

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**



**APLICACION DE LOS POLIMEROS COMO**  
**AGENTES DE OBTURAMIENTO QUIMICO**  
**EN POZOS PETROLEROS**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A**

**ANDRES ANGELES HERNANDEZ**

**1 9 7 9**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

LAB TESIS 1979  
FECHA M.t. 20  
PROC \_\_\_\_\_  
N.º \_\_\_\_\_



Jurado asignado  
originalmente según el  
tema.

PRESIDENTE : Prof. Julio Terán Zavaleta  
VOCAL : Prof. Antonio Reyes Chumacero  
SECRETARIO : Prof. Fernando Iturbe Hermann  
1er. SUPLENTE: Prof. Rolando A. Barrón Ruiz  
2do. SUPLENTE: Profa. Margarita González Terán

Sitio donde se desarrolló el tema : INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

Nombre completo y firma del sustentante :

ANDRES ANGELES HERNANDEZ

Nombre completo y firma del asesor del tema :

QUIM. JULIO TERAN ZAVALAETA

**A mis Padres :**

**Sr. Avelino Angeles Avila**

**Sra. Ma. Guadalupe Hernández Alamilla**

**Que este trabajo sea el fruto por todos  
sus esfuerzos, desvelos y preocupaciones.**

**A mis Hermanos :**

**Salvador**

**José**

**Ma. de Lourdes**

**Ma. Jovita**

**A mis maestros,  
compañeros y amigos.**

Deseo hacer patente mi sincero agradecimiento a quienes me motivaron y contribuyeron a la realización de este trabajo :

M. en I. Carlos Islas Silva

Q. F. B. Alicia Muñoz Herrera

M. en I. Mateo Mendoza Castro

Sra. Ma. del Carmen Romero

APLICACION DE LOS POLIMEROS COMO AGENTES DE  
OBTURAMIENTO QUIMICO EN POZOS PETROLEROS

INTRODUCCION

- CAPITULO 1 EXPLOTACION DEL PETROLEO.
- 1.1 Yacimientos Petroleros.
  - 1.2 Perforación de Pozos Petroleros.
  - 1.3 Producción del Petróleo.
  - 1.4 Recuperación Secundaria.
- CAPITULO II APLICACION DE LOS AGENTES OBTURANTES EN LOS POZOS PETROLEROS.
- II.1 Pérdidas de Circulación Durante la Perforación.
  - II.2 Entrada Prematura de Agua en Zonas Productoras.
  - II.3 Canalización de Agua en Proyectos de Recuperación Secundaria.
- CAPITULO III POLIMEROS.
- III.1 Definición y Clasificación de los Polímeros.
    - III.1.1 Polímeros por Adición.
    - III.1.2 Polímeros por Condensación.
  - III.2 Funcionalidad y Estructura.

III.3 Reacciones de Polimerización.

III.3.1 Polimerización por Condensación.

III.3.2 Polimerización por Adición.

III.4 Métodos de Polimerización.

CAPITULO IV POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES.

IV.1 Mecanismo.

IV.1.1 Iniciación.

IV.1.2 Propagación.

IV.1.3 Terminación.

IV.2 Iniciadores.

IV.3 Inhibición y Retardamiento de la Polimerización.

CAPITULO V DESARROLLO Y EVALUACION DEL SISTEMA  
DE OBTURAMIENTO.

V.1 Obtención del Sistema Obturante.

V.2 Evaluación de Laboratorio.

CONCLUSIONES .

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

## I N T R O D U C C I O N

Desde hace muchos años, el petróleo ha sido la fuente principal de energéticos sobre la que descansa el desarrollo industrial de cualquier país del mundo. Recientemente, la demanda de hidrocarburos ha sufrido un incremento sin precedentes y, por el contrario, la producción mundial tiende no solamente a estancarse, sino a declinar en un futuro no muy lejano, ya que el petróleo es un recurso natural no renovable. Esto ha traído como consecuencia el aumento de las operaciones de búsqueda, localización y explotación intensiva de nuevos yacimientos, así como también la utilización de mejores técnicas de recuperación de hidrocarburos, en los campos que han sido explotados durante mucho tiempo y cuya producción comienza a decaer.

Este trabajo esta orientado hacia el desarrollo y aplicación de un obturante químico a base de polímeros, que contribuya a la solución de problemas específicos que se presenten durante la vida del pozo petrolero, desde su perforación hasta el final de la etapa productiva del mismo. Todo esto encaminado a la extracción del mayor porcentaje posible de hidrocarburos del subsuelo en la forma más eficiente.

La conveniencia de contar en la Industria Petrolera Nacional con un producto cuyo uso sea confiable para el control del movimiento de fluidos en el pozo, en el yacimiento y en la vecindad del agujero, motivó el presente estu-

dio. Estudio que comenzó con el análisis de la literatura relacionada con el tema, para conducir al desarrollo de un agente de obturamiento permanente capaz de auxiliar y aún de substituir a los productos actualmente utilizados para tales fines.

## CAPITULO I

### EXPLOTACION DEL PETROLEO.

#### 1.1 Yacimientos Petroleros.

El petróleo se encuentra en el subsuelo, junto con el gas en solución y el agua congénita, ocupando los intersticios entre los granos, fisuras y cavidades de las rocas almacenadoras.

Generalmente las acumulaciones de petróleo ocurren en rocas de tipo sedimentario, tales como arenas, areniscas, calizas y dolomías. El petróleo no está distribuido uniformemente en dichas rocas sino que se acumula en "trampas", que en su mayor parte están constituidas por plegamientos de la formación, sirviendo de sello rocas impermeables. Estas trampas están dispuestas de manera de impedir la migración posterior de los hidrocarburos. En estas condiciones el petróleo sobreyace generalmente en agua y, en ocasiones, existe un casquete superior de gas, figs. 1 y 2.

Dado que las formaciones productoras de petróleo se encuentran a profundidades que varían desde unos cientos de metros hasta unos cuantos kilómetros, el peso de los estratos suprayacentes permite crear una energía natural, que se manifiesta en forma de presión del yacimiento. Esta energía es la responsable de la conducción de los fluidos del yacimiento hasta el pozo, a través de los poros de la formación.

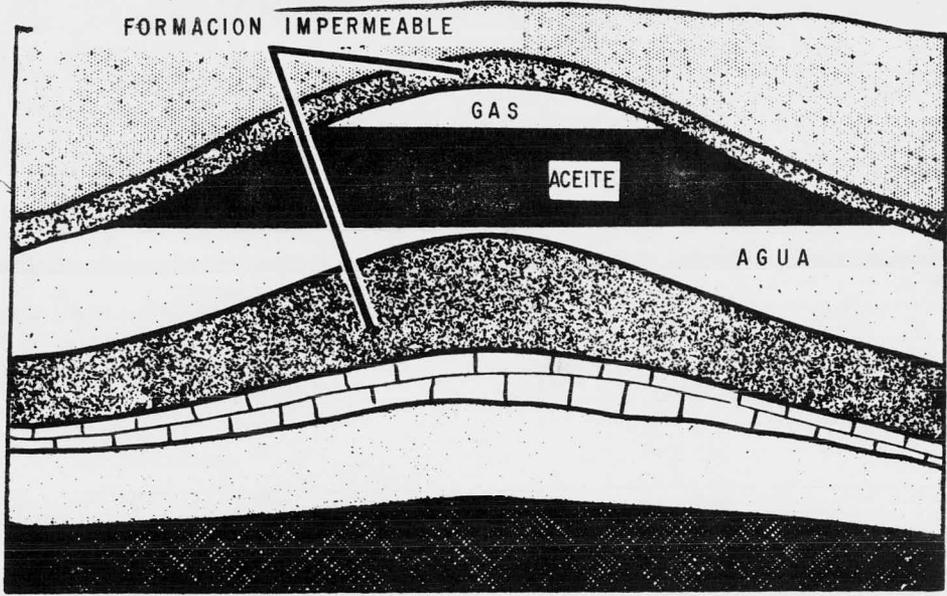


Fig. 1.-ENTRAMPAMIENTO ESTRUCTURAL DEL PETROLEO.

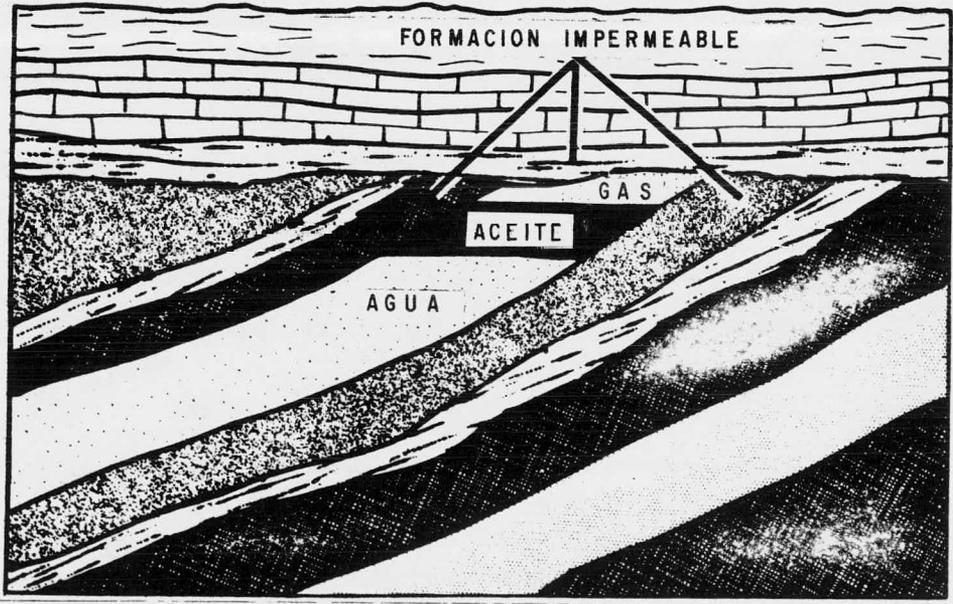


Fig. 2.-ENTRAMPAMIENTO ESTRATIGRAFICO DEL PETROLEO.

## 1.2 Perforación de Pozos Petroleros.

Como resultado de los trabajos de exploración, se programa la perforación de pozos exploratorios para verificar la existencia de hidrocarburos. Del análisis de la información obtenida en estas operaciones se definen las capas del subsuelo que contienen petróleo y se procede al desarrollo del campo.

El sistema utilizado para la perforación de pozos petroleros es el rotatorio, que consiste en perforar un agujero haciendo girar una barrena a la que se le aplica una carga, es decir, un esfuerzo de compresión. La barrena está acoplada a la sarta de perforación, la cual está compuesta de tubería de perforación y de tubos de acero de paredes muy gruesas (lastrabarrenas) cuya función es la de proporcionar la carga de compresión a la barrena. Conforme aumenta la profundidad del agujero se agregan nuevos tramos de tubería de perforación a la sarta.

Con la finalidad de eliminar los recortes de formación que genera la barrena, enfriarla, lubricarla, así como mantener la estabilidad del agujero se emplea el fluido de perforación (lodo), que entra por la tubería de perforación, sale a través de los orificios (toberas) de la barrena, regresando a la superficie por el espacio anular entre la pared del pozo y la tubería de perforación. Una vez en la superficie, el lodo se pasa a través de un tamiz vibratorio, donde se elimina el recorte de la formación y de ahí va a las presas de almacenamiento, donde se le da el tratamiento necesario para ser nuevamente circulado.

El fluido de perforación se circula por medio de bombas para lodo, tipo Duplex, que admiten una alta concentración de sólidos en el fluido menciona-

do y permiten una amplia variación de gastos y presiones de bombeo.

Durante el curso de la perforación es necesario ademar las paredes del agujero, para lo cual se cementan tuberías de acero de longitud y diámetro que varían de acuerdo a la profundidad. Estas tuberías, llamadas de revestimiento, tienen la función de aislar el agujero de las formaciones que se atraviesan, evitar el flujo de fluidos de una formación a otra y para lograr el control del pozo y así poder efectuar operaciones subsecuentes de perforación, terminación y producción.

### 1.3 Producción del Petróleo.

Después de la perforación, se inicia la terminación del pozo. Esta consiste en comunicar al pozo con la formación productora, a través de orificios creados con cargas explosivas en la tubería de revestimiento. Adicionalmente se instala un aparejo de producción y si el petróleo no fluye inmediatamente, se efectúa una "estimulación" para incrementar la permeabilidad de la formación o restaurarla en caso de que se haya deteriorado durante la perforación.

Los hidrocarburos fluyen hacia el pozo debido a la diferencial entre las presiones del yacimiento y del fondo del agujero. Si la energía natural del yacimiento es suficiente, los fluidos producidos son elevados espontáneamente hasta la superficie; en caso contrario, es necesario extraerlos mediante sistemas artificiales de producción, tales como Bombeo Neumático, Mecánico, etc.

Los fluidos producidos son extraídos a través del aparejo de producu

ción. Este consiste de una tubería de menor diámetro, denominada tubería de producción, concéntrica a la tubería de revestimiento. La producción se controla superficialmente mediante un cabezal de válvulas y se conduce primeramente a instalaciones denominadas baterías de separación, a través de una tubería de descarga. La función de estas baterías es la de separar los fluidos producidos: agua, gas y aceite crudo y cuantificar el volúmen de los mismos. Para realizar esta función cuentan con recipientes llamados separadores, válvulas múltiples, controladores de presión y de nivel y tanques de medición.

La producción de varios pozos, una vez separada y medida, se transporta a centros de recolección y proceso. El agua se desecha en presas destinadas para ello o se inyecta en pozos ya agotados. El aceite crudo se manda a tanques de almacenamiento y de ahí, por medio de sistemas de bombeo, a las refinerías. Finalmente el gas se envía mediante compresoras a plantas de tratamiento y proceso, o bien se reinyecta al yacimiento con el objeto de mantener la presión de éste.

#### 1.4 Recuperación Secundaria.

De la cantidad de aceite que se encuentra en los yacimientos, generalmente se recupera, a través de la energía natural del yacimiento, solamente una fracción que varía entre el 15 y el 30% del total.

Con la finalidad de incrementar estos porcentajes de recuperación,

la Ingeniería de Yacimientos ha desarrollado procedimientos de recuperación secun daria y terciaria.

Dentro de los procesos de recuperación secundaria mas importantes, se cuenta con la recuperación de hidrocarburos mediante la inyección de agua. Este método consiste en inyectar agua al yacimiento por pozos elegidos en base a la estructura geológica del mismo para desplazar, por un efecto de émbolo, aceite residual del medio poroso hacia los pozos productores que rodean al pozo inyector.

## CAPITULO II

### APLICACION DE LOS AGENTES OBTURANTES EN LOS POZOS PETROLEROS

Aun cuando la aplicación de los polímeros se ha extendido en las diferentes fases de la perforación y terminación de pozos, así como también en la producción de aceite y gas, poca gente en la Industria Petrolera conoce su constitución y las propiedades que presentan.

Durante muchos años se ha reconocido la conveniencia de controlar el movimiento de fluidos a través de zonas altamente permeables de la formación que conectan al yacimiento con el pozo.

Los problemas más importantes que se han presentado son :

- a) Pérdidas de Circulación durante la Perforación.
- b) Entrada Prematura de Agua en Zonas Productoras.
- c) Canalización de Agua en Proyectos de Recuperación Secundaria.

Se han desarrollado técnicas mecánicas, físicas y químicas para solucionar tales problemas, principalmente en lo que concierne al desarrollo de productos que al ser introducidos en la formación en estado líquido, propicien un obturamiento efectivo de la zona problema mediante su conversión a geles poliméricos semirígidos.<sup>(28)</sup>

## II.1 Pérdidas de Circulación durante la Perforación.<sup>(3)</sup>

Uno de los problemas más costosos y riesgosos que ocurren durante la perforación es la pérdida de fluido de perforación, sin separación de sus componentes, en las formaciones perforadas.

Además del costo del fluido de perforación que se pierde hacia la formación, las pérdidas de circulación ocasionan otros problemas que frecuentemente obligan al abandono del pozo, entre los que figuran los "reventones", es decir, súbitas manifestaciones de hidrocarburos provenientes de zonas de alta presión, que estaban controladas por la presión originada por la columna hidrostática de lodo y por la presión de circulación; los fragmentos de formación ocasionan atrapamientos de la tubería de perforación al no poder ser sacados a la superficie; pérdida de tiempo del equipo de perforación, etc. Estos problemas son más agudos a medida que la perforación es más profunda.

Las pérdidas de circulación se pueden clasificar en dos grupos: las causadas por una mala técnica de perforación o inducidas y las originadas por las condiciones intrínsecas de la formación o naturales.

Las pérdidas inducidas son causadas en cualquier tipo de formación y a cualquier profundidad, bastando únicamente que la presión ejercida por el lodo sobre las paredes del pozo exceda la resistencia de la formación. Una densidad de masiado alta del fluido de perforación, movimientos bruscos al bajar la tubería de perforación, aumentos de presión de circulación por fallas de las bombas de lodo, retricciones en el agujero, son algunas causas comunes de éste tipo de pérdidas.

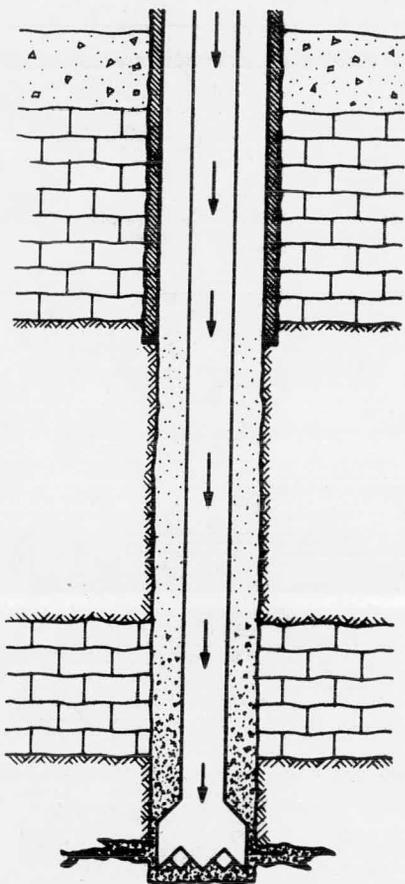
Las pérdidas de circulación naturales son originadas al atravesar formaciones con fracturas naturales, cavernosas o muy permeables y se producen casi siempre debido a la presión de la columna hidrostática. Las pérdidas de lodo inicialmente son parciales, pero si se continúa la perforación pueden ser totales.

Debido a lo anterior es muy conveniente tratar de controlar la zona de pérdida en cuanto ésta se presente, manteniendo el problema bien localizado y evitando su agravamiento posterior. En la fig. 3-a se presenta esquemáticamente una zona de pérdida de circulación, por la cual se pierde el lodo que se estaba bombeando por la tubería de perforación.

Bajo estas circunstancias se hace imperativo sellar la zona ladrona, para lo cual se utilizan materiales obturantes de tipo granular, mezclas de diesel, bentonita y cemento o cemento. Estos materiales tienen la desventaja de penetrar limitadamente a la formación. Por ésto es deseable utilizar un agente obturante que penetre profundamente en las zonas permeables en estado líquido y que posteriormente forme un cuerpo rígido que llene los poros, fracturas y fisuras de la zona de pérdida, fig. 3-b.

## 11.2 Entrada Prematura de Agua en Zonas Productoras.

La entrada de grandes cantidades de agua en pozos productores de aceite o gas constituye uno de los problemas más costosos durante la producción y recuperación de hidrocarburos. Muchos pozos producen hasta un 80 ó 90% de agua y solamente un 10 ó 20% de aceite. Esto trae como consecuencia que una gran



ig. 3a.- PERDIDA DE CIRCULACION  
DURANTE LA PERFORACION

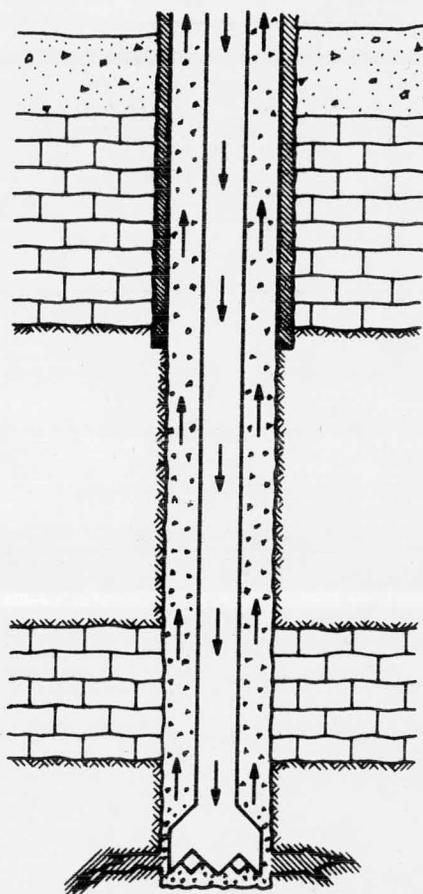


Fig. 3b.- OBTURAMIENTO DE LA ZONA  
DE PERDIDA DE CIRCULACION.

parte de la energía suministrada en forma natural por el yacimiento o artificialmente por el bombeo, se consume en extraer el agua del pozo. Posteriormente el efluente debe someterse a procesos de separación muy costosos para finalmente obtener el aceite crudo libre de agua.

Este problema se presenta generalmente en yacimientos con empuje hidráulico en los que la interfase aceite-agua está muy próxima al intervalo productor y es causado frecuentemente por una gran diferencia entre la presión de la formación y la presión existente en el pozo, propiciando que el agua se "conifique" a través de la zona impregnada con aceite e irrumpa prematuramente en el pozo, fig. 4-a. El problema se agrava cuando la viscosidad del crudo es muy superior a la del agua, dando como resultado que ésta fluya más fácilmente hacia el pozo, a través de los poros de la formación.

Con la finalidad de aislar la zona productora de agua se requiere colocar un agente obturante que sea capaz de penetrar profundamente dentro de la formación, el cual una vez colocado, forme una barrera impermeable entre el agua y el aceite, fig. 4-b.

### II.3. Canalización de Agua en Proyectos de Recuperación Secundaria.

Uno de los principales problemas que se presentan durante la recuperación secundaria de hidrocarburos mediante la inyección de agua es la irrupción prematura del fluido desplazante en los pozos productores.

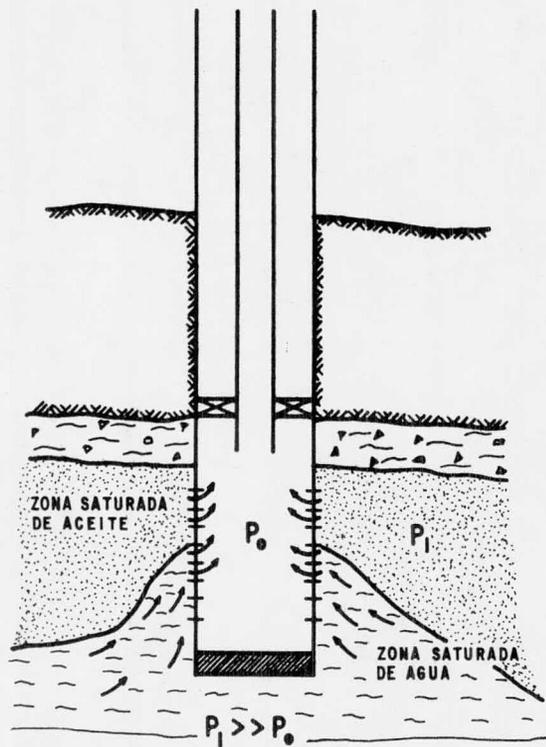


Fig. 4 a.- CONIFICACION DEL AGUA.

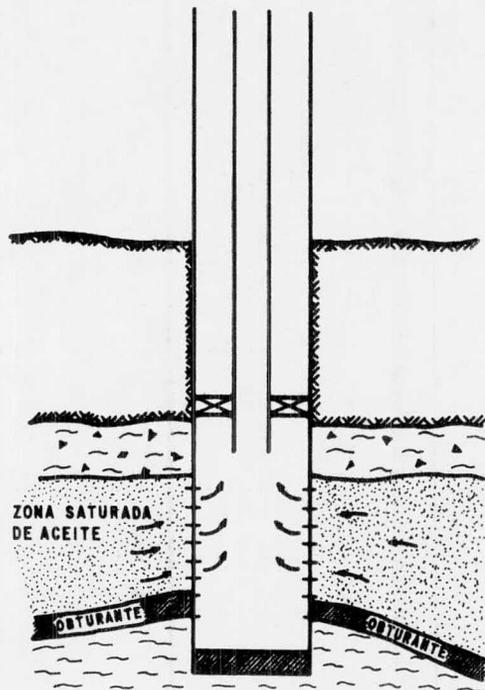


Fig. 4 b.- ZONA DE AGUA AISLADA.

Teóricamente conforme el agua fluye a través de las formaciones que contienen crudo, éste es desplazado por el frente de agua hacia los pozos productores. Sin embargo, el agua escoge al fluir la trayectoria de menor resistencia, es decir, a través de los estratos de mayor permeabilidad y por consiguiente viaja desde el pozo inyector a los productores por canales mas o menos bien definidos, sin barrer eficientemente el aceite que aún esta ocluido en la formación.<sup>(25)</sup>

La razón de dicha canalización del agua de inyección hacia los pozos productores y el consecuente bajo índice de recuperación de crudo se debe principalmente á las características de la formación.

Los yacimientos petroleros estan constituidos en su mayor parte por capas de diferentes tipos de rocas y debido a que, en general, las rocas del yacimiento no tienen una composición uniforme, su permeabilidad varía a través de todo el estrato. Por otra parte, los estratos de mayor permeabilidad son productores de agua, o al menos estan mojados por agua, por lo que sus permeabilidades son mas altas respecto al agua que respecto al aceite. Esta condición agrava la canalización del fluido desplazante. También las fisuras, fracturas, cavidades y otras anomalías de la formación pueden propiciar la canalización del fluido inyectado, fig. 5.

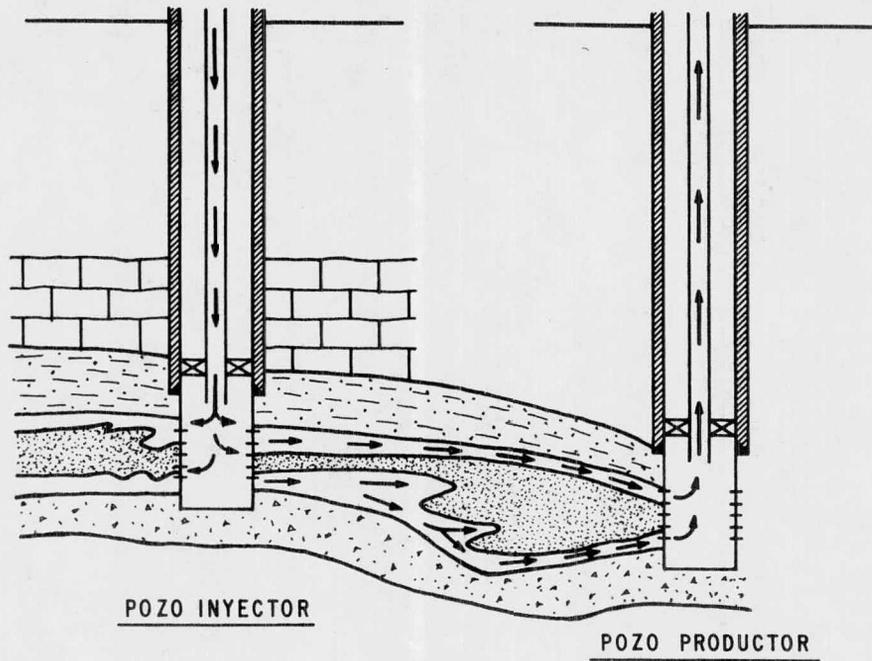


Fig. 5 a.- CANALIZACION DE AGUA EN  
RECUPERACION SECUNDARIA.

## CAPITULO III

### POLIMEROS

#### III.1 Definición y Clasificación de los Polímeros.

Los polímeros son sustancias de muy alto peso molecular, formados a partir de la unión repetida de moléculas elementales (monómeros), para generar macromoléculas (polímeros) con características físicas y químicas que difieren totalmente de las que poseen las moléculas de monómero que las originaron. Estas moléculas de monómero están unidas entre sí por medio de uniones covalentes formando una cadena, cuyos grupos iniciales y terminales varían según el método de preparación del polímero.<sup>(10)</sup>

En general las moléculas de polímeros están constituidas por secuencias de unidades químicas similares. Estas secuencias pueden estar estructuradas en forma lineal, tener derivaciones a lo largo de la cadena o estar interconectadas, produciendo en el caso extremo, una red tridimensional.

Existen muchos criterios que se pueden aplicar para clasificar a los polímeros; desde muy generales hasta algunos aparentemente muy específicos. A continuación se presentan algunos criterios, aplicables en alguna forma, para evidenciar la gran variedad de clasificaciones posibles en las que se pueden englobar a los polímeros.<sup>(1)</sup>

- a). En forma muy general pueden clasificarse, según su origen, en polímeros naturales, como son el algodón, la lana, la goma laca, el copal, el betún, el caucho natural, los polisacáridos, las proteínas, etc. Mientras que los polímeros obtenidos en el laboratorio y a nivel industrial constituyen el campo de los polímeros sintéticos, cuya gran variedad se utiliza en todos los ámbitos de la vida moderna.
- b). Por la estructura de las cadenas poliméricas se clasifican en polímeros lineales, ramificados y reticulados. En la figura 6 se muestran esquemáticamente estas estructuras.

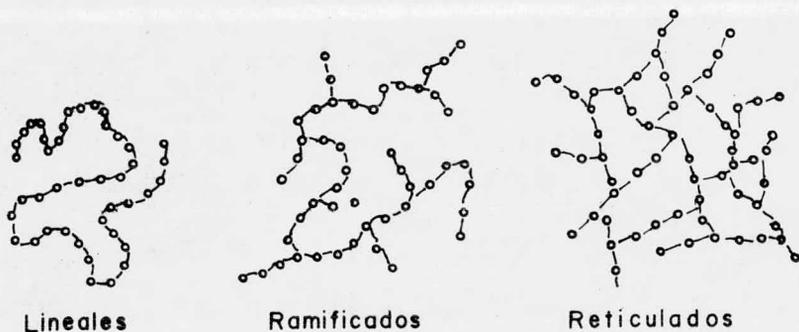


Fig. 6 Estructura de los Polímeros.

- c). Por el mecanismo de preparación de los polímeros. Mediante este criterio los polímeros se clasifican de acuerdo a la manera de efectuarse la reacción : por adición y por condensación. El Dr. Wallace H. Carothers fue quien propuso esta clasificación en 1929<sup>(6)</sup> Más adelante se hace una diferenciación más completa entre estos tipos de polímeros.
- d). Por los efectos de la temperatura sobre los polímeros se clasifican en dos tipos fundamentales : termoplásticos y termofijos. Los termoplásticos se pueden fundir a temperaturas más o menos altas ; son solubles en determinados solventes ; parcial o totalmente combustibles y en ocasiones son biodegradables. Por el contrario, los termofijos después del proceso de fabricación, no es posible fundirlos mediante la aplicación ulterior de calor; son insolubles en cualquier solvente y no son biodegradables<sup>(29)</sup>
- e). De acuerdo con la naturaleza de los componentes de la cadena se dividen en : homopolímeros si toda la estructura está formada por un solo tipo de monómero y copolímeros si está constituida por dos o más monómeros químicamente diferentes .

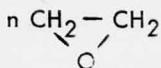
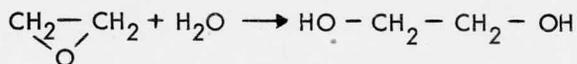
En el presente trabajo se toma como base la clasificación que, de acuerdo con Carothers, divide a los polímeros en dos grandes grupos :

1. Polímeros por adición.
2. Polímeros por condensación.

### III.1.1 Polímeros por Adición.

La polimerización por adición presenta las siguientes características fundamentales:<sup>(4)</sup>

- Generalmente los monómeros no contienen grupos funcionales que puedan reaccionar entre sí y, por lo tanto, no hay desprendimiento de moléculas pequeñas durante la reacción.
- Las moléculas de monómero se adicionan una a una a la cadena en crecimiento. No se toman en cuenta reacciones de terminación, porque en estos casos no hay adición molécula por molécula.
- Es una reacción en cadena. Existen ciertas polimerizaciones que se efectúan por etapas, por ejemplo cuando inicialmente se abre el anillo de un compuesto cíclico. Este tipo de reacciones ocupa un lugar intermedio entre la poli-condensación y la poliadición. Como un ejemplo se puede mencionar la polimerización del óxido de etileno en presencia de trazas de agua:<sup>(10)</sup>



- d). La concentración de monómero decrece continuamente a través de la reacción.
- e). La polimerización por adición ocurre mediante la apertura de una doble o triple ligadura por la acción de un iniciador.
- f). Se generan altos polímeros al mismo tiempo y su peso molecular varía muy poco durante la reacción.
- g). Los tiempos de reacción muy altos producen altos rendimientos pero afectan poco el peso molecular del polímero resultante.
- h). La mezcla reaccionante contiene solamente monómeros, polímeros y una pequeña parte de cadenas en crecimiento.

### III.1.2 Polímeros por Condensación.

Las características principales de la polimerización por condensación son mencionadas en seguida :

- a). Las cadenas son formadas sin la intervención de un agente iniciador, sino solamente son necesarios los monómeros que contengan, al menos, dos grupos funcionales capaces de reaccionar entre sí y un catalizador, si es necesario.
- b). La polimerización por condensación es una reacción que se efectúa por etapas.
- c). Generalmente hay desprendimiento de moléculas pequeñas, tales como agua, ácido clorhídrico, etc.

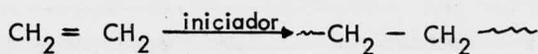
- d). Pueden reaccionar cualquier par de especies moleculares distintas: monómero, dímero, trímero, etc.
- e). El monómero desaparece muy pronto del seno de la reacción.
- f). El peso molecular del polímero aumenta gradualmente en el transcurso de la polimerización.
- g). Por consiguiente, para obtener polímeros de alto peso molecular, son necesarios tiempo de reacción largos.

### III.2 Funcionalidad y Estructura.

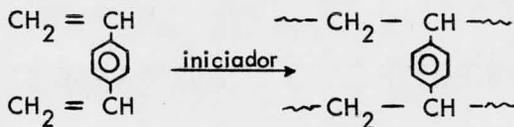
El concepto de Funcionalidad también fué introducido por Carothers<sup>(5)</sup> y se refiere al número de grupos reactivos, o grupos funcionales, que contenga un monómero determinado. Ovbiamente pueden existir monómeros monofuncionales, bifuncionales y plurifuncionales.

Cuando se hacen reaccionar dos monómeros, alguno de ellos siendo monofuncional, no hay polimerización; una funcionalidad de dos en los dos monómeros genera polímeros lineales y una funcionalidad mayor de dos, produce polímeros con estructuras ramificadas o reticuladas. El concepto de funcionalidad también se aplica a la polimerización por adición. Una doble ligadura, al abrirse, produce dos sitios susceptibles de formar uniones covalentes con otros monómeros activados, es decir, su funcionalidad es de dos. Si el monómero es divinílico, con dos dobles ligaduras, su funcionalidad es de cuatro. Como ejemplos se dan el Etileno y el

Divinil Benceno :



Monómero Bifuncional



Monómero Tetrafuncional

Es conveniente insistir en el hecho de poder predecir la estructura probable de un polímero, mediante el conocimiento previo de la funcionalidad de los monómeros que lo componen.

Obtención de Polímeros Lineales.- En forma estricta no es posible obtener un polímero totalmente lineal, aún en ausencia de cualquier unidad pluri-funcional, debido a que pueden ocurrir reacciones laterales que produzcan ramificaciones o formación de ciclos a lo largo de la cadena. Sin embargo, se acepta generalmente que la polimerización de monómeros bifuncionales produce polímeros lineales. De este modo, los poliésteres que resultan de la condensación entre glicoles y ácidos dibásicos; las poliamidas obtenidas a partir de diaminas y ácidos dicarboxílicos; la poliadición del estireno y del metacrilato de metilo y la polimerización del óxido de etileno, son productos considerados como polímeros lineales.

Polímeros No-Lineales.- Cuando están presentes monómeros con funcionalidad mayor de dos, plurifuncionales, por ejemplo, en la reacción entre el glicerol, trifuncional, y el ácido ftálico bifuncional, se obtiene un polímero altamente ramificado. Similarmente, la polimerización entre el divinil adipato, que es tetrafuncional, y el acetato de vinilo, bifuncional, genera un polímero no lineal en el cual las cadenas de acetato de vinilo están interconectadas por unidades de diviniladipato, formando una red tridimensional.

Los polímeros lineales y tridimensionales difieren drásticamente en muchas de sus características físicas y químicas, particularmente en las propiedades de sus soluciones y en su comportamiento respecto a la temperatura.

Las macromoléculas lineales son termoplásticas, se pueden fundir y son solubles en solventes adecuados. Los polímeros que forman redes tridimensionales son termofijos, pueden embeber solventes e hincharse, formando un material gelatinoso, pero no disolverse. No se funden pero se descomponen por calentamiento prolongado.<sup>(12)</sup>

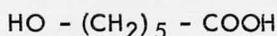
### III.3 Reacciones de Polimerización.

En esta parte se presenta un panorama general de los primordiales aspectos de los dos tipos principales de polimerización: por condensación y por adición.

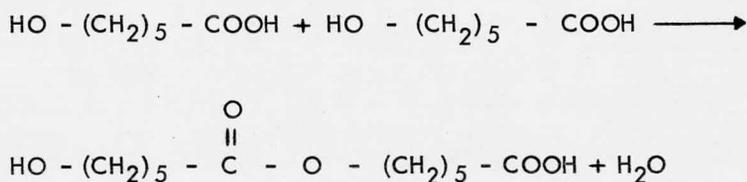
### III.3.1. Polimerización por Condensación.

Los polímeros por condensación se forman a partir de monómeros con dos o más grupos funcionales reactivos, de un carácter tal que se pueden condensar intermolecularmente, a menudo con desprendimiento de una molécula pequeña.

Cuando la misma molécula contiene dos grupos reactivos entre sí, es posible formar una cadena polimérica larga por reacción sucesiva. En este caso se obtiene un homopolímero. Un ejemplo es el ácido  $\omega$ -hidroxicaproico.<sup>(30)</sup>



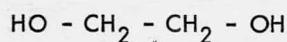
Este compuesto contiene a los grupos funcionales OH y COOH, que pueden reaccionar entre sí. Bajo condiciones adecuadas es posible obtener un poliéster.



Como se puede observar, éste dímero conserva los mismos grupos funcionales y, por consiguiente, es susceptible de seguir reaccionando hasta formar una macromolécula.

Si el tiempo de reacción es lo suficientemente grande, es posible

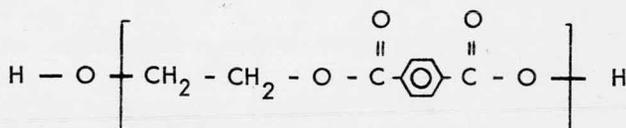
obtener altos polímeros, ya que la reacción se efectúa por etapas. Además cuando hay desprendimiento de moléculas pequeñas como subproductos, se puede obtener un peso molecular promedio aproximado del polímero mediante la cuantificación del subproducto. Otro ejemplo de una policondensación entre dos monómeros con diferentes grupos funcionales es :



Etilén Glicol



Acido Tereftálico

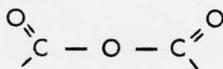


Un poliéster, tal como el Dacrón

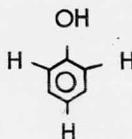
A continuación se presentan algunos grupos funcionales comunmente utilizados en una policondensación.

Nombre	Estructura
Hidroxilo	— HO
Carboxilo	— COOH
Amina	— NH <sub>2</sub>
Isocianatos	— N = C = O
Cloruros de Acido	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{— C — Cl} \end{array}$

Anhidridos



Hidrógenos orto y  
para en fenoles



La policondensación se efectúa de acuerdo a reglas de Química Orgánica bien establecidas, que pueden auxiliar en la especificación de las condiciones óptimas de reacción y también en la predicción de la estructura del producto que se obtenga.

El grado de polimerización promedio y, por consiguiente, el peso molecular promedio de un polímero lineal por condensación depende del grado de conversión alcanzado en el proceso.

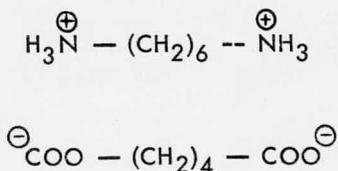
Este proceso debe de estar razonablemente libre de reacciones laterales y parásitas o impurezas que posiblemente consuman grupos funcionales, en detrimento del crecimiento de las cadenas.

En polimerizaciones del tipo A-A B-B, donde A y B son grupos funcionales reactivos, las cantidades de cada especie en la mezcla reaccionante deben de ser estequiométricas.

Para obtener pesos moleculares muy altos es necesario un grado de conversión casi total, lo cual exigiría un tiempo de reacción muy grande. Debido a esto no es factible económicamente obtener pesos moleculares similares a los de los polímeros por adición.

Ocasionalmente se desea limitar el peso molecular del polímero, para utilizarse con fines específicos donde no se requieren altos pesos moleculares. Esto se consigue mediante la polimerización de cantidades de monómeros no balanceadas estequiométricamente o con la adición de un agente monofuncional que limite el crecimiento de las cadenas mediante la aniquilación de un grupo funcional pre-determinado.

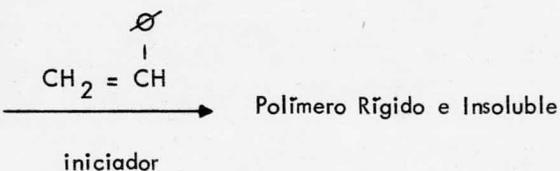
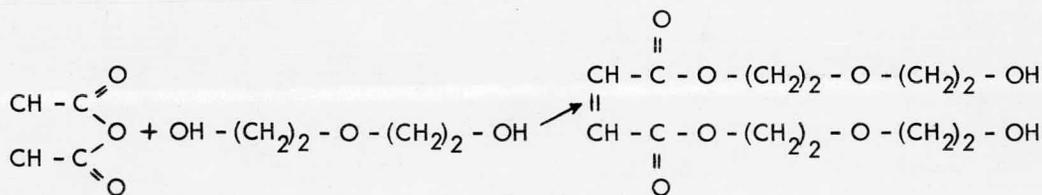
Una aplicación de la técnica anterior se hace en el proceso para la obtención del Nylon 6,6.<sup>(30)</sup> Inicialmente se requiere un balance estequiométrico perfecto de los dos monómeros: Acido Adípico y Hexametiléndiamina. Para esto se mezclan sus soluciones acuosas para que precipite estequiométricamente la sal:



Posteriormente, se elimina el exceso de monómero de la solución y la sal se hace reaccionar. Para limitar el peso molecular del polímero, se añaden cantidades preestablecidas de Acido Acético.

Cuando no se hacen reaccionar cantidades estequiométricas de monómeros, la polimerización finaliza cuando se consume totalmente uno de ellos. Este método se utiliza en la producción de resinas poliéster de bajo peso molecular, por ejemplo a partir de Anhídrido Maleico y Dietilenglicol, adicionado con pequeño exceso del glicol.

La resina resultante contiene, a intervalos regulares, una doble ligadura del Anhídrido, la cual es capaz de polimerizar por adición. Si la resina se disuelve en un monómero vinílico, como el Estireno, y se agrega un iniciador, se forma un polímero tridimensional rígido e insoluble.



### III.3.2 Polimerización por Adición.

Las reacciones de polimerización de monómeros no saturados se pueden clasificar en dos grandes grupos :

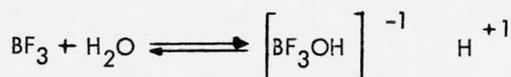
- a) Polimerización Iónica
- b) Polimerización por Radicales Libres.

Esta clasificación se hace en base al mecanismo de iniciación de la reacción. La polimerización iónica es iniciada mediante la adición de pequeñas cantidades de sustanciasceptoras o donadoras de electrones, para la polimerización catiónica o aniónica, respectivamente. Mientras que en la polimerización por radicales libres, la apertura de una insaturación se hace mediante el ataque de un ente químico con un electrón desapareado, activando así una molécula de monómero. La molécula activada ataca a su vez a otro monómero y así sucesivamente.

En ambos casos, el centro de activación está localizado en el extremo creciente de la cadena, pudiendo ser un radical libre, un ión carbonio (Polimerización Catiónica) o un carbanión (Polimerización Aniónica).

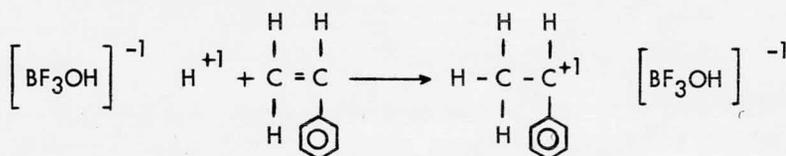
### III.3.2.1 Polimerización Catiónica<sup>(10)</sup>

Los monómeros vinílicos susceptibles de polimerizar por este mecanismo deben de contener, preferentemente, sustituyentes que promuevan la polarización de la doble ligadura de tal forma de facilitar el ataque de un agente electrofílico. En consecuencia, la polimerización catiónica es catalizada por reactivos fuertemente electrofílicos, tales como  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ , etc. Estos catalizadores son activados generalmente por un co-catalizador, por ejemplo el agua.

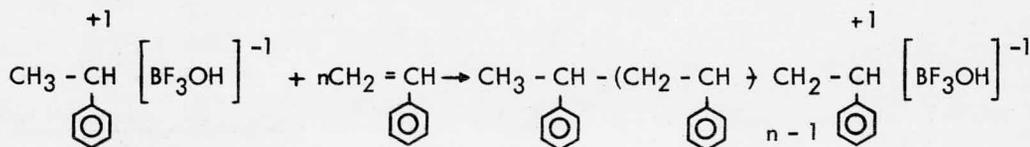


El protón liberado es el que inicia la reacción en cadena, adicio\_  
nándose a una molécula de monómero:

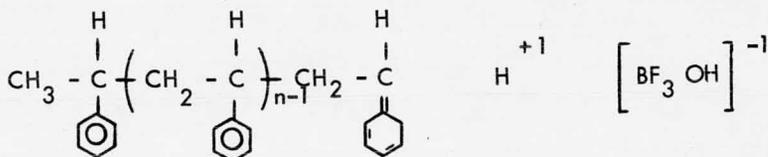
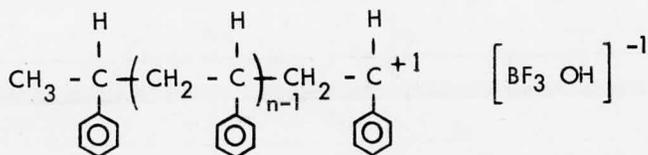
a) Iniciación.



b) Propagación. Un monómero se adiciona al ión carbonio inicial, formando un nuevo ión carbonio. La reacción continúa sucesivamente cuando una cadena con un ión carbonio terminal:



c) Terminación. Una de las formas de terminación de la cadena activa es la trans\_ posición del ión carbonio mediante la eliminación de un protón, dando origen a una insaturación terminal:



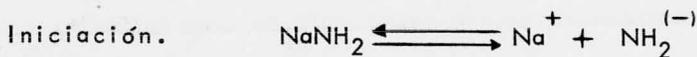
En esta etapa se regenera el catalizador.

### III.3.2.2 Polimerización Aniónica.

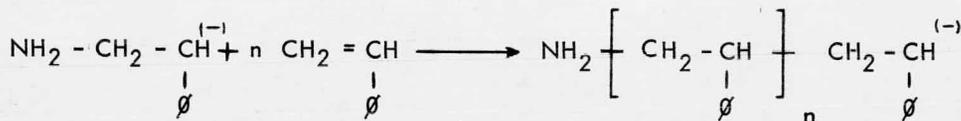
La polimerización aniónica es favorecida cuando los sustituyentes de los monómeros vinílicos son electronegativos, es decir, que atraen electrones de la doble ligadura. La reacción es efectuada en presencia de reactivos capaces de producir carbaniones, tales como los metales alcalinos y los reactivos de Grignard. Uno de los ejemplos clásicos de la poliadición iónica es la reacción entre el sodio metálico y el estireno en amoniaco líquido: <sup>(12)</sup>

a) Iniciación. El sodio en amoniaco líquido forma la amida de sodio; el ión amida ataca a una molécula de monómero, formando un carbanión. Este carbanión ataca a otro monómero, y así sucesivamente, hasta la terminación.

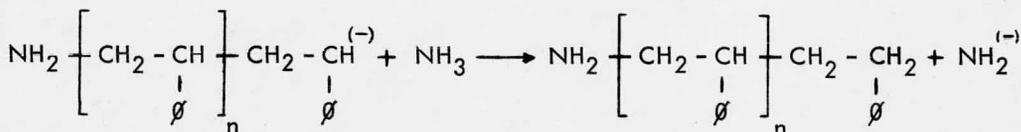
Mecanismo :



Propagación.



Terminación.

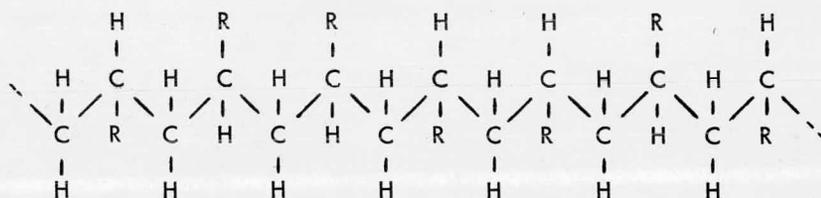


En la terminación, la cadena viviente neutraliza su carbanión terminal mediante la abstracción de un protón, ya sea del solvente, de algún monómero o de alguna otra cadena.

La polimerización iónica se caracteriza por altas velocidades de reacción a bajas temperaturas.

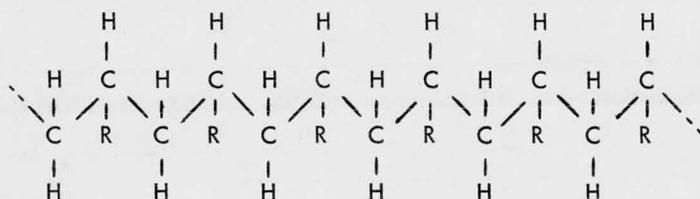
En cuanto a la polimerización por radicales libres, ésta se tratará mas ampliamente en el capítulo siguiente .

**Polimerización Estereorregular.** Los polímeros vinílicos, obtenidos con los iniciadores convencionales, son de un carácter cristalino muy pobre. Esto es consecuencia del arreglo espacial al azar de los sustituyentes en las cadenas. Esta configuración azarosa no les permite fácilmente encajar en una estructura cristalina, (Polímeros Atácticos).

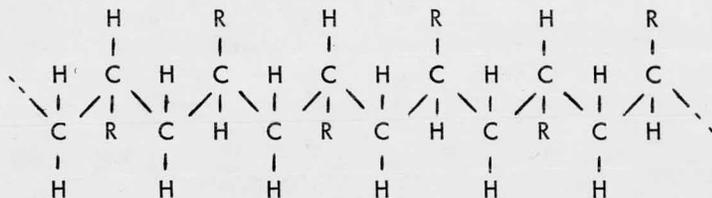


Polímero Atáctico

El desarrollo de polímeros con alta cristalinidad, mayor densidad, mayores puntos de fusión y mejores propiedades mecánicas es relativamente reciente. Estas propiedades las presentan los polímeros preparados con otro tipo de catalizadores, desarrollados por Ziegler y aplicados a los polímeros por Giulio Natta<sup>(20)</sup> Con estos catalizadores es posible obtener un alto grado de regularidad espacial de los sustituyentes a lo largo de las cadenas.



Polímero Isotáctico



Polímero Sindiotáctico

#### III.4 Métodos de Polimerización.

Las reacciones de polimerización por condensación normalmente se efectúan, en el laboratorio y a escala industrial, mediante procedimientos similares a los empleados para condensaciones de productos de bajo peso molecular. Los reactivos se mezclan en recipientes adecuados y se adiciona el catalizador. La reacción es iniciada calentando la mezcla, y continuada bajo un estricto control de la temperatura hasta alcanzar el grado de polimerización deseado. Las policondensaciones pueden realizarse en un solvente adecuado o con los reactivos en esta

do líquido o fundidos.

Cuando se utilizan monómeros polifuncionales para obtener estructuras reticuladas (resinas termofijas), la reacción se detiene cuando los polímeros son todavía solubles o se pueden fundir. Estas resinas son "curadas" posteriormente en el molde para obtener el producto final termofijo.

Por otra parte, las polimerizaciones por adición se pueden efectuar en fase homogénea o en fase heterogénea. En la polimerización en fase homogénea el monómero es un gas, un líquido o un sólido (Polimerización en Masa), o está totalmente disuelto en un solvente (Polimerización en Solución). Mientras que en la polimerización en fase heterogénea, el monómero está emulsionado (Polimerización en Emulsión) o suspendido (Polimerización en Suspensión) en algún solvente. Estos cuatro métodos son aplicables comercialmente a la polimerización por radicales libres.

Polimerización en Masa. En este caso, los únicos componentes de la mezcla reaccionante son: monómero, polímero e iniciador. Si el polímero es soluble en el monómero, la viscosidad se incrementa progresivamente con la conversión y, si no hay agitación, puede ocurrir la formación de gel, que corresponde a una viscosidad infinita. La velocidad de reacción es muy difícil de controlar, debido al calor de polimerización y la consiguiente autoaceleración. La disipación del calor desprendido es entorpecida por la alta viscosidad y la baja conductividad térmica del polímero; la conversión total del monómero es difícil por su baja difusión en un medio tan viscoso. Sin embargo, este método es utilizado para producir

objetos de diversas y útiles formas. La condensación del fenol-formaldehído se lle va a cabo en un molde, bajo presión; en forma similar se obtienen láminas de polimetil metacrilato.

Polimerización en Solución. La principal ventaja de este método de polimerización consiste en que el calor desprendido en la reacción es disipado por toda la masa de solvente-soluto y la elevación de la temperatura está limitada por el punto de ebullición del solvente; éste límite de temperatura restringe la velocidad de reacción, la cual también es abatida por la solvatación de las moléculas de monómero, lo que significa que la naturaleza del solvente y la concentración del monómero son factores determinantes en el desarrollo de la polimerización a una cierta temperatura. Los polímeros resultantes son de pesos moleculares relativamente bajos, comparados con los obtenidos por otros métodos, además, es difícil liberarlos de trazas de solvente remanente. Esto limita la aplicación industrial de éste método.

Polimerización en Emulsión.<sup>(10)</sup> Muchos monómeros vinílicos pueden ser polimerizados dispersándolos en un medio acuoso, que contenga un emulsionante y un iniciador soluble en agua. Las moléculas de surfactante propician la formación de micelas. Estas micelas atrapan una parte del monómero adicionado; una pequeña parte se disuelve en el agua, pero el mayor porcentaje es dispersado en pequeñas gotitas de monómero, cubiertas por una monocapa de surfactante, evitando así su coalescencia y asegurando la estabilidad de la emulsión.

La polimerización se inicia en el interior de las micelas, las cade-

nas de polímero crecen rápidamente, sobrepasando el tamaño de las micelas, el surfactante es adsorbido por las partículas de polímero, abatiendo su concentración en la fase acuosa y provocando la desaparición total de las micelas. Quedan solamente partículas poliméricas y conglomerados de monómero. Las moléculas de monómero se difunden, a través del medio acuoso, hacia las partículas de polímero en crecimiento, donde son adicionadas sucesivamente hasta la desaparición del monómero.

Los productos de reacción se obtienen como una dispersión acuosa ("látex") y no como una sola masa polimérica. La velocidad de polimerización y el peso molecular promedio del polímero resultante, son considerablemente mayores que en la polimerización en masa y en solución, a las mismas condiciones de reacción.

Este método ha demostrado alta eficiencia en la producción en gran escala de polímeros de alto peso molecular.

Polimerización en Suspensión<sup>(12)</sup> Este método presenta las ventajas de la polimerización en emulsión, pero el producto obtenido es similar, en cuanto a pureza, al resultante de la polimerización en masa ya que no se utiliza ningún surfactante, sino que simplemente el monómero se polimeriza en suspensión en medio acuoso o en un no-solvente. El monómero líquido es dispersado mediante una agitación adecuada en pequeños glóbulos. Primeramente hay un periodo de inhibición, en el que se forma muy poco polímero y la viscosidad de los glóbulos líquidos casi no se altera. Posteriormente mas polímero es formado rápidamente y se disuelve en la parte del glóbulo líquido que aún es monomérica. En esta forma los glóbulos se

hacen cada vez más viscosos y pueden llegar a coalescer, a pesar de la agitación mecánica. Para evitar esto es conveniente adicionar pequeñas cantidades de estabilizadores de la suspensión que se adhieran a la superficie de los glóbulos, evitando su contacto directo. Después de esta etapa, las esferas están solidificadas a tal extremo, que ya no se aglomeran en sus colisiones. Las perlititas finalmente obtenidas se liberan del estabilizador mediante un lavado adecuado o por flotación.

Este método es un caso especial de la polimerización en masa, con la ventaja de estar enfriado eficientemente por la gran cantidad de líquido que rodea a los glóbulos. A pesar de esto, a menudo hay un aumento súbito de la temperatura del sistema durante la etapa de propagación, debido a la autoaceleración o efecto Tromsdorff.<sup>(10)</sup>

## CAPITULO IV

### POLIMERIZACION POR RADICALES LIBRES

El mecanismo de polimerización vinílica que ha sido objeto de investigaciones es el que se efectúa por radicales libres. Definiéndose como radical libre a una molécula o átomo con uno o más electrones desapareados<sup>(32)</sup>

#### IV.1 Mecanismo de Reacción.

El mecanismo de polimerización por radicales libres comprende tres etapas sucesivas bien definidas :

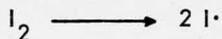
- 1) Iniciación.
- 2) Propagación.
- 3) Terminación.

##### IV.1.1 Iniciación.

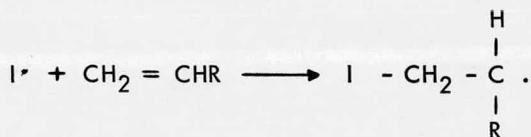
Los radicales libres pueden ser generados por la descomposición, espontánea o térmicamente inducida, de peróxidos, orgánicos e inorgánicos, compuestos azo, hidroperóxidos, etc. También mediante la apertura de la insaturación del monómero por efectos de la temperatura, por radiaciones ionizantes, o fotoquímica-

mente.

Un iniciador típico (peróxido) se descompone en dos radicales libres :



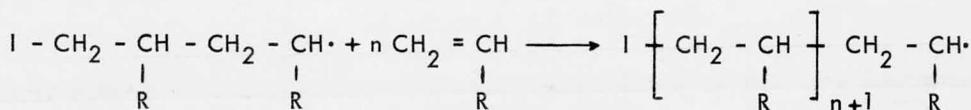
Un electrón  $\pi$  de la doble ligadura se aparea con el electrón del radical libre, para formar una unión entre éste y el átomo de carbono. El electrón  $\pi$  restante se desplaza hacia el otro átomo de carbono, originando un nuevo radical libre :



#### IV.1.2 Propagación.

El radical libre recién formado ataca a otra molécula, produciendo otro radical, y así sucesivamente.

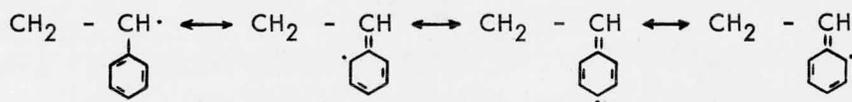




En esta etapa la secuencia de adiciones es muy rápida. El número total de adiciones individuales es igual al grado de polimerización.

La velocidad de propagación es afectada por la reactividad del par radical-monómero, la que a su vez depende de la naturaleza del sustituyente R.

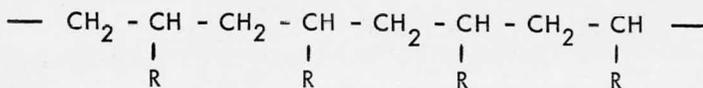
Si este sustituyente tiene insaturaciones conjugadas con la doble ligadura, la estabilización del radical por resonancia puede ser considerable, por ejemplo, el estireno:



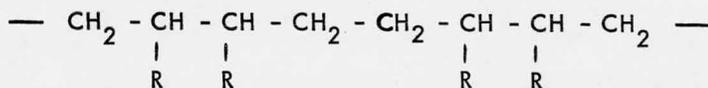
En este caso el monómero tiene más reactividad que su radical. En conclusión, la velocidad de reacción en la etapa de propagación entre un monómero más reactivo que su radical, es menor que la de aquellos monómeros poco reactivos que dan origen a un radical muy reactivo, por ejemplo: el metil metacrilato (poco reactivo) reaccionando con su radical (más reactivo).

La estructura de la cadena en crecimiento dependerá de la estabili

dad relativa de los radicales y de la influencia directora, tamaño y localización del sustituyente. Normalmente el arreglo "cabeza a cola" es el más favorecido, a menos que los sustituyentes se atraigan mutuamente, en cuyo caso el arreglo será "cabeza a cabeza" o "cola a cola". Evidentemente, si la influencia directora del sustituyente es pequeña o nula, se obtendrá una secuencia azárosa de ambas estructuras.



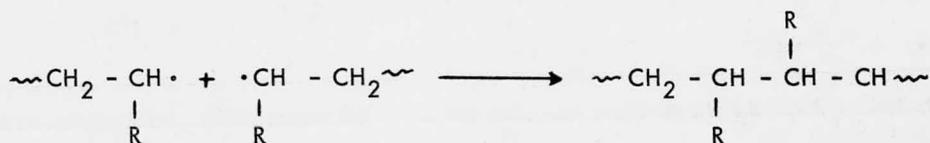
Arreglo "Cabeza a Cola"



Arreglo "Cabeza a Cabeza" o "Cola a Cola"

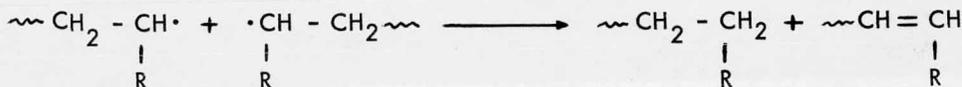
#### IV.1.3. Terminación.

La etapa de terminación se efectúa mediante el acoplamiento entre dos radicales poliméricos o entre un radical polimérico y un radical iniciador :



#### Acoplamiento entre dos radicales

y también por desproporcionamiento entre dos radicales, a través de la transferencia de un átomo de hidrógeno, produciendo una cadena con un extremo saturado y otra con uno de sus extremos no saturado:

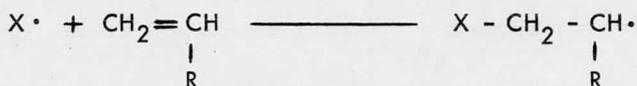
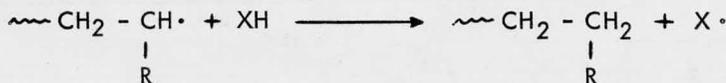


#### Desproporcionamiento

#### IV.1.4. Transferencia de Cadena.

Además de las reacciones que se han mencionado en las que participan radicales libres, estos pueden reaccionar con el solvente, con el monómero o con el polímero. Las reacciones de transferencia de cadena aparentemente se llevan a cabo en dos etapas. Primero, una cadena de polímero en crecimiento ataca a alguna molécula del sistema, produciendo una molécula de polímero estable y un radical libre pequeño. En la segunda etapa, el radical libre inicia una nueva cade-

na de polímero.



Como puede observarse, un radical o cadena en crecimiento es terminada y simultáneamente otra es inclada, sin ninguna disminución en el número de radicales libres.

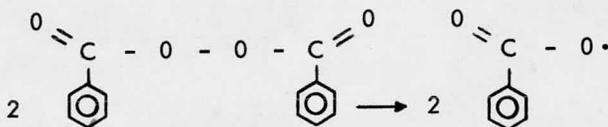
Si X es una molécula de solvente o de monómero, la reacción de transferencia de cadena tiende a abatir el peso molecular promedio del polímero, ya que termina prematuramente a las cadenas en crecimiento. Si la transferencia ocurre entre una cadena en crecimiento y una cadena terminada, el peso molecular promedio se incrementa debido a la formación de ramificaciones. Ciertos compuestos y solventes se utilizan como agente de transferencia de cadena para limitar el peso molecular promedio a un valor convenientemente bajo.

#### IV.2. Iniciadores.

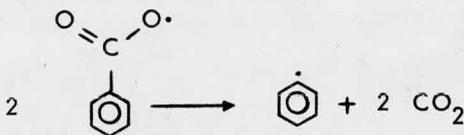
Cualquier sustancia que se descomponga espontáneamente, o bajo el efecto de un estímulo externo, en radicales libres puede ser utilizado como iniciador

de la polimerización vinílica.

Entre los iniciadores mas conocidos estan los peróxidos orgánicos, la mayoría de los cuales se puede disolver en el monómero o en una solución (no acuosa) del monómero. El peróxido de benzoylo es un típico generador de radicales libres, según el siguiente mecanismo :

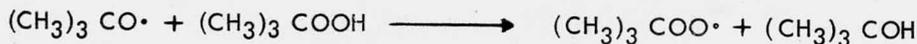


Algunos de estos radicales se descomponen posteriormente; liberando bióxido de carbono, para formar radicales fenilo:

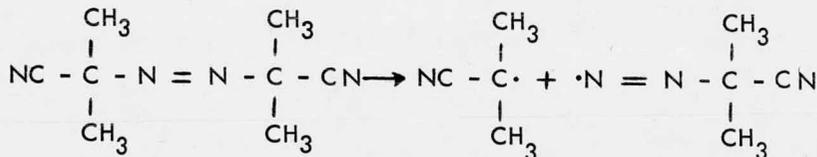


Otro iniciador orgánico comunmente utilizado es el hidroperóxido de terbutilo, cuyo mecanismo de descomposición es el siguiente:<sup>(31)</sup>



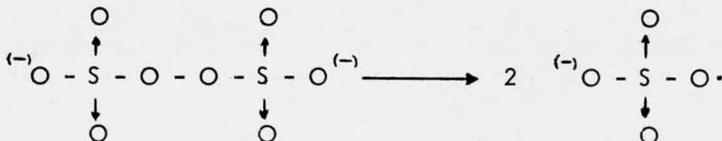


Entre el grupo de los azonitrilos simétricos destaca el azobisisobutironitrilo:<sup>(10)</sup>

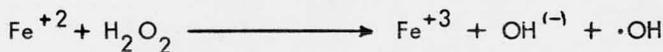


En las polimerizaciones en solución acuosa y en emulsión se usan iniciadores solubles en agua, entre los que están los persulfatos de amonio, sodio y potasio y algunos sistemas de oxidación-reducción.

El ión persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) tiene una unión oxígeno-oxígeno similar a la de los peróxidos orgánicos. Esta unión es térmicamente inestable y el ión sufre una ruptura homolítica para generar dos radicales-ión sulfato.<sup>(15)</sup>



Un sistema de oxidación-reducción que se utiliza en la polimerización vinílica es el par ión ferroso-peróxido de hidrógeno. El mecanismo de formación de radicales libres por este método es el siguiente:<sup>(32)</sup>



En cuanto a la iniciación térmica, el mecanismo de formación de radicales libres aún no ha sido explicado satisfactoriamente.

Por otro lado, el peso molecular del polímero es afectado por la concentración inicial del generador de radicales libres. A bajas concentraciones de iniciador se obtienen altos pesos moleculares y viceversa. Ahora bien, no todos los radicales producidos inician nuevas cadenas poliméricas, sino solamente una fracción de ellos. El valor numérico de ésta es el factor de eficiencia del iniciador,  $f$ , y fluctúa entre 0.6 y 1.0, dependiendo de su naturaleza química.

### IV.3 Inhibición y Retardamiento de la Polimerización.

Existen ciertas sustancias que cuando son adicionadas al sistema de polimerización, modifican la velocidad de reacción. Esta modificación puede ser de tres tipos, principalmente :

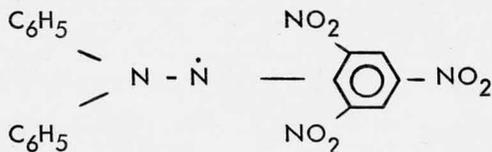
- a). Algunos compuestos aumentan la velocidad a la cual se lleva a efecto la polimerización. Si toman parte en la reacción y se recuperan sin cambios químicos al final de la misma se les denomina catalizadores, o simplemente aceleradores.
- b). Si se adiciona a la solución de monómeros e iniciador una sustancia que reaccione con los radicales libres producidos por el iniciador o con las cadenas en crecimiento incipiente, de tal manera de reducir la velocidad de reacción prácticamente a cero, ésta sustancia se comporta como un inhibidor de la polimerización.
- c). También existen compuestos cuya eficiencia de inhibición no es lo suficientemente alta como para detener totalmente la reacción sino que únicamente abaten en cierto grado, dependiendo de su concentración, la velocidad de polimerización. A esta clase de productos se les conoce como retardadores.

Tanto los inhibidores como los retardadores actúan de acuerdo al mismo mecanismo de reacción, es decir, interaccionando ya sea con las cadenas en proceso de crecimiento o con los radicales producidos por el iniciador. Esta interacción aparentemente se efectúa de la siguiente forma<sup>(10,32)</sup> ambos reaccionan con el ex

tremo vivo de la cadena, de una forma tal que se generen productos inactivos (aniquilamiento de una cadena naciente, químicamente activa, por un radical de inhibidor o de retardador). Los radicales que forman son de muy baja reactividad e incapaces de activar a las moléculas de monómero presentes en el seno de la reacción.

El tiempo que transcurre mientras el inhibidor es consumido en la reacción y durante el cual no ocurre una polimerización perceptible recibe el nombre de Período de Inducción. Una vez que todo el inhibidor ha sido consumido, la reacción se desarrolla a su velocidad normal.

Un ejemplo de un radical libre muy estable utilizado como inhibidor es el 2,2-difenil,1-picrilhidrazil :



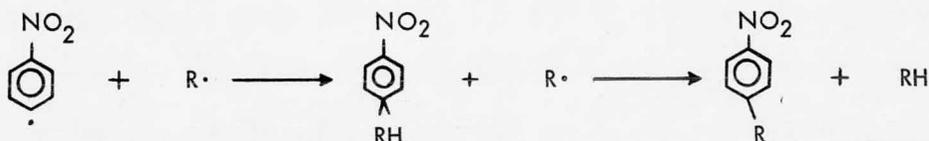
Este radical es de muy baja reactividad y no puede iniciar una cadena pero reacciona fácilmente con una cadena activa para formar un compuesto estable :



Hay además inhibidores y retardadores que no son radicales y que

actúan de manera más compleja, como las quinonas y algunos compuestos aromáticos nitrados, como el nitrobenzenu y el nitrosobenzenu. Estas sustancias reaccionan con los radicales libres del sistema de polimerización produciendo radicales de reactividad extremadamente baja, posiblemente estabilizados por resonancia.

Un mecanismo sugerido por C. C. Price<sup>(23)</sup> para explicar la inhibición o retardamiento debidos a compuestos aromáticos nitrados es el siguiente :



Como se mencionó anteriormente, los inhibidores producen un periodo de inducción, esto se debe a que preferentemente terminan cadenas. El tamaño del periodo de inducción es proporcional a la cantidad de inhibidor presente originalmente:<sup>(11)</sup>, Fig. 7.

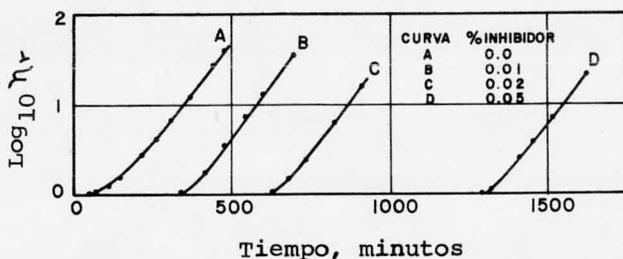


Fig. 7. Inhibición de la polimerización térmica del estireno a 90°C por benzoquinona.

Para mostrar el efecto de los inhibidores y retardadores en la polimerización térmica del estireno se citan los resultados de Schulz<sup>(26)</sup>, Fig. 8.

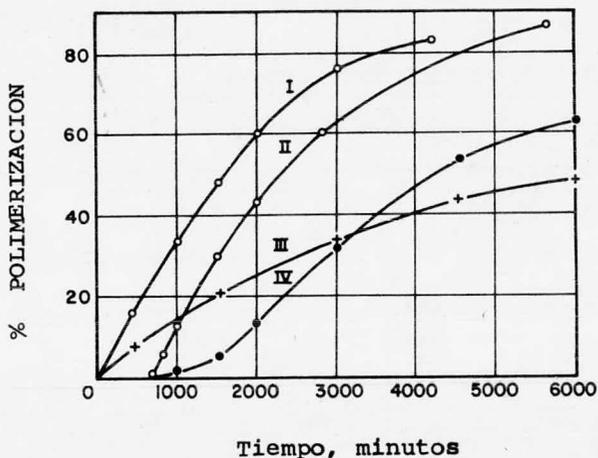


Fig. 8 Polimerización térmica del estireno en presencia de algunos inhibidores o retardadores.

En esta figura se observa que la adición de 0.1% de benzoquinona (curva II) genera un período de inducción en el que no hay reacción debido a que el inhibidor es consumido por los radicales térmicamente creados. De ahí en adelante la polimerización se efectúa en forma similar a la observada con el estireno puro (curva I). El comportamiento de la benzoquinona, en este caso, es el de un inhibidor ideal.

La adición de nitrobenceno abate la velocidad de reacción pero sin producir un período de inducción (curva III). Este comportamiento es el de un re-

tardador típico. El nitrosobenceno, (curva IV) observa ambos comportamientos ya que produce un período de inducción, después del cual la reacción se lleva a cabo a una velocidad menor que la del monómero puro.

El oxígeno también actúa como un retardador ya que convierte un radical de alta reactividad en uno de menor reactividad:<sup>(12)</sup>



Este radical peroxi, aunque es de baja reactividad, puede todavía adicionarse a una molécula de monómero para producir cadenas de polímero que contienen grupos peroxi a lo largo de ellas. Estos peróxidos son poco estables y se descomponen durante el curso de la reacción :



Los radicales generados pueden acelerar la reacción en cierto grado; de aquí que la presencia de cantidades moderadas de oxígeno en el seno de la reacción podría hacer que ésta presentara dos fases: un período de inducción, que dura hasta que todo el oxígeno se haya consumido y enseguida otra fase en la que la polimerización procede más rápido de lo normal.

Hasta aquí se presenta un panorama general del mecanismo de inhibición y retardamiento de la polimerización vinílica.

En un capítulo posterior se tratan otros inhibidores, que son específicos para la polimerización de monómeros acrílicos solubles en agua.

## CAPITULO V

### DESARROLLO Y EVALUACION DEL SISTEMA DE OBTURAMIENTO

La utilización de productos químicos para el obturamiento temporal o permanente de zonas altamente permeables de la formación, que sean capaces de penetrar profundamente a la zona problema y convertirse ya sea en geles semirígidos o en sólidos, es relativamente reciente. De acuerdo con este principio se han desarrollado obturantes químicos a base de sustancias inorgánicas, tales como la sílica-gel,<sup>(27)</sup> de polímeros naturales, como la goma guar reticulada,<sup>(21)</sup> etc. Recientemente se han desarrollado obturantes químicos basados en reacciones de polimerización entre monómeros sintéticos con el fin de obtener geles,<sup>(19)</sup> es decir, estructuras semirígidas tridimensionales en las que se encuentra contenido el solvente.

En este último principio se sustenta el desarrollo del sistema obturante involucrado en el presente trabajo.

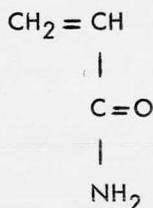
#### V.1. Obtención del Sistema Obturante.

El obturante químico permanente se obtiene mediante la copolimerización y gelación de dos monómeros sintéticos solubles en agua mediante un mecanismo de radicales libres.

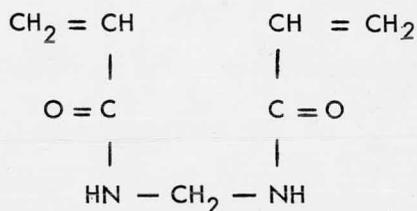
Como se señaló en un capítulo anterior, la obtención de estructuras

poliméricas reticuladas requiere que al menos uno de los monómeros sea polifuncional y, preferentemente, que el otro sea bifuncional.

Entre los monómeros vinílicos que satisfacen los requerimientos anteriores, comercialmente disponibles y económicamente accesibles están la Acrilamida, como monómero bifuncional y la N-N'-metilén bisacrilamida, como monómero polifuncional :



Acrilamida



NN' Metilén bisacrilamida

La reacción de copolimerización entre estas dos sustancias en fase acuosa se lleva a cabo fácilmente, debido a que sus reactividades son muy similares.<sup>(14)</sup> Esta reacción se efectúa por un mecanismo de radicales libres, mediante la adición de un agente iniciador adecuado. En este caso se pueden utilizar los peróxidos inorgánicos, preferentemente los persulfatos,<sup>(22)</sup> que son muy solubles en agua, fáciles de manejar, económicamente accesibles y estables durante su almacenamiento prolongado.

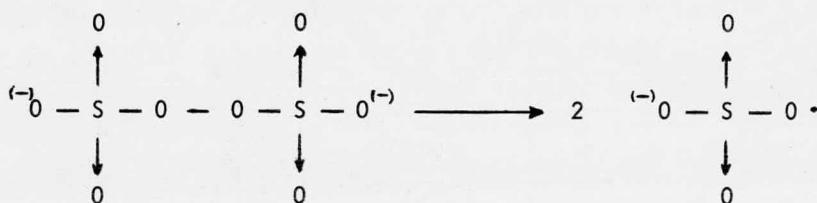
Comercialmente están disponibles los persulfatos de amonio, sodio y

potasio y aunque se puede utilizar cualquiera de ellos, la selección de alguno en particular esta influenciada por propiedades secundarias, tales como precio o solubilidad.

La aplicación de los persulfatos en las reacciones de polimerización en solución y en emulsión se basa en la capacidad de formación de radicales libres según la reacción :



El ión  $S_2O_8^{-2}$  tiene una unión O - O similar a la de los peróxidos orgánicos. Esta unión es térmicamente inestable y el ión puede sufrir una ruptura homolítica para generar dos radicales-ión sulfato. (15)



Estos radicales-ión sulfato son los que inician la reacción en cadena al adicionarse a las moléculas de monómero. La reacción de copolimerización se efectúa después de transcurrir un período de inducción, en el cual aparentemente la velocidad de reacción es nula. Este período de inducción se debe a la pre-

sencia de oxígeno naciente en el seno de la mezcla reaccionante, el cual inhibe temporalmente la acción del iniciador.<sup>(18,32)</sup> Una vez transcurrido el período de inducción, la copolimerización (gelación) se efectúa a su velocidad normal. Este período de inducción (tiempo de gelificación) se aprovecha en la práctica para colocar el obturante en la zona deseada ya que la solución conserva características de fluidéz, es decir, de bombeabilidad similares a las del agua. Por otra parte el tiempo de gelificación para una temperatura dada puede ser modificado variando la concentración de iniciador.

La temperatura de prueba tiene gran influencia sobre el tiempo de gelificación; a mayor temperatura menor tiempo de gelificación, es decir el tiempo disponible para colocar el obturante es corto cuando la zona a obtener es muy profunda o cuando se desea sobredesplazar la solución de obturante a una zona muy alejada de la pared del pozo. De aquí surge la necesidad de añadir un inhibidor de la polimerización que alargue el tiempo de gelificación del obturante.

Entre los inhibidores de la gelificación recomendados para este sistema se encuentran los ferricianuros,<sup>(17,24)</sup> el cloruro cuproso,<sup>(32)</sup> el nitrato férrico,<sup>(13)</sup> el cloruro férrico<sup>(12)</sup> y algunos más de menor eficiencia. En nuestro caso se utiliza como inhibidor el ferricianuro de potasio debido a que no afecta substancialmente la dureza final del obturante, dentro de cierto rango de concentraciones. Es necesario hacer notar que el mecanismo de inhibición de la polimerización mediante estos productos no ha sido investigado lo suficiente, aunque hay trabajos al respecto pero efectuando la polimerización por medio de radiaciones o foto

químicamente.(7,11,14)

## V.2. Evaluación de Laboratorio.

El sistema de obturamiento químico permanente fue sometido a pruebas de laboratorio de acuerdo a procedimientos previamente establecidos.(13)

Preparación del Sistema. Tanto los componentes orgánicos de la formulación como los inorgánicos tienen una alta solubilidad en agua, por lo que su preparación no presenta problemas.

La concentración de monómeros varía entre un 8 y un 12% en peso, con una relación Acrilamida/Metilénbisacrilamida aproximadamente de 20; pudiendo variar ésta última para obtener un gel de mayor o menor dureza si se disminuye o se aumenta la relación, respectivamente. A continuación se adiciona, si es necesario, una concentración de inhibidor, que será función de la temperatura de la zona en la que se va a colocar el obturante y por último se añade el iniciador con una concentración de aproximadamente el 0.3% en peso. Esta concentración puede aumentarse cuando se desea una rápida gelificación.

La solución de obturante preparada con la formulación completa no gelifica hasta que se alcancen las condiciones de temperatura programadas, de esta manera no se corren riesgos de una gelificación prematura en caso de presentarse problemas de tipo mecánico en una aplicación de campo. En el laboratorio se comprobó que la solución permaneció inalterable durante 8 días a temperatura ambiente,

sin ninguna modificación de sus propiedades.

**Determinación del Tiempo de Gelificación.** Con el fin de conocer el comportamiento de la formulación a diferentes concentraciones de inhibidor y a diferentes temperaturas, se determinaron los tiempos transcurridos desde la preparación del obturante hasta su gelificación.

El procedimiento de prueba consistió en preparar en vasos de precipitados los sistemas a evaluar, sometiéndolos después a las temperaturas de 50, 60, 70, 80 y 90°C mediante baños de aceite termostáticamente regulados y a presión atmosférica.

Con un medidor de tiempo de gelificación se obtienen, para cada concentración, los tiempos de gelificación de las formulaciones. Este aparato consiste de un mecanismo de relojería sincronizado al movimiento de un vástago que asciende y desciende en el seno de la solución hasta que ésta adquiere la suficiente dureza para atraparlo y parar automáticamente el reloj.

Los resultados obtenidos se presentan en la figura 9. En ésta se muestra una gráfica donde las abscisas corresponden a las temperaturas de prueba y las ordenadas, en escala logarítmica, a los tiempos de gelificación; apareciendo como parámetro la concentración de inhibidor.

**Comportamiento Viscoso a Presión y Temperatura.** Con objeto de simular el comportamiento viscoso de la solución de obturante al ser bombeada al pozo, se sometió a pruebas dinámicas de gelificación en un Consistómetro tipo Pana

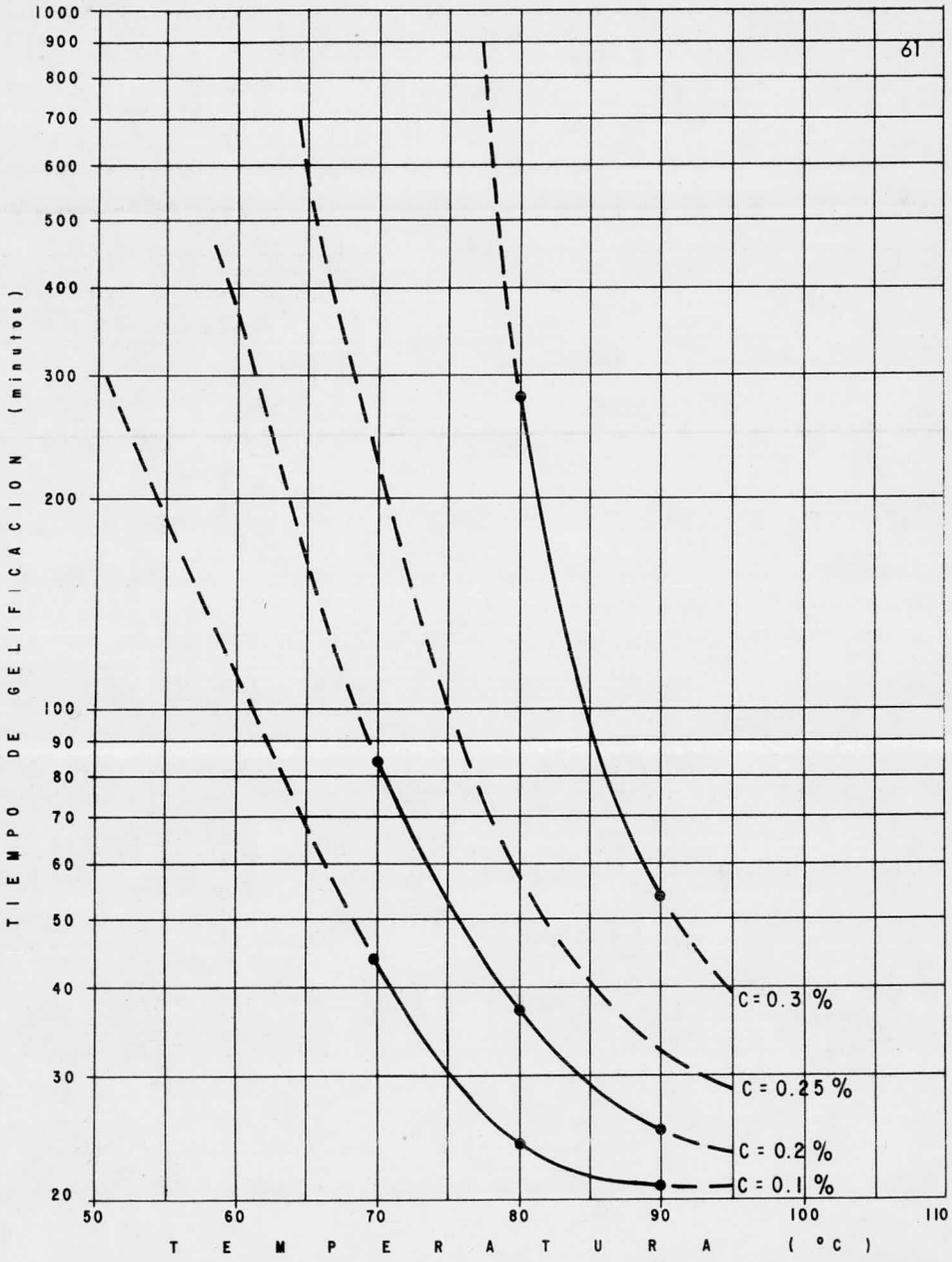


Fig. 9 .- Tiempos de gelificación del obturante en función de la temperatura y concentración del inhibidor a presión y temperatura.

merican. En las pruebas se aplicaron diferentes cédulas de calentamiento, las cuales consisten en representar en el equipo citado las condiciones de presión y temperatura que prevalecen desde la superficie hasta el fondo del pozo. La máxima presión aplicada fué de  $422.5 \text{ kg/cm}^2$  y las temperaturas finales fueron de 70, 80 y  $90^\circ\text{C}$ .

Los efectos combinados de presión y agitación disminuyeron los tiempos de gelificación con respecto a los obtenidos a presión atmosférica. Sin embargo la solución de obturante admitió mayor concentración de inhibidor, lo cual permitió obtener formulaciones con tiempos de gelificación entre 45 y 300 minutos, dependiendo de la temperatura, a condiciones reales de bombeabilidad. Los resultados se muestran en la fig. 10.

La gráfica que proporciona el consistómetro indica la variación de la viscosidad de la solución respecto al tiempo. La figura 11 es una gráfica típica obtenida con una formulación preparada con una concentración de inhibidor del 0.3% en peso. En dicha figura se observa como la viscosidad de la solución permanece constante durante aproximadamente el 90% del tiempo total de gelificación. En la última etapa la viscosidad aumenta hasta que gelifica la solución.

Determinación de la Efectividad del Obturante en la Reducción de la Permeabilidad. Para simular el comportamiento del obturante en un medio poroso se efectuó la siguiente prueba :

Núcleos de arenisca Berea de diferentes longitudes y permeabilidad-

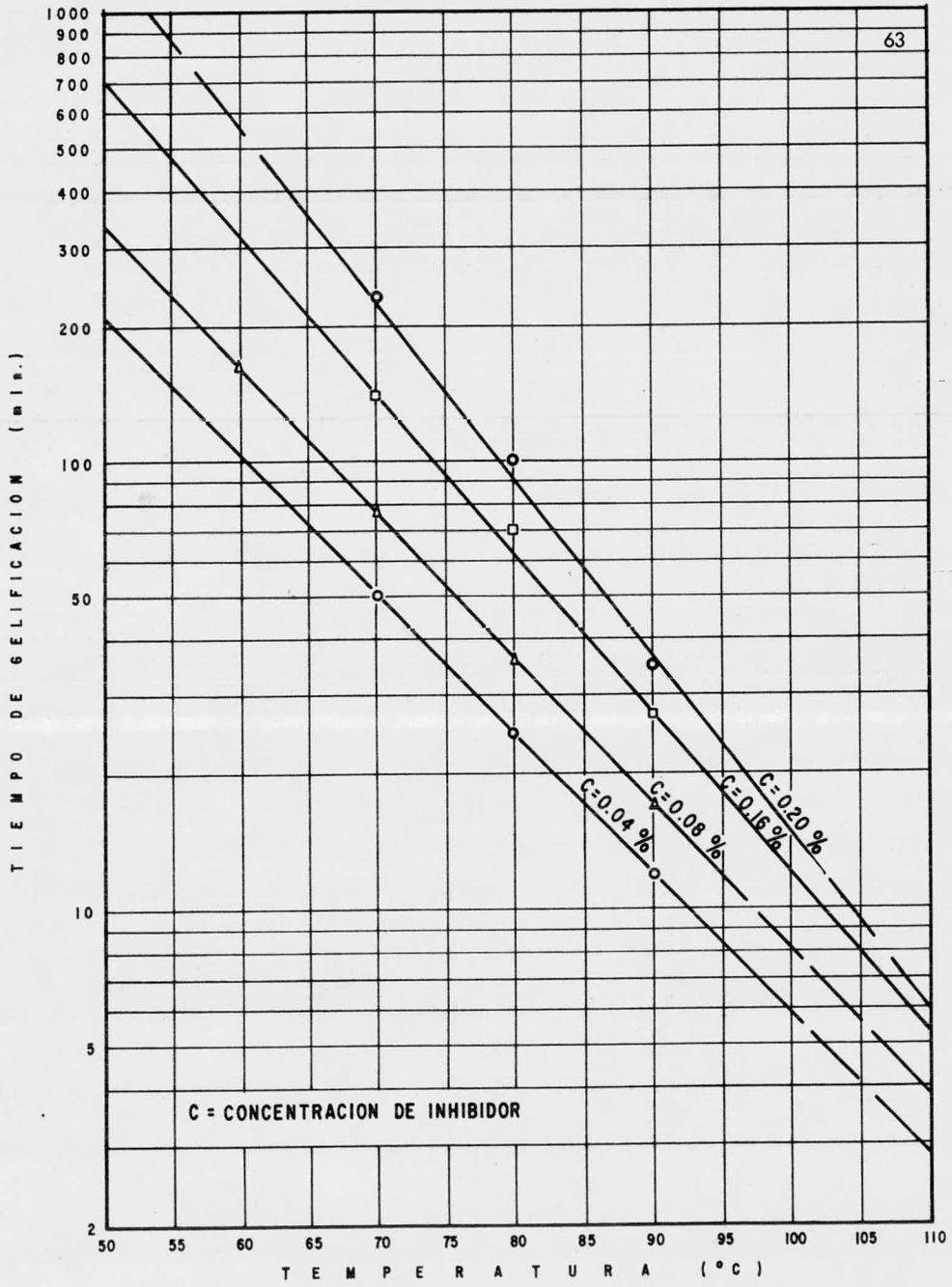


Fig.10.- Tiempos de gelificación del obturante en función de la temperatura y de la concentración de inhibidor a presión atmosférica.

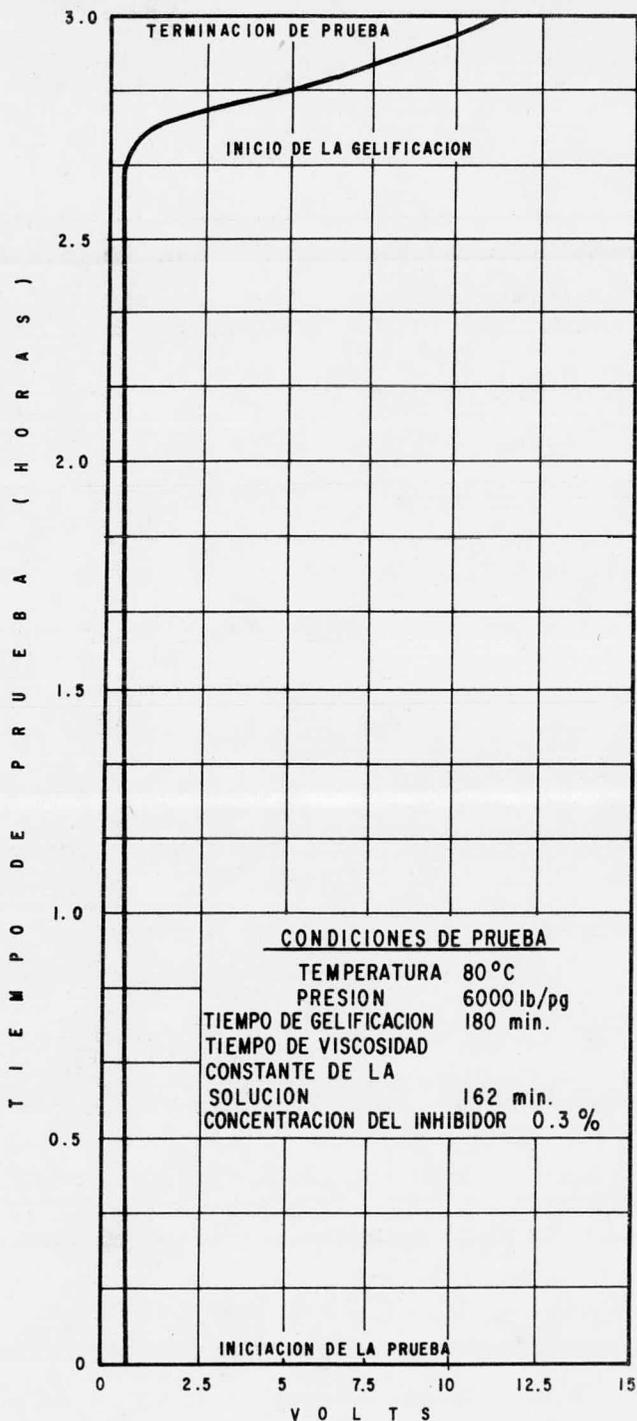


Fig. II.- Gráfica proporcionada por el consistómetro sobre el comportamiento viscoso del obturante

des, fueron saturados con solución de 50 000 ppm. de NaCl y empacados como se muestra esquemáticamente en la fig. 12. A cada núcleo se le inyectó aceite diesel hasta alcanzar la saturación residual de agua, es decir hasta que solamente saliera diesel por el otro extremo del núcleo. A continuación se inyectaron 10 volúmenes porosos de obturante en dirección opuesta al flujo de aceite, con el objeto de simular el sentido de la inyección en el pozo. El sistema se mantuvo estático y a la temperatura de prueba hasta asegurar la gelificación del obturante. Para esto se tomaron muestras de la solución de obturante antes y después de su inyección al medio poroso y se mantuvieron en el baño de temperatura constante observando periódicamente el estado físico de la solución. Una vez que las muestras gelificaron, indicando que la solución en el medio poroso también había gelificado, se inyectó nuevamente aceite diesel, determinándose la reducción de la permeabilidad al aceite provocada por el obturante.

Para simular medios porosos de alta conductividad, se prepararon empaques de arena sílice malla 50-80 en sustitución de los núcleos de formación. Un diagrama del portamuestras empleado en estas pruebas se presenta en la fig. 13. Los resultados obtenidos en esta prueba se muestran en la tabla No. 1.

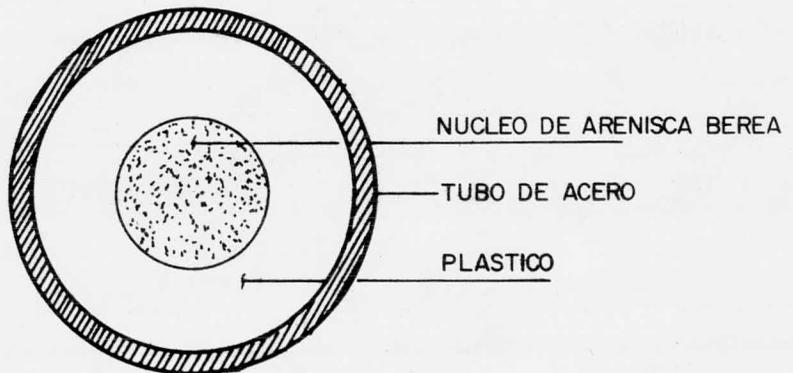
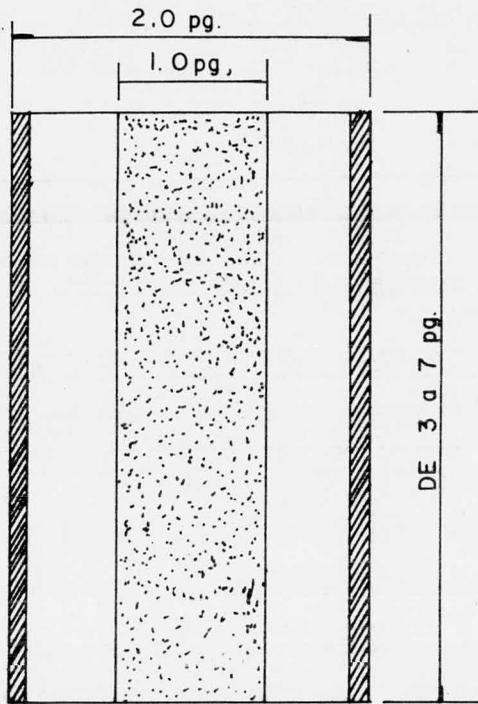


Fig. 12 :- Empaques de arenisca berea usados para evaluar la efectividad del producto en la obturación de medios porosos.

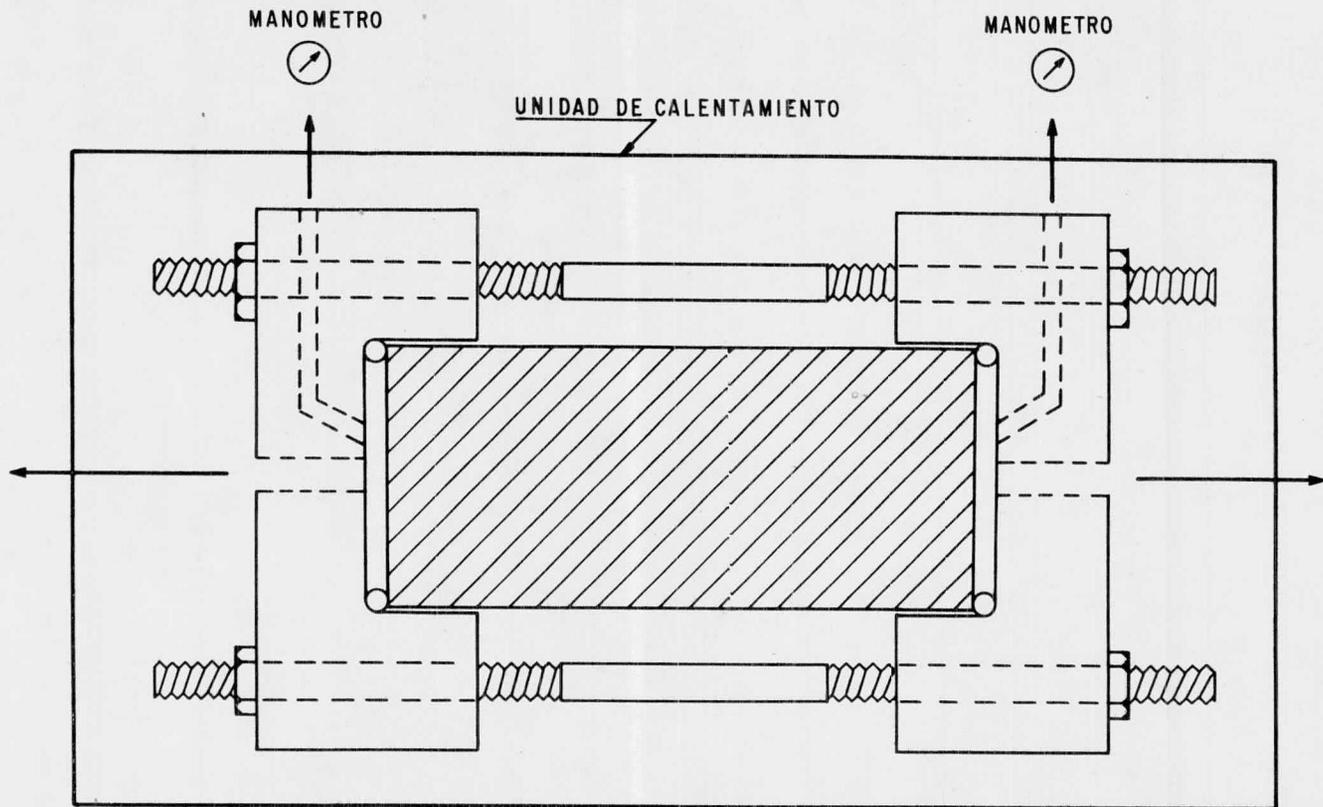


Fig.13.- Diagrama del portamuestras empleado para determinar la efectividad del obturante en la reducción de permeabilidad.

TABLA 1. EFECTIVIDAD DEL OBTURANTE PARA EL SELLADO DE MEDIOS  
POROSOS Y PERMEABLES

Núcleo	Antes del Tratamiento			Después del Tratamiento			% Reducción de Ko
	p(atm)	q(cm <sup>3</sup> /seg)	Ko*	p(atm)	q(cm <sup>3</sup> /seg)	Ko	
Berea	0.6	0.184	1.76	11.61	0.054	0.0268	98.5
Berea	0.3	0.135	4.67	0.774	0.178	1.17	75.0
Berea	1.6	0.104	0.658	14.5	0.0026	0.002	99.8
Berea	1.45	0.148	1.395	19.3	0.037	0.0262	98.0
Arena sílice, mallas 50-80	0.066	0.114	16.65	0.774	0.644	0.832	95.0

\* Ko = Permeabilidad al aceite.

#### Deteminación de la Presión de Sello en Tubos de Acero y Medios

Porosos. La finalidad de inyectar una solución de obturante en un medio poroso con siste en sellar efectivamente los canales de flujo. Este efecto se evalúa determinan do la presión necesaria para restablecer el flujo de fluidos a través del medio poroso obturado. Esta presión se denomina presión de sello y es función inversa de la per meabilidad del medio y directa de su longitud.

Para eliminar los efectos de permeabilidad se efectuaron determinaciones de presión de sello en tubos de acero de 0.10 cm de diámetro interior, simulando un canal poroso uniforme.

El procedimiento consistió en inyectar en tubos de diferentes longitudes, la solución de obturante y someterlos a una temperatura de 80 °C hasta su gelificación. Se probó un obturante con un tiempo de gelificación de 70 min. a 80 °C. Cada tubo obturado se sometió a presión hidráulica hasta vencer la resistencia la flujo provocada por el obturante. En la fig, 14 se presentan los resultados obtenidos.

Estabilidad en el Gel Resultante. Para determinar el comportamiento del gel con el tiempo y la influencia de varios fluidos sobre su estabilidad se efectuaron las siguientes pruebas :

- a) Estabilidad del gel con el tiempo. Esta prueba consistió en mantener una muestra de obturante gelificado a una temperatura de 80 °C durante 30 días. Al cabo de éste tiempo se verificó la consistencia del gel observándose que no mostraba ninguna alteración manifiesta.
- b) Estabilidad del gel en presencia de varios fluidos. Esta prueba consistió en adicionar al gel resultante, aceite crudo, diesel, ácido clorhídrico al 28%, sal muera (5000 ppm de NaCl) y agua dulce, manteniéndose a temperatura de 80 °C durante 48 horas. En ninguno de los casos se presentó alteración del sistema original.

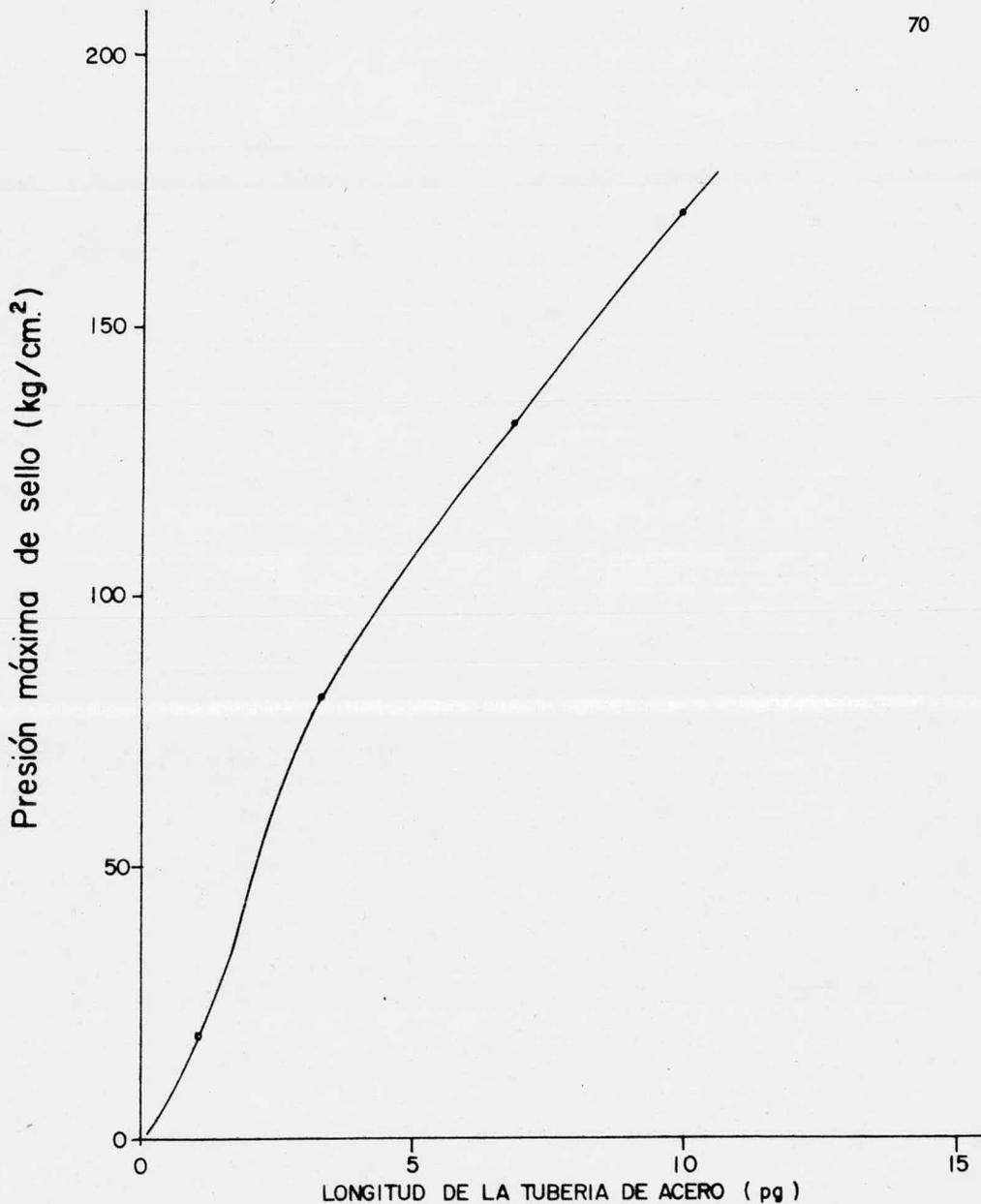


Fig. 14:- Presiones de sello medidas en tubería de acero de 0.10 cm. de diámetro interior y diferentes longitudes.

### Capacidad de la Formulación para Cambiar los Perfiles de Inyección.

Para verificar la efectividad del obturante para modificar los perfiles de admisión en proyectos de inyección de agua, se construyó un equipo especial, fig. 15. En este equipo se empaclaron dos medios porosos de diferente permeabilidad conectados en paralelo. Uno de los empaques (A) contenía un núcleo de arenisca Berea de 3.81 cm. de diámetro y 25.4 cm. de longitud; el otro empaque (B), formado de Arena Ottawa malla 50-80, tenía 1.70 cm. de diámetro y 25.4cm. de longitud. Ambos empaques fueron saturados con solución de 50000 ppm de NaCl. Al núcleo más permeable (B) se le desplazó aceite estabilizado hasta no obtener salmuera en el efluente (saturación residual de agua) y a continuación se le inyectó salmuera hasta alcanzar la saturación de aceite residual. Al otro empaque (A), después de saturarlo con salmuera, se le desplazó aceite estabilizado, hasta obtener su saturación de agua residual y a continuación salmuera hasta su surgencia. Esta prueba se realizó con objeto de simular un problema típico de canalización de agua.

Después de preparados los empaques, se desplazó salmuera a gasto constante a través del juego de válvulas (C) de tal manera que pudiera fluir por cualquiera de los empaques. Como se esperaba el flujo se canalizó por el empaque de mayor conductividad (B). A continuación se desplazó la solución de obturante en igual forma, permitiendo que la solución siguiera la dirección natural de flujo (zona de mayor conductividad). Se mantuvo estático el sistema a una temperatura de 80 °C hasta que el obturante gelificó.

Después de ésta etapa, se inició la inyección de salmuera, observán

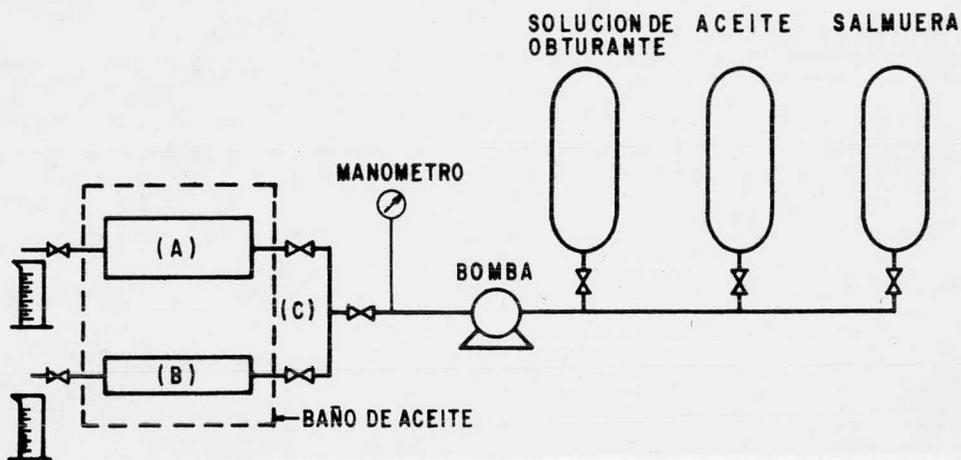


Fig.15.— Esquema del equipo empleado para simular la obturación de una canalización en proyectos de inyección de agua.

dose el obturamiento total del empaque más permeable (B), de tal manera que el flujo esta vez fué a través del empaque no alterado (A), recuperándose la mayor parte del aceite que contenía.

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha expuesto una breve revisión acerca de la Química en los Polímeros en base a la cual se desarrolló y evaluó en el laboratorio un agente obturante apropiado para su aplicación en diferentes procesos de la explotación del petróleo. De éste estudio se concluye :

1. Es factible utilizar los principios de la Química de Polímeros con la finalidad de auxiliar en la solución de problemas relacionados con el movimiento de fluidos tanto en la vecindad del pozo como en el yacimiento.
2. Se ha desarrollado un agente obturante basado en la reacción de copolimerización de dos monómeros sintéticos solubles en agua, el cual tiene las ventajas de penetrar aún en zonas poco permeables de la formación y formar una barrera impermeable al movimiento de fluidos.
3. El producto desarrollado se puede aplicar principalmente en el control de pérdidas de circulación durante la perforación de pozos; en el control de entrada prematura de agua en zonas productoras y para evitar la canalización de agua en proyectos de recuperación secundaria.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Ander, P. y Sonnessa, A. J. Principios de Química. Págs. 680 - 689. Editorial Limusa. México (1975).
2. Benthough, W. I. and Ross, I. C. " Effects of Salts of Metals on Vinyl Polymerization " Trans. Faraday Soc. 62, 2551 - 2263 (1966).
3. Berber Gutiérrez, R. "Problemas de Perforación Relacionados con Lodos ", Marzo de 1964 (Trabajo Inédito).
4. Billmeyer, F. W. Textbook of Polymer Science. Interscience Pub. Co. New York. (1962).
5. Carothers, W. H., Chem. Revs., 8, 353 (1931).
6. Carothers, W. H., J. Am. Chem. Soc., 51, 2548 (1929).
7. Collinson, E., Dainton, E. S., Smith, D.R., Trudel, G.J. and (in part) Tazuke, S., "The Oxidation and Reduction of Free Radicals by Metal Ions in Aqueous Solution" Disc. Faraday Soc., No. 29, 188-204 (1960).
8. Collinson, E., Dainton, F.S., Mile, B., Tazuke S., and Smith, D.R. "Thermal Redox Reactions Between Metal Ions and Radicals in Aqueous Solutions". Nature, 198, 26-30, April 6, 1963.
9. Collinson, E., Dainton, F. S., McNaughton, G.S., "The Polymerization of Acrylamide in Aqueous Solution" Trans. Faraday Soc., 53, 476-498 (1957).
10. Flory, P. J. Principles of Polymer Chemistry Cornell University Press , Ithaca, N. Y. (1953).

11. Foord, S.G., *J. Chem. Soc.*, 48 (1940).
12. Groggins, P.H. *Unit Processes in Organic Synthesis*. McGraw-Hill Book Co. New York (1958).
13. Hiroshi Narita, Yoshiaki Sakamoto and Seishi Mashida "Polymerization of Acrylamide in the Presence of Ferric Nitrate", *Makromol. Chem.* 143, 279-281 (1971).
14. Hoyland, J.R., *Journal of Polymer Science, Part A-1*, 8, pp.885-901 (1970).
15. Huysen, E.S. *Free Radical Chain Reactions*. Wiley Interscience (1970).
16. Islas, S.C. y Ledesma S.A. "Métodos de Evaluación de Soluciones de Agentes de Obturamiento Temporal y Permanente" Instituto Mexicano del Petróleo. Abril de 1969.
17. McLaughlin, H.C., "Method of Placement of Polymer Solution in Primary Production and Secondary Recovery Wells" U.S. Patent No. 3 490-533 (Jan.20,70).
18. McLaughlin, H.C., Diller, J. and Ayres, H.J. Halliburton Services "Treatment of Injection and Producing Wells with Monomer Solution", SPE 5364, prepared for the Oklahoma City SPE Regional Meeting, Oklahoma City, Okla. March 24-25.
19. Morris, B.P. and Cocanower, R.D. *Chemicals for Drilling and Oil Production* "New Profile Pattern Control for Water Floods". Given at the Spring Meeting of the Southwestern district Division of Production. American Petroleum Institute March 1966.
20. Natta, G. et al., *J. Polymer Sci.*, 16, 143 (1955).
21. Pal Mix. The Work-Over Polymer Primer by Petroleum Associates of Lafayette Inc., Lafayette, La. 70501. Technical Bulletin.
22. Persulfates, Akzo Chemie, Amsterdam, Holland. Technical Bulletin.

23. Price, C.C. Mechanisms of Reactions at Carbon-Carbon Double Bonds Interscience Pub.
24. Rakowitz, D.H., "Control Systems for Soil Stabilizer Polymerization" U.S. Patent No. 2 940 729 (June 14, 1960).
25. Sandiford, B.B., Knight, R.K. "Oil Recovery Method" U.S. Patent 3 741 307 June 26 (1973).
26. Schutz, G.V., Chem. Ber., 80, 232 (1947).
27. Slobold, R.L. and Perez Palacio, R., "Properties of Silica Gel as a Plugging Agent in Porous Media" Producers Monthly, January 1965, pp. 6-20.
28. Smith, L.R., Fast, C.R. and Wagner, O.R. "Development and Field Testing of Large Volume Remedial Treatments for Gross Water Channeling" Journal of Petroleum Technology, August 1969. pp. 1025-1025.
29. Terán Z.J. "Apuntes de Plásticos y Silicones" (Trabajo Didáctico Inédito).
30. The University of Texas at Austin, "Applied Polymer Science for Engineers and Scientists" May 22-26 (1972).
31. Uri, N., Chem. Revs., 50, 375 (1952).
32. Walling, C. Free Radicals in Solution Pág. 4 John Wiley and Sons. London (1957).