recomendaciones

5.1 Conclusiones

A partir de los datos experimentales obtenidos en la exploración de algunas variables del proceso se puede concluir lo siguiente:

Se encontró que la naturaleza química del tensoactivo es crucial para alcanzar altas conversiones de monómero, así como la regularidad en la morfología de las partículas obtenidas. Con el tensoactivo poli(estireno-b-dimetilsiloxano) (PSDMS) se alcanzó una conversión de monómero del 82% en peso a condiciones moderadas de temperatura (65°C) y presión (172 bares). Al comparar los resultados obtenidos con PSDMS con los obtenidos con un tensoactivo fluorado, como el Krytox 257FSL, se encontró que con este último se alcanzan mayores conversiones y mayor regularidad en la forma de las partículas, a pesar de esto su costo lo hace poco accesible.

En el estudio del efecto de la concentración de tensoactivo (PSDM), se observó que la concentración a la cual deja de observarse un aumento significativo en la conversión es de alrededor de 5% en peso respecto al monómero. Se eligió esa concentración para nuestros estudios cinéticos. Esta concentración aplica para el copolímero empleado como tensoactivo, el cual tiene un peso M_n de 55000 Da y una relación de bloques de 1:9 de estireno a dimetilsiloxano. El tensoactivo Krytox 257 FSL se probó a dos niveles de concentración, uno igual al PSDMS y otro a menor concentración y en ambos casos condujo a conversiones mayores que el PSDMS. Por lo tanto, los resultados obtenidos con el PSDMS no son del

todo satisfactorios, ya que presentan limitaciones en cuanto a la conversión y a la morfología de las partículas obtenidas.

La conversión de monómero conforme aumenta la concentración de divinilbenceno es creciente, por lo que la cantidad a utilizar en el copolímero depende del uso que se vaya a dar al copolímero. Altas concentraciones de divinilbenceno conducen a redes muy rígidas y muy entrecruzadas, pero más estables a los esfuerzos mecánicos. Por el contrario, bajas concentraciones conducen a materiales menos entrecruzados que pueden tener otros propósitos. Se eligió una concentración de 19% en peso respecto al monómero con la finalidad de alcanzar altas conversiones, dado que el divinilbenceno (DVB) presenta una mayor reactividad que el estireno.

Cuando se alcanzan altos niveles de conversión, mayores al 90%, se llegan a producir “monolitos” de copolímero, lo que lleva a pensar que en algún momento la agitación y por lo tanto el mezclado es deficiente. En la mayoría de las corridas se utilizó una relación monómero/volumen de 22%. Se cree que para mejorar el mezclado podría utilizarse una relación de 10% p/v, aún cuando se alcancen conversiones altas.

Las corridas realizadas para explorar varias condiciones de temperatura (65 a 80°C) y presión (172 a 310 bares) han mostrado que un aumento de tales condiciones no necesariamente lleva a una conversión más alta, por lo que es posible alcanzar conversiones aceptables a condiciones de reacción moderadas. Es necesario eficientar el funcionamiento del tensoactivo, ya que de la comparación (entre el PSDMS y Krytox) se observó que el tensoactivo juega un papel decisivo. Los procesos que emplean condiciones supercríticas presentan un índice de riesgo considerable, por lo que es deseable encontrar condiciones

moderadas de temperatura y presión que resultan ventajosas respecto de la seguridad del proceso.

5.2. Recomendaciones

Con base en los resultados experimentales obtenidos se hacen las siguientes recomendaciones:

Sintetizar copolímeros en bloque de poli(estireno-b-dimetilsiloxano) con otras relaciones de bloque. El tamaño de los bloques podría ser más pequeño, lo que permitiría mayor solubilidad del polímero en CO₂ supercrítico. También podría explorarse la síntesis de tensoactivos formados solamente por hidrógeno, carbono y oxígeno [20, 21].

Realizar corridas con una relación monómero/volumen de reacción de 10% para mejorar la agitación de la mezcla de reacción y facilitar la recuperación del producto.

Realizar corridas utilizando un reactor equipado con agitación mecánica a través de una flecha. Esto permitirá comparar los resultados obtenidos cuando la agitación fue realizada con una barra magnética.

Realizar corridas en intervalos de tiempo más cortos, de media hora si es posible, alrededor del 20% de conversión de monómero para ubicar exactamente el punto de gelación, para el Caso 1. Para los demás casos explorar a mayores conversiones.

Realizar las extracciones de la parte soluble probando con cartuchos de diferentes tamaños de poro o probar otras técnicas para cuantificar en contenido de gel.

5.3 Productos de este trabajo

Artículos

- 1) "An Experimental Study on the Free-Radical Copolymerization Kinetics with Crosslinking of Styrene and Divinylbenzene in Supercritical Carbon Dioxide", **Pedro R. García-Morán**, Gabriel Jaramillo-Soto, Martha E. Albores-Velasco, Eduardo Vivaldo-Lima, *Macromol. React. Eng.*, en imprenta, 2008, DOI: 10.1002/mren.200800031.
- 2) "Simulation of RAFT Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide", Gabriel Jaramillo-Soto, M. Luz Castellanos-Cárdenas, **Pedro R. García-Morán**, Eduardo Vivaldo-Lima, Gabriel Luna-Bárcenas, Alexander Penlidis, *Macromol. Theory Simul.*, 17, 280-289, 2008.
- 3) "A Comparison of Modeling Approaches for Dispersion Homopolymerization of MMA and Styrene in Supercritical CO₂", Iraís A. Quintero-Ortega, Gabriel Jaramillo-Soto, **Pedro R. García-Morán**, M. Luz Castellanos-Cárdenas, Gabriel Luna-Bárcenas, Eduardo Vivaldo-Lima, *Macromol. React. Eng.*, 2, 304-320, 2008.

Congresos

1. "Experimental Study of Free Radical Copolymerization Kinetics of Styrene and Divinylbenzene with Cross linking in Supercritical Carbon Dioxide (Poster). **Pedro R. García Morán**, Gabriel Jaramillo Soto, Eduardo Vivaldo Lima. 1st US-México Symposium of Advances in Polymer Science. MACROMEX 2008. Organizado por la American Chemical Society,

- Division of Polymer Chemistry y la Sociedad Polimérica de México. San José del Cabo, B. C. S, México, Diciembre de 2008.
2. "Reversible Addition-Fragmentation Transfer (RAFT) Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide (scCO₂)" (Poster). Gabriel Jaramillo-Soto, **Pedro R. García-Morán**, Eduardo Vivaldo-Lima. 1st US-México Symposium of Advances in Polymer Science. MACROMEX 2008. Organizado por la American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry y la Sociedad Polimérica de México. San José del Cabo, B. C. S, México, Diciembre de 2008.
 3. "Polimerización Radicálica Controlada tipo RAFT en CO₂ en Condiciones Supercríticas", Gabriel Jaramillo Soto, **Pedro R. García Morán**, y Eduardo Vivaldo Lima, XX Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, Guanajuato, Guanajuato, México, 30 de Octubre al 2 de Noviembre de 2007.
 4. "Comparación de Modelos para la Polimerización en CO₂ en Condiciones Supercríticas" (ponencia oral), Iraís A. Quintero Ortega, Gabriel Jaramillo Soto, **Pedro R. García Morán**, y Eduardo Vivaldo Lima, XX Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, Guanajuato, Guanajuato, México, 30 de Octubre al 2 de Noviembre de 2007.
 5. "Copolimerización de estireno-divinilbenceno en dióxido de carbono en condiciones supercríticas" (Poster), **Pedro R. García Morán**, Gabriel Jaramillo Soto, y Eduardo Vivaldo Lima, XX Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México, Guanajuato, Guanajuato, México, 30 de Octubre al 2 de Noviembre de 2007.

6.0 Referencias

Capítulo 1

1. Saw, R, W; Brill, B. T; Clifford, A. A; Eckert, C. A; Franck, E. U. Supercritical water, a medium for chemistry. Chemical & Engineering News. 1991, diciembre 23, 26-39.
2. Hannay, J.B.; Hogart, J. On the Solubility of Solids in Gases. Proceedings of the Royal Society of London. 1897, **29**, p.324.
3. Subramaniam, B; McHiugh, M. A; Reactions in supercritical fluids-A review. Ind. Eng. Chem. Process Des. Desv. **1986**, 25, 1-12.
4. Hagiwara, M; Mitsui, H; Machi, S; Kagiya, T. Liquid Carbon Dioxide as a Solvent for the Radiation Polymerization of Ethylene. Journal of Polymer Science Part A. 1968, **6**, 603-608.
5. DeSimone, J. M. Guan, Z. Elsbernd, C. Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide. Science. 1992, **257**, 945-947.
6. Kennedy, J, P; Pernecker, T. Carbocationic polymerization in supercritical CO₂. US Patent 5376744, 1994.
7. Odell. Polymerization process and composition thereof. US Patent 555250, 1996.
8. Charpenter, P. A; DeSimone, J. M; Roberts, G. W. Continuous process for making polymers in carbon dioxide. US Patent 6914105B1, 2005.
9. Span R, Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from triple point temperature to 1100 K at pressure up to 800 Mpa. Journal Physical Chemistry References Data. 1996, **25**, 1509-1596.
10. Kendall, J. L; Canelas, D. A; Young, J. L; DeSimone, J. M. Polymerization in supercritical carbon dioxide. Chemical Reviews. 1999, 99, 543-563.
11. McHugh, M. A.; Krukonis, V. J. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann: Stoneham, 1993.

12. Rindfleisch, F; DiNoia, T; McHugh, M. A. Solubility of polymers and copolymers in supercritical CO₂. *Journal of Physical Chemistry*, **1996**,100, 15581-15587.
13. Consani, K. A; Smith R. D. Observations on the solubility of surfactants and related molecules in carbon dioxide at 50°C. *J. Supercritical Fluid.* **1990**, 3, 51-65.
14. Harrison, K. L; da Rocha, S. R. P; Yates, M. Z; Johnston, K. P. Interfacial activity of polymeric surfactants at the polystyrene-carbon dioxide interface. *Langmuir*, **1998**, 14, 6855-6863.
15. Guan, Z; DeSimone, J.M. Fluorocarbon based heterophase polymeric materials. 1. Block copolymer surfactants for carbon dioxide applications. *Macromolecules*, **1994**, 27, 5527-5532.
16. Triolo, R; Triolo, A; Triolo, F; Stytler, D. C; Lewis, C. A; Heenan, R. K; Wignall, G. D; DeSimone, J. M. Structure of diblock copolymers in supercritical carbon dioxide and critical micellization pressure. *Physical Review E.* **2000**, 61, 4640-4643.
17. McClain, J. B; Betts, D. E; Canelas, D. A; Samulski, E. T; DeSimone J. M; London, J. D; Cochran, H. D; Wignall, G. D; Chillura-Martino, D; Triolo, R. Design of non-ionic surfactants for supercritical carbon dioxide. *Science*, **1996**, 274, 2049-2052.
18. M.R. Giles, Griffiths, R. M. T; Silva, C. G; Aguiar, R. A; Howdle, S. M.. Fluorinated Graft stabilizers for polymerization in supercritical carbon dioxide: The effect of stabilizer architecture. *Macromolecules* **2001**, 34, 20-25.
19. Eastoe, J; Dupont, A; Stytler, D. C. Fluorinated surfactants in supercritical CO₂. *Current Opinion in Colloid and Interface science.* **2003**, 8, 267-273.
20. Sarbu, T; Styranec; T. J; Beckman, E. J. Design and synthesis of low cost, sustainable CO₂-philes. *Industrial Engineering Chemistry Research.* **2000**, 39, 4678-4683.

21. Sarbu, T; Styranec, T; Beckman, E. J. Non-fluorous polymers with very high solubility in supercritical CO₂ down to low pressure. *Nature*, **2000**, 405, 165-168.
22. Hwang, H. S; Lim, K. T. Non-Fluorous random copolymeric stabilizers or dispersion polymerizations of MMA in supercritical CO₂. *Macromolecular Rapid Communications*, **2006**, 27, 722-726.
23. DeSimone, J. M; Maury, E. E; Mencilouglu, Y. Z; McClain, J. B; Romack, T J; Combes, J. R. Dispersion polymerizations in supercritical carbon dioxide. *Science*, **1994**, 265, 356-359.
24. Shaffer, K, A; Jones, T. A; Canelas, D. A; DeSimone, J. M; Wilkinson, S. P. Dispersion polymerizations in carbon dioxide using siloxane-based stabilizers. *Macromolecules*, **1996**, 29, 2704-2706.
25. Canelas, D. A; DeSimone, J. M. Dispersion polymerization of styrene in carbon dioxide stabilized with poly(styrene-b-dimethylsiloxane). *Macromolecules*, **1997**, 30, 5673-5682.
26. Wang, R; Cheung, H. M. A new PDMS macromonomer stabilizer for dispersion polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide. *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 93, 545-49.
27. O'Neill, M. L; Yates, M. Z; Johnston, K. P; Smith, C. D; Wilkinson, S. P. Dispersion polymerization in supercritical CO₂ with a siloxane-based macromonomer: 1. the particle growth regime. *Macromolecules*, **1998**, 31, 2838-2847.
28. Giuseppe S. A. R; Morbidelli, M; Bratton, D; Howdle, S. M. Dispersion polymerization in supercritical of methyl methacrylate n supercritical carbon dioxide using a pseudo graft stabilizer: Role of reactor. *Macromolecules*, **2004**, 37, 2996-3004.
29. Cooper, A. I; Hems, W. P; Holmes, A. B. Synthesis of cross-linked polymer microspheres in supercritical carbon dioxide. *Macromolecular Rapid Communication*, **1998**, 19, 353-357.

30. Cooper, A. I; Hems, W. P; Holmes, A. B. Synthesis of Highly Cross-Linked Polymers in Supercritical Carbon Dioxide by Heterogeneous Polymerization. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2156-2166.
31. Tiihonen, J; Laatikainen, M; Markkanen, I; Paatero, E. Sorption of Neutral Components in Ion-Exchange Resins. 2. Sorption of D-Xylose in Sulfonated PS-DVB Resins from Water-Ethanol Mixtures *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **1999**, *38*, 4832-4842.
32. Iborra, M. Tejero, J; Cunill, F; Izquierdo, J. F; Fité, C. Drying of Acidic Macroporous Styrene-Divinylbenzene Resins with 12-20% Cross-Linking Degree. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2000**, *39*, 1416-1422.
33. Li, H; Jiao, Y; Xu, M; Shi, Z; He, B. Thermodynamics aspect of tannin sorption on polymeric adsorbents. *Polymer*. **2004**, *45*, 181-188.
34. Tuinman, E; McManus, N. T; Roa-Luna, M; Vivaldo-Lima, E; Lona, L. M. F; Penlidis, A. *Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry*. **2006**, *43*, 995-1011.
35. Huang, F. C; Ke, I. C. H; Kao, C. Y.; Lee W. C. Preparation and Application of Partially Porous Poly(Styrene-Divinylbenzene) Particles for Lipase Immobilization. *Journal of Applied Polymer Science*. **2001**, *80*, 39-46.
36. Shim, S. E; Yang, S; Jin, M. J; Chang, Y. H; Choe, S. Effect of the polymerization parameters on the morphology and spherical particle size of poly(styrene-co-divinylbenzene) prepared by precipitation polymerization. *Colloid and Polymer Science* **2004**, *283*, 41-48.

Capítulo 2

37. Atkins, P. W. *Fisicoquímica*. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, Tercera Edición. México **1996**, Cap.24.

38. Praustiz, J. M; Lichtenthaler, R. N; Azebedo, E. G. Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria. Tercera edición, prentice-Hall Englewood Cliffs, New York, **1990**. Cap. 4.
39. Kazarian, S. G; Vincent, M. F; Bright, F. V; Liotta, C. L. and Eckert, C. A. Specific Intermolecular Interaction of Carbon Dioxide with Polymers. *Journal of American Chemical Society*, **1996**, 118, 1729-1736.
40. O'Shea, K. E, Kirmse, K. M; Fox, M. A; and Johnston, K. P. Polar and Hydrogen-Bonding Interactions in Supercritical Fluids. Effects on the Tautomeric Equilibrium of 4-(Phenylazo)-1-naphthol. *Journal of Physical Chemistry*, **1991**, 95, 7863-7867.
41. Mueller P. A; Storti G, Morbidelli, M. Apostolo, M; Martin, R. Modeling of Vinylidene Fluoride Heterogeneous Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromolecules* **2005**, 38, 7150-7163.
42. Chatzidoukas, C; Pladis, P; Kiparissides, C. Mathematical Modeling of Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 743-751.
43. Mueller, P.A; Storti, G; Morbidelli, M. Detailed modeling of MMA dispersion polymerization in supercritical carbon dioxide. *Chemical Engineering Science* **2005**, 60, 911 – 1925.
44. Quintero-Ortega, I. A; Vivaldo, L, E; Luna, B, G; Alvarado, J, F, G; Louvier, H, J, F; Sanchez, I, C. Modeling of the Free-Radical Copolymerization Kinetics with Cross Linking of Vinyl/Divinyl Monomers in Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 2823-2844.
45. Jaramillo, S. G; Castellanos, C. M. L; García, M. P. R; Vivaldo, L. E; Luna, B. G; Penlidis, A. Simulation of RAFT Dispersion Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromol. Theory Simul.* **2008**, 17, 280–289.
46. Zhibia Guan, J. R. Combs, Y. Z; Menciloglu, and J.M. DeSimone. Homogeneous Free radical Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide: 2. Thermal Descomposition of 2,2'-Azobis (isobutironitrile). *Macromolecules*, **1993**, 26, 2663-2669.
47. Guyot, A. Polymer support with high accessibility. *Pure & Applied Chemistry*, **1988**, 60, 365-376.

48. Tobita, H; Hamielec, A. E. Modelling of Network Formulation in Free Radical Polymerization. *Macromolecules*, **1989**, 22, 3098-3105.

Capítulo 3

49. Installation and Operation Guide, D Series Pump. Teledyne ISCO.
50. Smith, S. D; DeSimone, J. M; Huang, H; York, G; Dwight, D.W. Wilkes, G. L, McGrath, J. E. Synthesis and copolymerization of poly(methyl methacrylate)-g-poly (dimethyl siloxane) copolymers. 1. Bulk and surface characterization. *Macromolecules*, **1992**, 25, 2575-2581.
51. Zilliox, J. G; Roovers, J. E. L; Bywaters, S. Preparation and properties of polydimethylsiloxane and its block copolymers with styrene. *Macromolecules*, **1975**, 8, 573-578.
52. Saam, J. C; Gordon, D, J; Lindsey S. Block copolymers of polydimethylsiloxane and polystyrene. *Macromolecules*, **1970**, 3, 1-3.
53. Flory, P. J; Semlyen, J. A. Macrocyclization equilibrium constants and statistical configuration of poly(dimethylsiloxane) chains. *Journal of the American Chemical Society*. **1966**, 88, 3209-3212.
54. Operation Shodex Manual No. 471-2, for column series GPC KF-800 and GPC K-800.
55. A Comparison of Modeling Approaches for Dispersion Homopolymerization of MMA and Styrene in Supercritical CO₂. Iraís A. Quintero-Ortega, Gabriel Jaramillo-Soto, **Pedro R. García-Morán**, M. Luz Castellanos-Cárdenas, Gabriel Luna-Bárcenas, Eduardo Vivaldo-Lima, *Macromolecular Reaction Engineering*. **2008**, 2, 304-320.

Páginas Web

- i. <http://www.crystalsystems.com>