

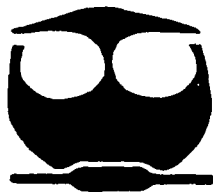


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DESARROLLO DE UN MODELO CINETICO CON EFECTOS  
DE CONTROL DIFUSIONAL EN POLIMERIZACION  
RADICALICA CONTROLADA TIPO INIFERTER.

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERO QUIMICO**  
**P R E S E N T A :**  
**ARTURO DE JESUS MENDOZA FUENTES**



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2002

106



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**Jurado asignado:**

**Presidente:** M. en C. Carlos Guzmán de las Casas

**Vocal:** Dr. Enrique Saldívar Guerra

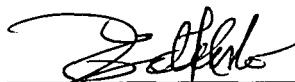
**Secretario:** Dr. Eduardo Vivaldo Lima

**1er. Suplente:** Dr. Rafael Herrera Nájera

**2o. Suplente:** M. en C. Minerva Estela Téllez Ortiz

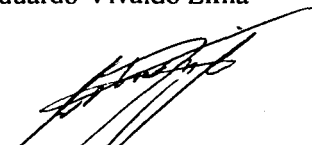
**Desarrollado en la Facultad de Química, Edificio D, Anexo al Lab. De Polímeros D-324**

**Asesor del tema:**



Dr. Eduardo Vivaldo Lima

**Sustentante:**



Arturo de Jesús Mendoza Fuentes

## ÍNDICE

Capítulo 1	Introducción.	1
1.1.-	Prefacio	1
1.2.-	Objetivos.	2
1.3.-	Estructura de la Tesis.	3
Capítulo 2	Polimerización Radicálica Controlada.	5
2.1.-	Principios de una Polimerización vía Radicales Libres.	5
2.2.-	Polimerización "Pseudo Viviente"/Controlada.	6
2.3.-	Requerimientos Cinéticos en una Polimerización Radicálica Viviente.	9
2.4.-	Estimación Cinética en una Polimerización "Viviente".	11
Capítulo 3	Iniferters.	17
3.1.-	Tipos de Iniferters	17
3.2.-	Iniferters Térmicos.	22
3.3.-	Tetrafeniletanos.	23
3.4.-	Mecanismo Iniferter.	24
Capítulo 4	Desarrollo del Modelo Matemático.	28
4.1.-	Mecanismo Completo.	29
4.2.-	Desarrollo del Modelo Matemático y Metodología de Solución.	33
4.3.-	Método de Momentos.	37
4.4.-	Procesos de Control Difusional.	48
4.5.-	Teoría de Volumen Libre.	49
Capítulo 5	Análisis de Resultados y Validación del Modelo.	56
5.1.-	Análisis Cualitativo.	56
5.2.-	Reacciones de Control Difusional.	64
5.3.-	Validación del Modelo con Datos Experimentales.	84
5.4.-	Simulación de Iniferter para Metacrilato de Metilo.	85
5.5.-	Simulación de Iniferter para Estireno.	99
	Conclusiones.	105
	Referencias.	107
Anexo 1.	Moléculas de Iniferter.	111
Anexo 2.	Nomenclatura.	115

## **AGRADECIMIENTOS.**

Con todo mi amor para mama Lupita<sup>+</sup>,  
a quien siempre tengo presente.

A mis padres,  
con gratitud.

A dios,  
por otorgarme una oportunidad más de vivir.

A la vida,  
que me ha dado la oportunidad de conocer y disfrutar la amistad.

Al profesor Cesar A. Rincón Orta, quien, aunque no lo sepa,  
gracias a el entendí el significado de las matemáticas.

A mi asesor, Dr. Eduardo Vivaldo Lima, por su invaluable  
ayuda y confianza que hicieron posible la presente tesis.

Al Dr. Enrique Saldívar, por su confianza y  
ayuda en el enriquecimiento de esta tesis.

Al Dr. Carlos Guzmán de las Casas por el  
tiempo otorgado al mejoramiento de esta tesis.

A la Facultad de Química,  
por tan excelente preparación tanto profesional como  
humana para enfrentar cualquier reto en el futuro.

A todos mis amigos de la facultad, mil gracias.

Por Financiamiento y Becas:  
CONACYT (Proyecto 31170-U)  
DGAPA-UNAM (Proyecto PAPIIT IN120599)

## INTRODUCCIÓN

### 1.1.- Prefacio.

Durante el transcurso de la historia de la humanidad, los polímeros han formado parte de la vida del hombre, como son: la celulosa, el hule natural y las proteínas de la carne, polímeros naturales que son imprescindibles para la vida del hombre. Sin embargo, el primer plástico sintético que se produjo fue la bakelita a principios del siglo XX. Desde entonces, se ha desarrollado investigación acerca de estos materiales, tratando de comprender la síntesis, estructura, propiedades y teniendo como objetivo la predicción y planeación de la macromolécula deseada de acuerdo a las necesidades que se tuvieran.

Actualmente, la ciencia se enfoca a sintetizar polímeros con propiedades físicas y químicas más específicas para aplicaciones muy especializadas: telecomunicaciones, automotrices, medicina, aeronáutica espacial, pinturas etc. Por lo tanto, los retos que se tienen hoy en día en el desarrollo de la ciencia de los polímeros son incrementar su funcionalidad, mejorar su procesamiento, tener menos residuos de materia prima, reducir costos y disminuir al máximo su impacto al ambiente. Existen varias maneras de alcanzar estos objetivos: una de ellas consiste en realizar polimerizaciones vía radicales libres, pero aunque la polimerización vía radicales libres puede producir una amplia variedad de materiales poliméricos, el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, y el número de grupos terminales son difíciles de controlar debido a la terminación irreversible

por desproporción o por combinación de las especies propagantes. Debido a esto, la síntesis de polímeros se ha enfocado recientemente en el control de las estructuras macromoleculares<sup>1</sup>. Esto incluye la preparación de polímeros con nuevas arquitecturas, como son cíclicas, tetraédricas, escalera, así como diferentes tipos de polímeros en bloque y estrella, distribuciones de pesos moleculares monodispersas y entrecruzamiento controlado. La síntesis de polímeros bien definidos requiere una alta selectividad química y regioselectividad<sup>2</sup>. Una alta selectividad química es observada en polimerizaciones “vivientes” donde el crecimiento de la cadena se ve escasamente afectado por reacciones de terminación. La selectividad química es probablemente el parámetro más importante debido a que afecta las dimensiones macromoleculares, define el número de grupos terminales en las cadenas poliméricas, y es un prerequisite para la formación de copolímeros en bloque<sup>3</sup>.

## 1.2.- Objetivos.

Los objetivos planteados en el desarrollo de este trabajo fueron los siguientes:

1. Estudiar sistemas de polimerización radicalica controlada tipo iniferter.
2. Proponer un mecanismo global de reacción para la homopolimerización de estireno y metacrilato de metilo en masa, partiendo de los mecanismos propuestos en la literatura.
3. Desarrollar y resolver un modelo matemático que permita describir la cinética de polimerización y evolución de pesos moleculares.
4. Realizar un análisis de sensibilidad de parámetros para el sistema en estudio.
5. Realizar la validación del modelo con datos experimentales tomados de la literatura.

Para alcanzar estos objetivos se contó con algunos programas de simulación desarrollados para polimerizaciones ATRP (atom transfer radical polymerization) y polimerización RAFT (reversible addition-fragmentation transfer), así como aplicaciones de estimación de parámetros para otros procesos de polimerización.

### **1.3.- Estructura de la tesis.**

En el capítulo 2 se describe la polimerización vía radicales libres. Después, se define la polimerización radicalica “pseudo viviente”/controlada y se mencionan las características que debe de tener un sistema tipo radicalico “pseudo viviente”/controlado para que sea considerado como tal. En la tercera parte del capítulo se mencionan los requerimientos cinéticos que debe tener una polimerización radicalica controlada. Por último, se realiza una estimación cinética de los sistemas “pseudo vivientes” .

En el tercer capítulo se define el sistema de polimerización radicalica “pseudo viviente”/controlada que se va a utilizar (iniferter). Después, se describen algunos de los tipos de moléculas de iniferter, y en la última parte se analizan algunas de las ventajas y desventajas de estos sistemas.

En el capítulo 4 se muestra el mecanismo completo de reacción del proceso iniferter y se desarrolla el modelo matemático completo para el mismo, desde el planteamiento de las ecuaciones de balance de materia, el cálculo de la conversión y la evolución de pesos moleculares por el método de los momentos, hasta una descripción de los procesos de control difusional y la teoría de volumen libre, la cual se implementa en el modelo para poder realizar la predicción de datos experimentales a altas conversiones.



En el capítulo 5 se muestran los resultados obtenidos mediante el análisis de sensibilidad de parámetros en cada una de las reacciones del proceso iniferter, así como el efecto de los parámetros de volumen libre en las reacciones del mecanismo iniferter. También, se analiza el efecto de auto aceleración en al mecanismo de reacción. Por último, se realiza una comparación de los resultados obtenidos contra datos experimentales tomados de la literatura para los sistemas de metacrilato de metilo y estireno en masa.

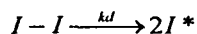
Finalmente, se establecen las conclusiones después de los diferentes análisis de resultados planteados en el capítulo cuatro. Además, en la parte final de este trabajo se dan todas las referencias bibliográficas que se utilizaron y en el apéndice se anexan las estructuras químicas de las moléculas de iniferter empleadas en la validación del modelo contra datos experimentales tomados de la literatura.

## POLIMERIZACIÓN RADICALICA CONTROLADA

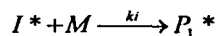
### 2.1.- Principios de una polimerización vía radicales libres<sup>2,4</sup>.

La polimerización vía radicales libres involucra cuatro reacciones elementales:

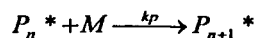
- (1) iniciación lenta con rompimiento homolítico de una molécula con baja estabilidad térmica (por ejemplo: peróxidos, compuestos diazo) ( $k_d < 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$ ).



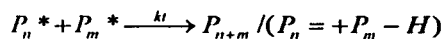
- (2) reacción relativamente rápida de radicales primarios con monómero, para generar las primeras especies propagantes (debido a que  $k_d < k_i [M]$ , la descomposición del iniciador es el paso determinante).



- (3) propagación rápida, con una regioselectividad moderada y una baja estereoselectividad ( $k_p \approx 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{seg}^{-1}$ ). La regioselectividad se observa con una disminución en las reacciones de terminación, y la estereoselectividad se refiere a que la cadena tenga la misma configuración de cadena.



- (4) terminación rápida entre radicales propagantes ( $k_t \approx 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{seg}^{-1}$ ).



Una síntesis típica de un polímero de alto peso molecular requiere una iniciación lenta, produciendo una concentración momentánea y baja de radicales, los cuales terminan en un proceso bimolecular. Debido a que la terminación es bimolecular, una concentración mayor de radicales produciría cadenas más cortas, además, el número de cadenas marcadas con reacciones laterales se incrementa a medida que aumenta el tamaño de las cadenas (ej. reacciones de transferencia en polimerización cationica y reacciones de terminación en procesos vía radicales libres). Por lo tanto, la obtención de polímeros bien definidos vía radicales libres, puede ser llevada a cabo solo si las cadenas son relativamente cortas, y la concentración de radicales libres es suficientemente baja.

Otra posibilidad de alcanzar una concentración estacionaria baja de radicales y cadenas cortas, consiste en el empleo de sistemas convencionales de iniciación con agentes de transferencia eficientes que regenerarían la misma (o similar) cantidad de radicales crecientes.

## 2.2.- Polimerización “Pseudo Viviente”/Controlada.

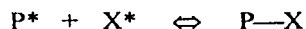
La polimerización “viviente” o controlada ha abierto una nueva ruta versátil en la síntesis de polímeros bien definidos, con baja polidispersidad y con diferentes tipos de arquitecturas. Recientemente, se han reportado varios sistemas basados en la terminación reversible de las especies propagantes, de tal manera que se pueda mejorar y aumentar la selectividad química<sup>5,6,7</sup>. Algunos de los sistemas “pseudo vivientes” más importantes son:

- 1) "Atom Transfer Radical Polymerization" o ATRP (basada en halocompuestos/metal de transición / ligando orgánico).
- 2) "Nitroxide Mediated Radical Polymerization" o NMRP (basada en compuestos de nitróxido).
- 3) "Reversible Addition Fragmentation Transfer" o RAFT (basada en la combinación de un radical iniciador con un agente de transferencia de cadena reversible )
- 4) "Iniferter" (basada en un compuesto que puede actuar como iniciador, agente de transferencia de cadena y como terminador reversible, simultáneamente).

Cada una de las polimerizaciones tipo radicálica "pseudo viviente"/controlada, tiene características muy particulares, como son el sistema de iniciación, o el tipo de especies químicas que inhiben el radical polimérico; sin embargo, la diferencia primordial, radica en el mecanismo específico de las reacciones de intercambio reversible entre polímero durmiente y radical polimérico<sup>8</sup>.

El mecanismo básico común para las diferentes variantes de polimerización tipo radicálica viviente está basado en un proceso alternativo de activación-desactivación como se muestra en las siguientes reacciones<sup>4</sup>:

1. Desactivación de un radical propagante con un radical estable a través de la formación reversible de una especie covalente durmiente, seguida por su rompimiento homolítico.



2. Transferencia degenerativa reversible, basada en las reacciones de intercambio entre radicales propagantes y especies durmientes.



3.- Desactivación reversible de una especie durmiente con un especie química para formar un radical persistente durmiente.



Donde la especie durmiente  $P-X$  puede ser activada mediante disociación térmica, fotoquímica y/o por estimulación química. En presencia de monómero  $M$ , el radical propagante  $P^*$ , continuará en propagación hasta que es desactivado en una especie durmiente  $P-X$ . Este ciclo es repetido suficientes veces de tal manera que cada cadena tenga la misma probabilidad de crecer.

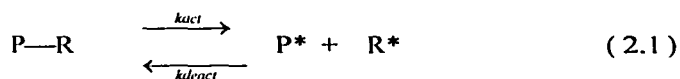
La evidencia más simple para identificar una polimerización radicálica “pseudo-viviente”/controlada, es el incremento lineal del logaritmo de la conversión con el tiempo de reacción y del peso molecular con la conversión.<sup>13,14</sup>

Estas técnicas han hecho que sea posible la síntesis de polímeros bien definidos; no obstante, como ya se mencionó anteriormente, para asegurar la terminación reversible, las reacciones de rompimiento de cadena, como son la terminación bimolecular irreversible, deben ser evitadas. Sin embargo, es muy difícil evitar las reacciones de rompimiento por completo. Por lo tanto, Matyjaszewsky et al.<sup>2</sup>, propusieron el nombre de polimerización radicálica “pseudo-viviente” o controlada, donde las comillas denotan la inevitable presencia de reacciones de terminación entre especies propagantes.

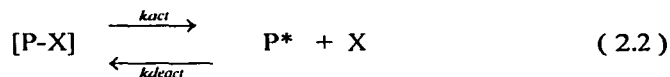
En la polimerización radicálica “pseudo-viviente”, se deben cumplir ciertas condiciones, como son: una iniciación rápida, es decir, que el iniciador se consuma por completo al comienzo de la reacción, y que el intercambio entre especies vivientes y durmientes sea rápido en comparación con la propagación y la terminación, como se analizará en la siguiente sección (2.3)<sup>4</sup>.

### 2.3.- Requerimientos Cinéticos en una Polimerización Radicálica “Pseudo Viviente”/Controlada<sup>2</sup>.

Como se discutió anteriormente, la síntesis de polímeros bien definidos mediante polimerización viviente, debe llevarse a cabo en sistemas con una concentración momentánea baja de radicales propagantes (concentración estacionaria), la cual debe ser desactivada reversiblemente para garantizar una cantidad relativamente grande de macromoléculas. Para controlar el peso molecular en forma suficiente, la rapidez de iniciación debe de ser, al menos, comparable con la rapidez de propagación. De esta manera, la especie durmiente se forma a partir de un radical propagante  $P^*$  y un radical primario proveniente del iniciador,  $R^*$ , el cual solamente puede reaccionar con el radical propagante  $P^*$ ; no puede iniciar la polimerización y tampoco puede reaccionar con el monómero  $M$  (ver capítulo 3). La especie covalente durmiente formada, posteriormente, sufre una ruptura homolítica para dar nuevamente las especies químicas  $P^*$  y  $R^*$  con una constante de activación  $k_{act}$ , y se vuelve a formar con la constante de rapidez  $k_{deact}$  como se muestra en la siguiente reacción:

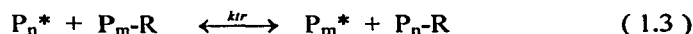


La función del radical primario proveniente del iniciador, con preferencia de terminación sólo con especies propagantes, puede ser también sustituido por una especie neutra ( $X$ ), para la formación reversible de la especie covalente durmiente estable.



Los requerimientos cinéticos para la ecuación (2.2); son idénticos a los ya mencionados en la ecuación (2.1), sólo que en el caso de la ecuación (2.2), esta reacción se lleva a cabo en sistemas de polimerización radicálica controlada tipo ATRP.

Existe otra posibilidad en la síntesis de polímeros con estructuras bien definidas. Los radicales a concentraciones bajas que se encuentran presentes, o que se forman continuamente durante una iniciación lenta, pueden reaccionar, en un proceso de transferencia, con algunos agentes que cambiarán a los radicales de una estructura igual o similar, en radicales crecientes. Esta transferencia es termodinámicamente neutra y debe ser considerada como un proceso de transferencia degenerativa. Si el intercambio de radicales se lleva de manera rápida y el cociente de cadenas terminadas con respecto al número total de cadenas es bajo, entonces se obtendrá un sistema bien definido:



Para este sistema, los principales requisitos para obtener un sistema "pseudo vivo"/controlado, consisten en que el radical creciente ( $P_n^*$ ) reaccione rápida y selectivamente con el agente de transferencia ( $P_m-R$ ), para intercambiar el radical  $R^*$  y formar una especie durmiente ( $P_n-R$ ) y un nuevo radical  $P_m^*$ , capaz de propagarse. Este último, después de la adición de  $m-1$  unidades de monómero, reaccionará nuevamente con un agente de transferencia de cadena ( $P_n-R$ ) para generar las especies  $P_m-R$  y  $P_n^*$ . Si este intercambio es rápido, se lograrán polímeros con bajas polidispersidades. Por lo tanto, es necesario mantener una concentración estacionaria baja de radicales  $P^*$  para reducir la posibilidad de terminación bimolecular.

De esta manera, existen pequeñas diferencias entre los sistemas (2.1) y (2.2), y el (2.3). En la reacción (2.1), una especie durmiente ( $P_n-R$ ) sufre una ruptura homolítica, formando un radical creciente y un radical primario ( $P_n^*$  y  $R^*$ ). En los casos (2.2) y (2.3), el radical creciente reacciona con un no-radical (especies con un número par de electrones); en el sistema (2.2), la concentración de estas especies es aproximadamente igual a la de las especies propagantes, obteniéndose un radical persistente que se encuentra en concentraciones altas. En el sistema (2.3), la concentración de las especies propagantes es mucho menor que la de las especies de transferencia, y los radicales inestables ( $[P_n-R-P_m]^*$ ) se forman solo como un producto intermedio. Si la pequeña cantidad de radicales propagantes es desactivada en los sistemas (2.1) y (2.2), entonces la concentración de radicales primarios ( $R^*$ ) se verá incrementada, ocasionando una disminución en la razón de especies activas con especies durmientes, y por lo tanto, en la rapidez de polimerización.

#### 2.4.-Estimación Cinética en una Polimerización "PseudoViviente"/ Controlada<sup>2</sup>.

Asumiendo estado estacionario para la concentración de cadenas durmientes:

$$-\frac{d[P-R]}{dt} = k_{act}[P-R] - k_{deact}[P^*][R^*] \approx 0 \quad (2.4)$$

$$[P^*]_{st} = k_{act}[P-R] / (k_{deact}[R^*]) \quad (2.5)$$

si  $[P^*] = [R^*]$ :

$$[P^*]_{st} = (k_{act}[P-R] / k_{deact})^{1/2} \quad (2.6)$$



Los radicales propagantes participarán en la propagación (sin variación de concentración) y en la terminación irreversible:

$$-d[P^*]/dt = k_i[P^*]^2 + k_{deact}[P^*][R^*] - k_{act}[P-R] \quad (2.7)$$

La terminación irreversible produce solamente cadenas inactivas mediante acoplamiento o por desproporción de radicales propagantes  $P^*$ . La concentración estacionaria de radicales propagantes es prácticamente constante porque, aunque algunas cadenas terminan, los radicales son rápidamente regenerados a partir de la gran cantidad de especies durmientes (las especies durmientes son de , al menos, un millón de veces más numerosas que los radicales propagantes). Debido a que se trata de un sistema "viviente", solo una pequeña fracción de las cadenas crecientes (durmientes y activas) pueden ser desactivadas ( $\approx 5\%$ ).

Además, este 5 % de cadenas terminarán con un tiempo  $\tau$  :

$$0.05[P-R]_0 = k_i[P^*]_{st} \cdot \tau \quad (2.8)$$

La ecuación (2.8), será válida solamente para una proporción relativamente baja de cadenas muertas ( $\leq 10\%$ ). También, la ecuación (2.8) es válida cuando la concentración de radicales primarios  $[R^*]$  no cambia significativamente en el tiempo. Esto sucede en sistemas con una alta tendencia a formar dímeros R-R, y también en sistemas donde los radicales  $R^*$  se encuentran en exceso, en comparación con los radicales propagantes  $P^*$ , desde el principio de la reacción. Si éste no fuera el caso, cada cadena que resultara desactivada, proporcionaría una molécula de radical primario  $R^*$ , observándose una disminución en la rapidez de polimerización, debido a la disminución de radicales crecientes.

Por lo tanto, si la rapidez de polimerización aparente no cambia con la conversión, entonces se puede decir que el sistema está basado en la transferencia degenerativa o que al inicio de la reacción se encuentra presente una cantidad excesiva de radicales primarios.

El monómero es consumido con una rapidez proporcional a la concentración de monómero, radicales propagantes y la constante de propagación:

$$-d[M]/dt = k_p[P^*][M] \quad (2.9)$$

Un 99% de monómero será consumido al tiempo  $\tau_p$ , el cual en un buen sistema "pseudo viviente", debiera ser comparable o más corto que el tiempo cuando 5% de las cadenas son terminadas ( $\tau$ ):

$$\ln([M]_0 / 0.01[M]_0) = k_p[P^*]_{st} * \tau_p \quad (2.10)$$

Combinando las ecuaciones (2.8) y (2.10) se obtiene:

$$[P^*]_{st} / [P - R]_0 \approx k_p / 100k_t \quad (2.11)$$

Si se desea un criterio menos riguroso (10 % de cadenas muertas con una conversión del 70 %), entonces :

$$[P^*]_{st} / [P - R]_0 \approx k_p / 10k_t \quad (2.12)$$

Por lo tanto, dependiendo de la calidad del sistema, se puede usar tanto la ecuación (2.11), como la ecuación (2.12).

En la polimerización de estireno, en donde los parámetros cinéticos son bien conocidos: (60 °C,  $k_p \approx 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$  y  $k_t \approx 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ), la concentración estacionaria de radicales propagantes, puede ser estimada de la siguiente manera:

$$[P^*]_{st} = [P - R]_0 k_p / k_t 100 \approx 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (2.13)$$

Tomando una concentración inicial de monómero  $[M]_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , y sintetizando un polímero con un grado de polimerización  $DP = 100$ , ( $[P-R]_0 = [M]_0/DP = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), se alcanzaría una conversión de 99 % después de  $\approx 4 \times 10^7 \text{ s}$ , que es más de ¡1 año!

La dinámica de activación (rompimiento homolítico) y desactivación (recombinación con un radical primario) es muy importante. El límite superior para la constante cinética de la reacción de recombinación entre radicales crecientes y radicales primarios está determinada por la difusión ( $k_{deact} \approx 10^9 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Además, si no existe un exceso de radicales primarios, entonces ( $[P^*] \approx [R^*] \approx 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), de manera que:

$$\begin{aligned} k_{act} &= k_{deact} [P^*][R^*]/[P-R] \approx \\ k_{deact} [P^*]^2/[P-R] &\approx 10^7 \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Por lo tanto, la activación es extremadamente lenta y 90 % de las especies durmientes serán consumidas después de ¡0.5 años!

Así, las primeras estimaciones para obtener un sistema bien controlado no son muy optimistas. Además, un sistema que provea polímeros bien definidos, requiere de reacciones extremadamente lentas y excluye aplicaciones prácticas.

La obtención de una concentración baja de radicales, ocasiona que la polimerización radicálica “pseudo viviente”/controlada se haga impráctica y lenta. La obtención de valores bajos en las constantes de activación (similares a las de la iniciación), inhabilitan la preparación de sistemas bien definidos debido a que no se lleva a cabo por completo la iniciación, lo cual se ve reflejado en un aumento del peso molecular promedio en número esperado y en una distribución de pesos moleculares más abierta. Todo esto debido a que la iniciación y el intercambio entre las especies propagantes y durmientes se llevan a cabo de manera lenta.

Existen tres posibilidades para hacer que se lleven a cabo de manera más rápida las polimerizaciones “pseudo vivientes”/controladas<sup>2</sup>. El primer método consiste en disminuir el criterio de un sistema bien definido. Por lo tanto, si se utiliza la ecuación (2.12), la cual tiene un criterio menos riguroso (10 % de cadenas muertas con una conversión del 70 %), reducirá el tiempo de polimerización 10 veces en comparación con el criterio utilizado en la ecuación (2.11). Llevando a cabo este nuevo criterio en el caso estudiado anteriormente de estireno, el tiempo de polimerización puede ser reducido de un año hasta un mes. De esta manera, el tiempo de reacción puede ser reducido, sin embargo, a expensas de una disminución en el control de la amplitud de la distribución macromolecular. El segundo método está basado en el incremento de la concentración de especies durmientes iniciales,  $[P-R]_0$ . El aumento de la concentración de especies durmientes iniciales reduce el grado de polimerización, a menos que el incremento de la concentración de especies durmientes este acompañado por un aumento en la concentración de monómero inicial  $[M]_0$ . De esta manera, al realizar una polimerización en masa de estireno con  $[M]_0=10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  se incrementará 10 veces más la concentración de especies durmientes y, por lo tanto, 10 la polimerización será 10 veces más rápida que en un sistema más diluido ( $[M]_0=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), sin que disminuya el grado de polimerización. Realizando este segundo método, el tiempo de polimerización se reduce de un mes a tres días. El tercer método se basa en el incremento del cociente  $k_p/k_t$ , pero una vez más existen muy pocas maneras de lograr esto. La primera radica en aumentar la temperatura de polimerización, ya que la energía de activación para la propagación es siempre mayor que para la terminación; el cociente  $k_p/k_t$  aumentará con el incremento de temperatura. Sin embargo, existe un límite en el aumento de temperatura, ya que por arriba de los  $100^\circ\text{C}$  ocurre una iniciación térmica (espontánea)

en los monómeros vinílicos. La segunda posibilidad de aumentar el cociente  $k_p/k_t$  consiste en un aumento de la presión del sistema. Se sabe que la propagación tiene un volumen de activación negativo y la terminación tienen un volumen de activación positivo (debido en su mayoría al efecto de la viscosidad), por lo que la propagación se verá favorecida a presiones más altas. La tercera posibilidad está relacionada con la viscosidad. La polimerización en masa provee de sistemas más viscosos con cocientes de  $k_p/k_t$  más grandes, los cuales acompañados del uso de un solvente adecuado favorecerán el sistema deseado. Además, el efecto Tromsdorff no es significativo en las polimerizaciones radicálica "pseudo viviente"/controlada porque los radicales son consumidos por los radicales primarios provenientes del iniciador. Finalmente, el cociente  $k_p/k_t$  cambia de manera drástica con la estructura del monómero. Por ejemplo, el cociente  $k_p/k_t$  crece en el siguiente orden etileno < estireno < metacrilato de metilo < acetato de vinilo < acrilato de metilo [(0.0005 < 0.03 < 0.2 < 1 < 2.1)  $\times 10^{-4}$  a 60°C].

## INIFERTERS.

### 3.1.- Tipos de Iniferters.

En 1982 Otsu et al<sup>15</sup> propusieron el nombre de Iniferters para ciertas especies químicas que pueden funcionar como iniciadores, agentes de transferencia y terminadores simultáneamente ("*initiator-transfer-terminator*"). Los Iniferters pueden ser clasificados como (a) fotoiniferters, o como (b) iniferters térmicos. Los fotoiniferters son principalmente compuestos del tipo N,Ndietilditiocarbamilo, mientras que los iniferters térmicos son compuestos a partir de fenilazotrifetilmetano y disulfuro de tetraetiltiuramio; son usualmente di-simétricos, o derivados de etano tetrafenil-sustituídos, con una estructura de enlace del tipo carbono-carbono, como el tetrafenilsuccinodinitrilo (TPSN), tetra(p-metoxifenilo) succinodinitrilo (TMPSN), pentafeniletano (PPE), 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-bis(trimetilsililoxi)-etano (TPSE) y 1,1,2,2-tetrafenil-1,2-bis(fenoxi)etano (TPPE). Los otros sustituyentes son -CN, -OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> y -CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>16,17</sup>. Este tipo de iniferters son usualmente utilizados para la polimerización de metacrilato de metilo. También, algunos iniciadores débiles como los: sulfuros, compuestos azofenilos, aminas, aminas alcóxicas, haluros y tioles, todos del tipo A-B (ver ec. 3-1), peróxidos, disulfuros y tetrafeniletanos del tipo C-C (ver ec. 3-2) funcionan como Iniferters.

Por otro lado, de acuerdo a la estructura de sus enlaces, los iniferters del tipo A-B y C-C funcionan de la siguiente manera<sup>15</sup>:

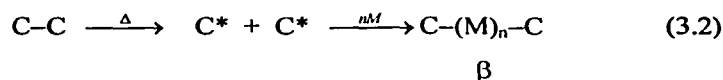
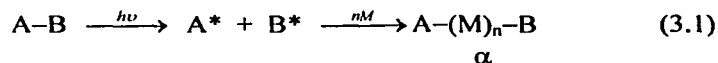


Figura 1. Tipos de Iniferters

Donde A\* en la ecuación (3-1) es un radical reactivo que participa en la iniciación de la reacción y posteriormente en la propagación. B\* es un radical poco reactivo que participa principalmente en la terminación por radical primario, para dar el polímero  $\alpha$ . En el caso de los iniferters con enlace C-C, ecuación (3-2), se generan dos radicales C\* poco reactivos que participan en la iniciación y en la terminación primaria para dar el polímero  $\beta$ , donde n es el número total de moléculas de monómero insertadas.

Entre los diferentes tipos de disulfuros de tiuramio, el disulfuro de tetra etil tiuramio<sup>18,19</sup> (figura 2 compuesto a; R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) resulta ser el mejor iniciador térmico y fotoquímico en la polimerización de estireno. Sin embargo, con otros monómeros como el acetato de vinilo y el acrilonitrilo, el compuesto a de la figura 2 funcionó como un iniciador o terminador débil, dependiendo de la reactividad del monómero utilizado.<sup>15</sup>

A partir de estudios cinéticos realizados por Otsu et al.<sup>15</sup>, se encontró que el disulfuro de tetra- etil- tiuramio no sólo funcionaba como iniciador, sino también como retardador, terminador y agente de transferencia de cadena. Estudios experimentales demostraron que los polímeros resultantes contenían dos fragmentos provenientes del iniciador en los extremos de las cadenas. Por lo tanto, la polimerización del monómero M con el iniciador *a* procede vía la disociación de *a* (reacción I), iniciación (reacción II), propagación (reacción III), terminación primaria (reacción IV), y por transferencia con *a* (reacción V), respectivamente como se muestra en la Figura 2.

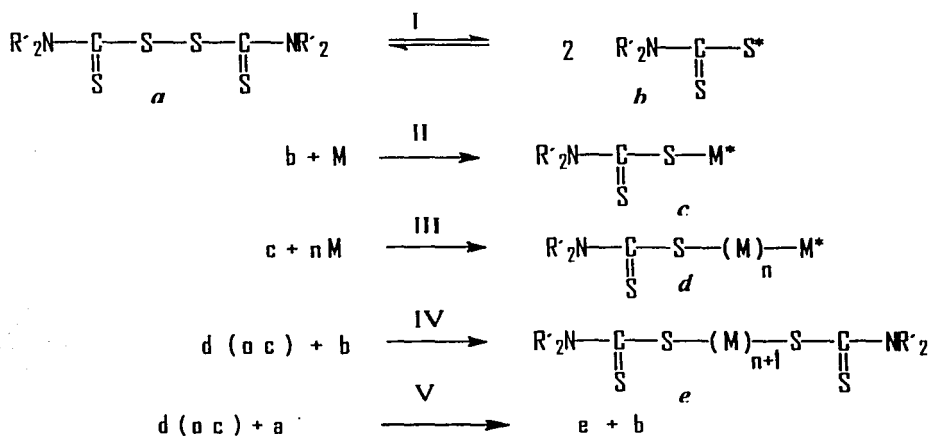


Figura 2. Reacciones que se llevan a cabo con una molécula de iniferter: (I)disociación del iniciador,(II)iniciación,(III)propagación,(IV)terminación primaria y (V)transferencia al iniciador.

La terminación bimolecular ordinaria no se lleva a cabo debido a que el radical primario *b* es más reactivo hacia la terminación primaria (terminación durmiente). La transferencia ocurre porque las constantes de transferencia son altas: 0.72 L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> para St y 0.48 L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> para MMA, a 60 °C.



Como se puede observar en la ecuación (3-2), los iniferters del tipo C-C tienen varias desventajas en comparación con los del tipo A-B, incluyendo la inhabilidad de controlar la reactividad del radical C\* para iniciar la polimerización con una molécula de monómero, o con la terminación primaria, así como la función del iniciador, la cual consiste en cambiar de un iniferter del tipo C-C a uno del tipo A-B durante la polimerización. Otra desventaja consiste en que el polímero producido por el disulfuro de tetra-etil-tiuramio (Figura 2; reacción IV o V), no es lo suficientemente favorable en la preparación de copolímeros, debido a que dos grupos ditiocarbamato se encuentran enlazados en diferentes átomos de carbono de las diferentes unidades terminales de monómero y, así, formar los enlaces  $\alpha$  y  $\omega$  respectivamente, siendo el enlace  $\omega$  más fácil de disociar que el enlace  $\alpha$  (ver Figura 3).

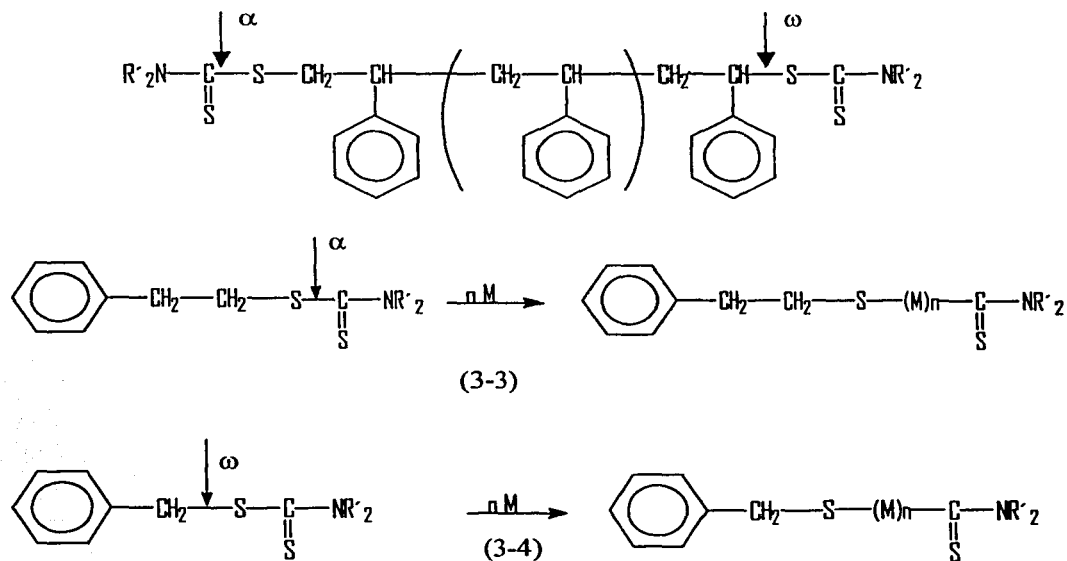
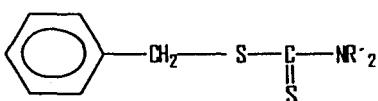
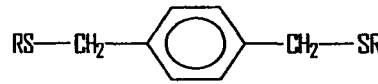
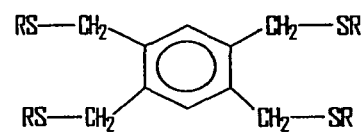


Figura 3. Disociación en diferentes enlaces

En la reacción (3-3) de la figura 3, las unidades monoméricas terminales enlazadas a los grupos terminales  $\alpha$  y  $\omega$  provenientes del iniciador corresponden a los radicales 2-feniletil-N,N-dietilditiocarbamato y Bencil-N,N-dietilditiocarbamato respectivamente. El radical formado a partir de la disociación del enlace  $\alpha$  (2-feniletil-N,N-dietilditiocarbamato) funciona como un fotoiniciador más débil que el radical formado a partir de la disociación del enlace  $\omega$  (Bencil-N,N-dietilditiocarbamato), el cual funciona como un excelente fotoiniciador debido a que el radical bencilo producido es similar al radical propagante de estireno. De esta manera, los iniferters del tipo A-B<sup>20,21,22,23</sup> pueden ser clasificados de acuerdo al número de enlaces de iniferter (funcionalidad) en varios tipos: monofuncional, bifuncional, trifuncional, tetrafuncional, pentafuncional, macromonómeros de iniferter, iniferter polifuncional, y en iniferter de gel de estireno.

	Iniferter Monofuncional
	Iniferter Difuncional
	Iniferter Tetrafuncional

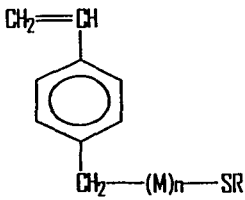
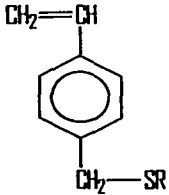
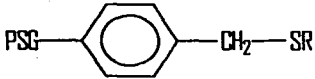
	Macromonómero
	Iniferter 4-vinilbencil-N,N'-dietilditiocarbamato
	Iniferter de Gel de Estireno

Figura 4. Ejemplos de Iniciadores (INIFERTERS)

### 3.1.- Iniferters Térmicos.

Los primeros iniferters térmicos se conocieron en el año de 1939, cuando Schulz<sup>15</sup> usó por primera vez 1,2-dicianotetrafeniletano y fenilazotriphenilmetano como iniciadores.

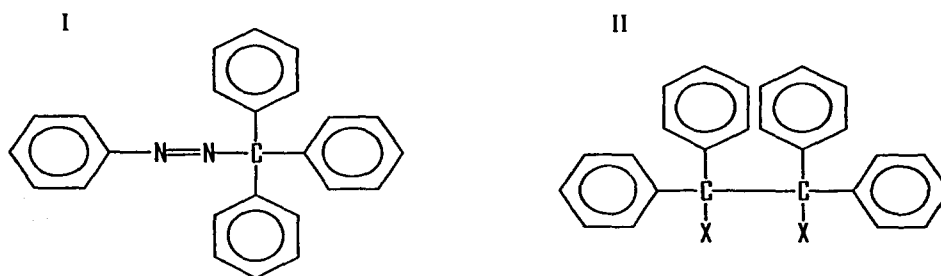


Figura 5. (I) fenilazotriphenilmetano, (II) 1,2-dicianotetrafeniletano(X=CN)

El fenilazotrifenilmetano, el cual es un precursor de radicales fenilo, ha sido usado como un iniferter térmico del tipo A-B. De acuerdo a la descomposición térmica de la molécula de fenilazotrifenilmetano en presencia de estireno, un radical fenilo bastante reactivo y un radical estable trifenilo participan en la iniciación y en la terminación por radical primario, respectivamente, obteniéndose poliestireno.

### 3.2.- Tetrafeniletanos.

Tetrafeniletanos 1,2-disustituídos sirven como iniferters del tipo C-C obteniéndose el polímero de la reacción 3-5<sup>15\*</sup>, (como se indica en la figura 6).

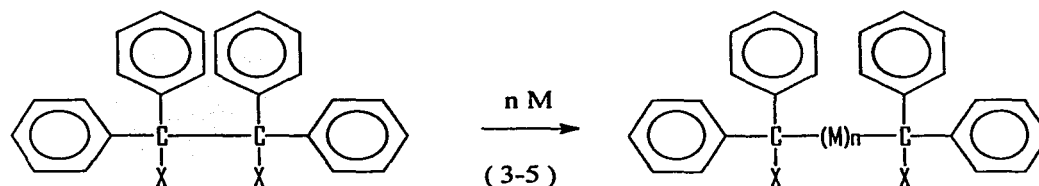


Figura 6. Polimerización con tetrafeniletano 1,2-disustituído

Donde X : CN, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, y OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

La polimerización "pseudo-viviente" procede debido a que los radicales difenil-metil sustituidos producidos son poco reactivos para la iniciación, pero más reactivos para la terminación primaria.

### 3.3.- Mecanismo Iniferter.

Mecanismo propuesto por Otsu et al.<sup>8,15</sup>

Este primer mecanismo muestra que el iniferter se disocia fotoquímicamente en un radical carbono R\* y en un radical ditiocarbamato Et<sub>2</sub>NCSS\*. El radical R\* es un radical bastante reactivo que puede iniciar la polimerización; el radical ditiocarbamato Et<sub>2</sub>NCSS\*, con una reactividad menor, reaccionará principalmente con los radicales propagantes RM<sub>n</sub>\* para formar especies covalentes durmientes, las cuales posteriormente pueden disociarse fotoquímicamente.

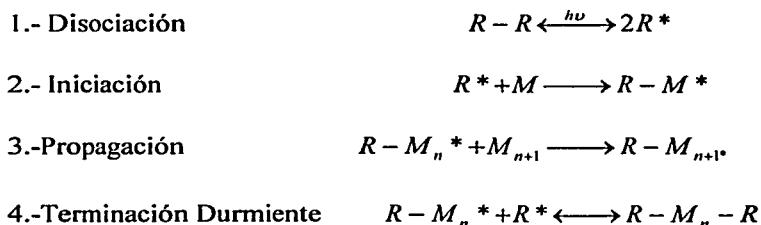


Figura 7. Mecanismo fundamental de una polimerización por INIFERTERS

Los radicales libres pueden ser clasificados de acuerdo a sus tiempos de vida media, desde radicales estables de vida larga, radicales de vida corta (poco reactivos), y radicales inestables (muy reactivos). Por lo tanto, el número de moléculas insertadas se encuentra determinado por la reactividad de los radicales provenientes del iniciador (radicales primarios). Así mismo, la reacción 4 (Figura 7) además de tener una fuerte dependencia con los radicales intermedios R-M<sub>n</sub>\* y R\*, también depende de las concentraciones de iniciador y monómero utilizadas.

Como ya se observó, los compuestos del tipo ditiocarbamato, tienen un grupo N,N'-dietil-tiocarbamil-tioilo (RS, R = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NC(S)), incluyendo los disulfuros de tiuramio, los cuales pueden ser fácilmente preparados, purificados y de fácil manejo. Tienen varias ventajas y también tienen algunas desventajas como las siguientes:

#### Ventajas

- (1) Los Iniferters del tipo A-B pueden ser preparados y purificados fácilmente.
- (2) Los iniferters que proporcionan radicales casi idénticos a los respectivos radicales propagantes producidos a partir de los monómeros utilizados, pueden ser polimerizados satisfactoriamente.
- (3) En presencia de (a), (ver figura 2) , y de BPO, el compuesto resulta ser un agente de transferencia de cadena muy eficiente, ya que se observa la formación del compuesto de la figura 8, el cual demuestra que el radical RS\* resultante de la transferencia de cadena, sirve como un terminador primario muy eficiente, y también como un inhibidor de la terminación bimolecular o de reacciones de gelación.

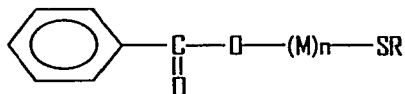


Figura 8. Oligomero producido a partir de la reacción de transferencia de disulfuro de tetra etil tiurano y BPO.

## Desventajas

- (1) El grupo RS de los ditiocarbamatos, el cual tiene una longitud de onda máxima, ( $\lambda$ , absorbancia), de 282 nm, hace funcionar al iniferter como uno del tipo A-B bajo irradiación de luz. Sin embargo, el radical RS\* muestra una reactividad similar a la del monómero. Esto implica que se obtenga una importante desventaja, la cual consiste en la formación de un polímero con una distribución de pesos moleculares muy abierta.
- (2) Los compuestos del tipo (RS-SR) y (R-SR) pueden servir como fotoiniferters y como iniferters térmicos.
- (3) Otra limitación consiste en la estructura de los monómeros. Para estireno, metacrilato de metilo y sus derivados, pueden ser polimerizados vía radicállica viviente, pero el acetato de vinilo (Vac) y el acrilato de metilo (MA), son polimerizados con bajas características vivientes.
- (4) En el caso de los iniferters térmicos ocurren algunas reacciones secundarias, como la reacción de desproporción (eq. 3-6), Figura 8, y puede llevarse a cabo la de sustitución del radical propagante de poli (metacrilato de metilo) con el núcleo de benceno (Fig.9 (eq. 3-7)).
- (5) La preparación y funcionalización de los iniferters térmicos es difícil y la conversión no es muy alta debida a las reacciones laterales antes comentadas.

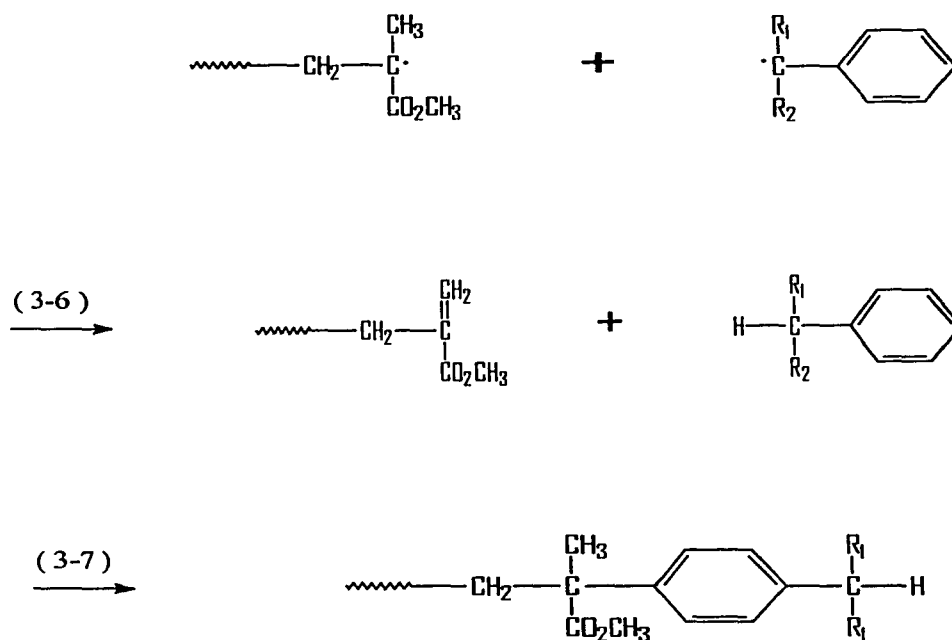


Figura 9. Reacciones secundarias con una molécula de iniferter térmico donde R1 = C6H5 y R2 = C6H5 ó CN



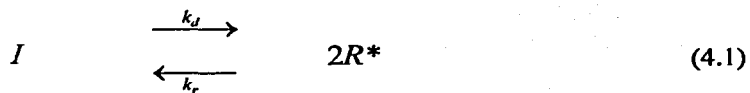
## DESARROLLO DEL MODELO MATEMÁTICO

En el capítulo anterior, se presentaron algunas de las reacciones más elementales en la polimerización radicalica "viviente" tipo iniferter. Debido a la complejidad de los esquemas de reacción del proceso en estudio, los modelos cinéticos propuestos en la literatura no satisfacen de una manera adecuada el comportamiento del proceso. El objetivo de este capítulo se centra en el desarrollo de un modelo matemático que pueda describir el proceso iniferter. El modelado cinético provee una herramienta invaluable para el ingeniero químico, ya que permite la predicción de los efectos que tienen algunas variables experimentales dentro del proceso de polimerización, limitando de esta manera el número de experimentos y consumo de tiempo que tienen que ser empleados para poder desarrollar un nuevo proceso de polimerización. El modelo considera una homopolimerización lineal isotérmica por lotes, y consta de las reacciones de iniciación, propagación, transferencia a moléculas pequeñas, terminación durmiente, terminación convencional y de transferencia degenerativa. El modelo permite obtener los promedios del peso molecular en número y en peso, en términos de los momentos de las diferentes especies químicas involucradas en el mecanismo de reacción.

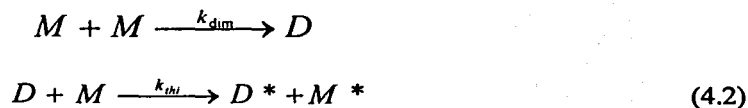
#### 4.1.- Mecanismo Completo.

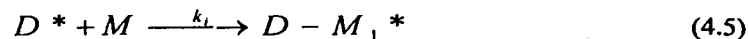
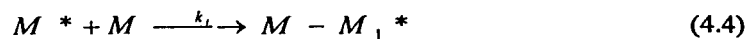
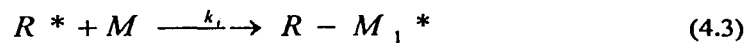
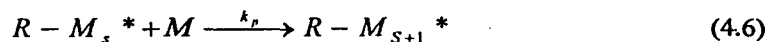
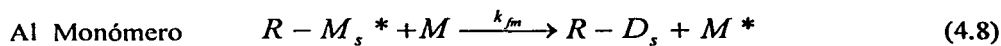
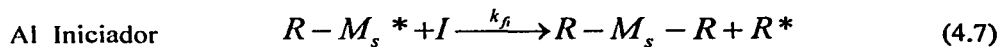
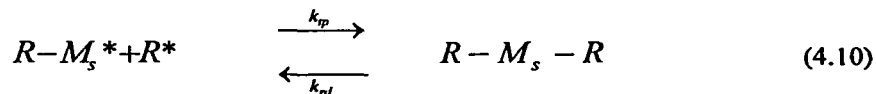
El siguiente mecanismo de reacción fue recopilado de la literatura. Las reacciones de iniciación química, primera propagación, propagación y terminación durmiente fueron propuestas por primera vez por Otsu en 1982<sup>8,15</sup>. Las reacciones de terminación convencional (terminación por combinación y terminación por desproporción), y de transferencia moléculas pequeñas corresponden a las propuestas por Otsu<sup>15</sup> y Krajnc<sup>25</sup>. La reacción de transferencia degenerativa fue propuesta por Matyjaszewsky<sup>4</sup>, y por último, la reacción de iniciación térmica se incorpora en este trabajo dadas, las temperaturas de reacción de polimerización encontradas en la literatura.

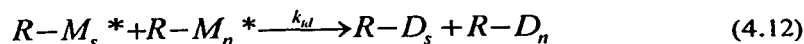
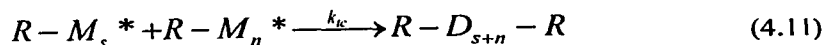
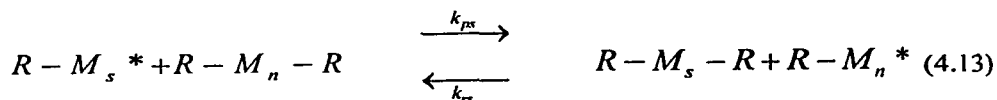
##### INICIACIÓN QUÍMICA:



##### INICIACIÓN TÉRMICA:



PRIMERA PROPAGACIÓN:PROPAGACIÓN:TRANSFERENCIA @ MOLÉCULAS PEQUEÑAS:TERMINACIÓN DURMIENTE:

TERMINACIÓN CONVENCIONAL:TRANSFERENCIA DEGENERATIVA:

**Figura 10. Mecanismo general de polimerización radicalica viviente tipo iniferter.**

En la Figura 10, I es el iniciador, que puede ser disociado vía fotoquímica o térmicamente en dos radicales R\*. El radical más reactivo (R\* = C\*), es el que iniciará la polimerización del monómero formando radicales libres, los cuales comienzan el crecimiento de la cadena, mientras que el radical menos reactivo (R\* = \*SCSNet2,C\*), reacciona con radicales propagantes, RMn\*, para formar especies covalentes durmientes. La especie covalente durmiente contiene un grupo terminal activo que puede romperse reversiblemente para formar un radical propagante ,RMn\*, y un radical R\*. El radical propagante puede reaccionar con más monómero para polimerizar. Finalmente, el macroradical puede terminar en tres diferentes maneras, como se explica a continuación:

- (1) Terminación reversible con un radical  $R^*$  para formar nuevamente una especie durmiente  $R-M_s-R$ . La disociación de la especie covalente durmiente en un extremo de la cadena, seguida de una posterior propagación puede llevarse a cabo repetidamente de la misma manera.
- (2) La reacción de terminación por desproporción o combinación, puede llevarse a cabo dependiendo del monómero utilizado para formar las moléculas “muertas” o inactivas de polímero  $R-D_{s+n}-R$  y  $R-D_s$  respectivamente, las cuales ya no pueden reaccionar nuevamente durante la polimerización.
- (3) Transferencia de cadena al iniciador y transferencia degenerativa, en las cuales se observa la formación de una especie durmiente adicional.

Los subíndices  $s$  y  $n$  se refieren al número de unidades monoméricas en la cadena de polímero;  $k_p$  se refiere a la constante cinética de propagación;  $k_{pt}$  es la constante cinética de desactivación, reacción en la cual el radical propagante se convierte en una especie durmiente;  $k_{rd}$  es la constante cinética de activación de la especie durmiente;  $k_{tc}$  es la constante de terminación por combinación;  $k_{td}$  es la constante de terminación por desproporción además;  $k_{fi}$ ,  $k_{fm}$ ,  $k_{ps}$  y  $k_{rs}$  son las constantes cinéticas de transferencia al iniciador, transferencia al monómero y transferencia degenerativa reversible. Finalmente,  $k_i$ ,  $k_{dim}$ ,  $k_{thi}$ ,  $k_r$  corresponden a las constantes cinéticas de iniciación, dimerización, iniciación térmica y la constante reversible de disociación del iniciador respectivamente.

#### 4.2.- Desarrollo del Modelo Matemático y Metodología de Solución.

Basándose en el mecanismo de reacción que se dió en la sección anterior, se desarrolla el modelo matemático que describe la cinética de polimerización . El primer paso consiste en hacer un balance de masa para cada una de las especies químicas involucradas en el mecanismo de reacción completo. Los símbolos [ ] y  $s$  se refieren a la concentración molar y número de unidades insertadas en la molécula de polímero, respectivamente.

##### INICIADOR:

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I] + k_r[R^*]^2 - k_{f1}[I] \sum_{s=1}^{\infty} [R - M_s^*] \quad (4.14)$$

##### RADICAL PRIMARIO:

$$\begin{aligned} \frac{d[R^*]}{dt} = & 2fk_d[I] - k_r[R^*]^2 - k_i[R^*][M] + k_{f1}[I] \sum_{s=1}^{\infty} [R - M_s^*] - k_{p1}[R^*] \sum_{s=1}^{\infty} [R - M_s^*] \\ & + k_{rd} \sum_{s=1}^{\infty} [R - M_s - R] \end{aligned} \quad (4.15)$$

MONÓMERO:

$$\begin{aligned} \frac{d[M]}{dt} = & -k_i[M]\{[R^*] + [M^*] + [D^*]\} - k_{dim}[M]^2 - k_{th}[D][M] - k_p[M] \sum_{s=1}^{\infty} [R - M_s^*] \\ & - k_{fm}[M] \sum_{s=1}^{\infty} [R - M_s^*] - k_r[M][M^*] \end{aligned} \quad (4.16)$$

DÍMERO:

$$\frac{d[D]}{dt} = k_{dim}[M]^2 - k_{th}[D][M] \quad (4.17)$$

RADICALES:

$$\frac{d[M^*]}{dt} = k_{fm}[M] \sum_{s=1}^{\infty} [R - M_s^*] - k_r[M][M^*] + k_{th}[D][M] - k_i[M^*][M] \quad (4.18)$$

$$\frac{d[D^*]}{dt} = k_{th}[D][M] - k_i[D^*][M] \quad (4.19)$$

$r = 1$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[R - M_1^*]}{dt} &= k_i [M] \{ [R^*] + [M^*] + [D^*] \} - k_p [M] [R - M_1^*] \\
 &- k_{\beta} [I] [R - M_1^*] - k_{fm} [M] [R - M_1^*] + k_p [M] [M^*] - k_{\rho} [R^*] [R - M_1^*] \\
 &+ k_{rd} [R - M_1 - R] - k_{ic} [R - M_1^*] \sum_{n=1}^{\infty} [R - M_n^*] - k_{id} [R - M_1^*] \sum_{n=1}^{\infty} [R - M_n^*] \\
 &- k_{ps} [R - M_1] \sum_{n=1}^{\infty} [R - M_n - R] + k_{ps} [R - M_1 - R] \sum_{n=1}^{\infty} [R - M_n^*] \\
 &- k_{rs} [R - M_1^*] \sum_{n=1}^{\infty} [R - M_n - R] + k_{rs} [R - M_1 - R] \sum_{n=1}^{\infty} [R - M_n^*]
 \end{aligned}
 \tag{4.20}$$

$r \geq 2$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[R - M_s^*]}{dt} &= -k_p [M] [R - M_s^*] + k_p [M] [R - M_{s-1}^*] - k_{\beta} [I] [R - M_s^*] - k_{fm} [M] [R - M_s^*] \\
 &- k_{\rho} [R^*] [R - M_s^*] + k_{rd} [R - M_s - R] - k_{ic} [R - M_s^*] \sum_{n=1}^{\infty} [R - M_n^*] - k_{id} [R - M_s^*] \sum_{n=1}^{\infty} [R - M_n^*] \\
 &- k_{ps} [R - M_s^*] \sum_{n=1}^{\infty} [R - M_n - R] + k_{ps} [R - M_s - R] \sum_{n=1}^{\infty} [R - M_n^*] - k_{rs} [R - M_s^*] \sum_{n=1}^{\infty} [R - M_n - R] \\
 &+ k_{rs} [R - M_s - R] \sum_{n=1}^{\infty} [R - M_n^*]
 \end{aligned}
 \tag{4.21}$$



Realizando la suma sobre todos los tamaños, se obtiene:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[R-M_s^*]}{dt} &= k_f[M[R^*]] - k_p[M[R-M_s^*]] + k_p[M[R-M_{s-1}^*]] - k_f[I[R-M_s^*]] \\
 &- k_{fm}[M[R-M_s^*]] + k_p[M[M^*]] - k_{pl}[R^*[R-M_s^*]] + k_{rd}[R-M_s-R] \\
 &- k_{ic}[R-M_s^*] \sum_{n=1}^{\infty} [R-M_n^*] - k_{id}[R-M_s^*] \sum_{n=1}^{\infty} [R-M_n^*] - k_{ps}[R-M_s^*] \sum_{n=1}^{\infty} [R-M_n-R] \\
 &+ k_{ps}[R-M_s-R] \sum_{n=1}^{\infty} [R-M_n^*] - k_{rs}[R-M_s^*] \sum_{n=1}^{\infty} [R-M_n-R] + k_{rs}[R-M_s-R] \sum_{n=1}^{\infty} [R-M_n^*]
 \end{aligned}
 \tag{4.22}$$

#### POLÍMERO DURMIENTE:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[R-M_s-R]}{dt} &= k_{fi}[I[R-M_s^*]] + k_{pl}[R-M_s^*[R^*]] - k_{rd}[R-M_s-R] + k_{ps}[R-M_s^*] \sum_{n=1}^{\infty} [R-M_n-R] \\
 &- k_{ps}[R-M_s-R] \sum_{n=1}^{\infty} [R-M_n^*] + k_{rs}[R-M_s^*] \sum_{n=1}^{\infty} [R-M_n-R] - k_{rs}[R-M_s-R] \sum_{n=1}^{\infty} [R-M_n^*]
 \end{aligned}
 \tag{4.23}$$

#### POLÍMERO MUERTO POR COMBINACIÓN:

$$\frac{d[R-D_s-R]}{dt} = k_f[I[R-M_s^*]] + \frac{1}{2} k_{ic} \sum_{s=1}^{r-1} [R-M_s^*[R-M_{r-s}^*]]
 \tag{4.24}$$

POLÍMERO MUERTO POR DESPROPORCIÓN:

$$\frac{d[R - D_s]}{dt} = k_{fm} [M [R - M_s^*]] + k_{td} [R - M_s^*] \sum_{n=1}^{\infty} [R - M_n^*]$$

(4.25)

**4.3.- Método de Momentos.**

El método más directo para resolver el conjunto de ecuaciones cinéticas (ecuaciones 4.15-4.27), consiste en integrar numéricamente las ecuaciones diferenciales de balance de materia derivadas a partir de las reacciones químicas. No obstante, se tiene que hacer la suposición de que las cadenas poliméricas no crecen más allá de cierto número de unidades monoméricas, de tal manera, que se pueda reducir el problema a un cierto número finito de ecuaciones diferenciales. Un segundo método consiste en construir un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias basadas en momentos estadísticos de la distribución de pesos moleculares (DPM). El método de los momentos provee de información precisa a partir de un número reducido de ecuaciones y de matemáticas simplificadas<sup>24,25</sup>. Para el cálculo del peso molecular, si sólo nos interesa tener los valores promedio en número y en peso de la distribución, para encontrar la variación del momento  $k$  (donde  $k = 0, 1$  o  $2$ ) con respecto al tiempo, se tienen que hacer las definiciones de momentos para el polímero vivo, muerto y durmiente. En las ecuaciones de variación de cada una de estas especies, se multiplica por el operador  $s^k$ , donde  $s$  es la longitud de la cadena, y se realiza la suma de la ecuación resultante desde  $s = 1$  hasta  $s = \infty$ .

Definición de momentos:

Polímero Vivo:

$$Y_k = \sum_{s=1}^{\infty} s^k [R - M_s^*] \quad (4.26)$$

Polímero Durmiente:

$$Z_k = \sum_{s=1}^{\infty} s^k [R - M_s - R] \quad (4.27)$$

Polímero Muerto por combinación:

$$Q_k = \sum_{s=1}^{\infty} s^k [R - D_s - R] \quad (4.28)$$

Polímero Muerto por desproporción:

$$S_k = \sum_{s=1}^{\infty} s^k [R - D_s] \quad (4.29)$$

Aplicando la técnica de los momentos a las ecuaciones ( 11-1 – 11- 13 ), se obtienen las siguientes expresiones; donde  $Y_k$ ,  $Z_k$ ,  $Q_k$ ,  $S_k$  denotan el k-esimo momento de polímero vivo, durmiente, muerto por combinación y muerto por desproporción, respectivamente. El momento cero de cierta especie es la concentración total de dicha especie, mientras que la suma de los momentos  $Y_1 + Z_1 + Q_1 + S_1$  representan el número de moles de monómero que han reaccionado, o que se encuentran en dicha distribución.

POLÍMERO MUERTO POR COMBINACIÓN:

- Momento cero ( $k = 0$ )

Se multiplica la ecuación 11-12 por  $s^0$  y sumamos de  $s = 1$  hasta  $s = \infty$ .

$$\frac{d \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - D_s - R]}{dt} = \frac{1}{2} k_{ic} \sum_{s=1}^{\infty} \left\{ s^0 \sum_{n=1}^{s-1} [R - M_n * [R - M_{s-n} *]] \right\} + k_{ft} [I][Y_0]$$

Para resolver el primer termino de la ecuación (4.24), se toma en cuenta la siguiente expresión:

$$\frac{k_{ic}}{2} \sum_{s=1}^{\infty} \left\{ s^m \sum_{j=1}^{s-1} [R - M_j * [R - M_{s-j}]] \right\} = \frac{k_{ic}}{2} \sum_{j=1}^{m-1} \binom{m}{j} [Y_j][Y_{j-1}], \text{ conocida como termino de}$$

convolución.

Así, el término  $\frac{1}{2} k_{ic} \sum_{s=1}^{\infty} \left\{ s^0 \sum_{n=1}^{s-1} [R - M_n * [R - M_{s-n}]] \right\} = \frac{k_{ic}}{2} [Y_0]^2$ , por lo tanto, al aplicar este

igualdad a las definiciones de momentos para polímero muerto se obtiene:

$$\frac{d[Q_0]}{dt} = k_{fm} [M][Y_0] + \frac{1}{2} k_{ic} [Y_0]^2 + k_{td} [Y_0]^2 \quad (4.30)$$

•Momento uno ( k = 1 )

$$\frac{d \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - D_s - R]}{dt} = \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{s=1}^{\infty} \left\{ s^1 \sum_{n=1}^{s-1} [R - M_n * [R - M_{s-n} *]] \right\} + k_f [I [Y_1]]$$

$$\text{Donde } \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{s=1}^{\infty} \left\{ s^1 \sum_{n=1}^{s-1} [R - M_n * [R - M_{s-n} *]] \right\} = \frac{k_{tc}}{2} 2[Y_0 [Y_1]]$$

$$\frac{d[Q_1]}{dt} = k_{fm} [M [Y_1]] + k_{tc} [Y_0 [Y_1]] + k_{fd} [Y_0 [Y_1]] \quad (4.31)$$

•Momento dos ( k = 2 )

$$\frac{d \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - D_s - R]}{dt} = \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{s=1}^{\infty} \left\{ s^2 \sum_{n=1}^{s-1} [R - M_n * [R - M_{s-n} *]] \right\} + k_f [I [Y_2]]$$

$$\sum_{s=1}^{\infty} \left\{ s^2 \sum_{n=1}^{s-1} [R - M_n * [R - M_{s-n} *]] \right\} = 2([Y_0 [Y_2]] + [Y_1]^2)$$

$$\frac{d[Q_2]}{dt} = k_{fm}[M][Y_2] + k_{td}([Y_0][Y_2] + [Y_1]^2) \quad (4.32)$$

POLÍMERO MUERTO POR DESPROPORCIÓN:

- Momento cero ( k = 0 )

$$\frac{d \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - D_s]}{dt} = k_{fm} [M] \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s^*] + k_{td} [Y_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s^*]$$

$$\frac{d [S_0]}{dt} = k_{fm} [M] [Y_0] + k_{td} [Y_0]^2 \quad (4.33)$$

- Momento uno ( k = 1 )

$$\frac{d \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - D_s]}{dt} = k_{fm} [M] \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s^*] + k_{td} [Y_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s^*]$$

$$\frac{d[S_1]}{dt} = k_{fm} [M][Y_1] + k_{id} [Y_0][Y_1] \quad (4.34)$$

- Momento dos (k = 2)

$$\frac{d \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - D_s]}{dt} = k_{fm} [M] \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s^*] + k_{id} [Y_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s^*]$$

$$\frac{d[S_2]}{dt} = k_{fm} [M][Y_2] + k_{id} [Y_0][Y_2] \quad (4.35)$$

### POLÍMERO DURMIENTE:

- Momento cero (k = 0)

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s - R]}{dt} &= k_{fi} [I] \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s^*] + k_{pi} \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s^*][R^*] - k_{rd} \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s - R] \\ &+ k_{ps} [Z_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s^*] - k_{ps} [Y_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s - R] + k_{rs} [Z_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s^*] - k_{rs} [Y_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s - R] \end{aligned}$$

$$\frac{d[Z_0]}{dt} = k_{fi}[I][Y_0] + k_{pi}[R^*][Y_0] - k_{rd}[Z_0] \quad (4.36)$$

•Momento uno ( k = 1 )

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s - R]}{dt} &= k_{fi}[I] \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s^*] + k_{pi} \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s^*][R^*] - k_{rd} \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s - R] \\ &+ k_{ps}[Z_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s^*] - k_{ps}[Y_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s - R] + k_{rs}[Z_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s^*] - k_{rs}[Y_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s - R] \end{aligned}$$

$$\frac{d[Z_1]}{dt} = k_{fi}[I][Y_1] + k_{pi}[R^*][Y_1] - k_{rd}[Z_1] + k_{ps}[Z_0][Y_1] - k_{ps}[Y_0][Z_1] + k_{rs}[Z_0][Y_1] - k_{rs}[Y_0][Z_1] \quad (4.37)$$

•Momento dos ( k = 2 )

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s - R]}{dt} &= k_{fi}[I] \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s^*] + k_{pi} \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s^*][R^*] - k_{rd} \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s - R] \\ &+ k_{ps}[Z_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s^*] - k_{ps}[Y_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s - R] + k_{rs}[Z_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s^*] - k_{rs}[Y_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s - R] \end{aligned}$$



$$\frac{d[Z_2]}{dt} = k_{fi}[I][Y_2] + k_{pi}[R^*][Y_2] - k_{rd}[Z_2] + k_{ps}[ZO][Y_2] - k_{ps}[YO][Z_2] + k_{rs}[ZO][Y_2] - k_{rs}[YO][Z_2] \quad (4.38)$$

**POLÍMERO VIVO:**

•Momento cero ( k = 0 )  
 Utilizando la ecuación (4.23)

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s^*]}{dt} &= k_i [M][R^*] - k_p \sum_{s=1}^{\infty} s^0 \{ [R - M_s^*] - [R - M_{s-1}^*] \} - k_{fi} [I] \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s^*] \\ &- k_{fm} [M] \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s^*] + k_p [M][M^*] - k_{pi} [R^*] \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s^*] + k_{rd} \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s - R] \\ &- k_{ic} [YO] \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s^*] - k_{id} [YO] \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s^*] - k_{ps} [ZO] \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s^*] \\ &+ k_{ps} [YO] \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s - R] - k_{rs} [ZO] \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s^*] + k_{rs} [YO] \sum_{s=1}^{\infty} s^0 [R - M_s - R] \end{aligned}$$

Tomando el segundo término de la ecuación a diferentes valores de s, se obtiene:

$$\begin{aligned} -k_p [M] \sum_{s=1}^{\infty} s^0 \{ [R - M_s^*] - [R - M_{s-1}^*] \} &= -k_p [M] \{ +[R - M_1^*] + [R - M_2^*] - [R - M_1^*] + [R - M_3^*] \\ &- [R - M_2^*] + [R - M_4^*] - [R - M_3^*] + [R - M_5^*] - [R - M_4^*] + \dots \} = 0 \end{aligned}$$

$$\frac{d[Y_0]}{dt} = k_i[M][R^*] - k_{fi}[I][Y_0] - k_{fm}[M][Y_0] + k_p[M][M^*] - k_{pv}[R^*][Y_0] + k_{rd}[Z_0] - k_{rc}[Y_0]^2 - k_{rd}[Y_0]^2 \quad (4.39)$$

•Momento uno ( k = 1 )

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s^*]}{dt} &= k_i[M][R^*] - k_p[M] \sum_{s=1}^{\infty} s^1 \{ [R - M_s^*] - [R - M_{s-1}^*] \} - k_{fi}[I] \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s^*] \\ &- k_{fm}[M] \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s^*] + k_p[M][M^*] - k_{pv}[R^*] \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s^*] + k_{rd} \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s - R] \\ &- k_{rc}[Y_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s^*] - k_{rd}[Y_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s^*] - k_{rs}[Z_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s^*] \\ &+ k_{ps}[Y_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s - R] - k_{rs}[Z_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s^*] + k_{rs}[Y_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^1 [R - M_s - R] \end{aligned}$$

Tomando el segundo término de la ecuación a diferentes valores de s, para el momento uno se obtiene:

$$\begin{aligned} -k_p[M] \sum_{s=1}^{\infty} s^1 \{ [R - M_s^*] - [R - M_{s-1}^*] \} &= -k_p[M] \{ +[R - M_1^*] + 2[R - M_2^*] - 2[R - M_1^*] + 3[R - M_3^*] \\ &- 3[R - M_2^*] + 4[R - M_4^*] - 4[R - M_3^*] + \dots \} = -[R - M_1^*] - [R - M_2^*] - [R - M_3^*] - [R - M_4^*] \end{aligned}$$

Como  $Y_0 = -[R - M_1^*] - [R - M_2^*] - [R - M_3^*] \dots - [R - Mn^*]$

Por lo tanto  $-k_p \sum_{s=1}^{\infty} s^1 \{ [R - M_s^*] - [R - M_{s-1}^*] \} = k_p [M][Y_0]$

Así, la ecuación para el momento 1 de polímero vivo resulta:

$$\begin{aligned} \frac{d[Y_1]}{dt} = & k_i [M][R^*] + k_p [M][Y_0] - k_{fi} [I][Y_1] - k_{fm} [M][Y_1] + k_p [M][M^*] - k_{pi} [R^*][Y_1] \\ & + k_{rd} [Z_1] - k_{ic} [Y_0][Y_1] - k_{id} [Y_0][Y_1] - k_{ps} [Z_0][Y_1] + k_{ps} [Y_0][Z_1] - k_{rs} [Z_0][Y_1] + k_{rs} [Y_0][Z_1] \end{aligned}$$

(4.40)

•Momento dos ( k = 2 )

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s^*]}{dt} = & k_i [M][R^*] - k_p \sum_{s=1}^{\infty} s^2 \{ [R - M_s^*] - [R - M_{s-1}^*] \} - k_{fi} [I] \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s^*] \\ & - k_{fm} [M] \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s^*] + k_p [M][M^*] - k_{pi} [R^*] \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s^*] + k_{rd} \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s - R] \\ & - k_{ic} [Y_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s^*] - k_{id} [Y_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s^*] - k_{ps} [Z_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s^*] \\ & + k_{ps} [Y_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s - R] - k_{rs} [Z_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s^*] + k_{rs} [Y_0] \sum_{s=1}^{\infty} s^2 [R - M_s - R] \end{aligned}$$

Tomando el segundo término de la ecuación a diferentes valores de s, para el momento dos se obtiene:

$$\begin{aligned} -k_p [M] \sum_{s=1}^{\infty} s^2 \{ [R - M_s^*] - [R - M_{s-1}^*] \} = & -k_p [M] \{ + [R - M_1^*] + 4[R - M_2^*] - 4[R - M_1^*] \\ & + 9[R - M_3^*] - 9[R - M_2^*] + 16[R - M_4^*] - 16[R - M_3^*] + \dots \} = -3[R - M_1^*] \\ & - 5[R - M_2^*] - 7[R - M_3^*] - 9[R - M_4^*] - \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Como } Y_0 &= [R - M_1^*] + [R - M_2^*] + [R - M_3^*] \\ Y_1 &= [R - M_1^*] + 2[R - M_2^*] + 3[R - M_3^*] \end{aligned}$$

$$\text{Por lo tanto } -k_p[M] \sum_{s=1}^{\infty} s^2 \{ [R - M_s^*] - [R - M_{s-1}^*] \} = k_p[M][Y_0 + 2Y_1]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Y_2]}{dt} &= k_i[M][R^*] + k_p[M][Y_0 + 2Y_1] - k_{fi}[I][Y_2] - k_{fm}[M][Y_2] + k_p[M][M^*] - k_{pt}[R^*][Y_2] \\ &+ k_{rd}[Z_2] - k_{ic}[Y_0][Y_2] - k_{id}[Y_0][Y_2] - k_{ps}[Z_0][Y_2] + k_{ps}[Y_0][Z_2] - k_{rs}[Z_0][Y_2] + k_{rs}[Y_0][Z_2] \end{aligned} \quad (4.41)$$

El cálculo de los pesos moleculares promedio en número y en peso se realiza de la siguiente manera:

$$\overline{M}_n = M_m \frac{Y_1 + Z_1 + Q_1 + S_1}{Y_0 + Z_0 + Q_0 + S_0} \quad (4.42)$$

$$\overline{M}_w = M_m \frac{Y_2 + Z_2 + Q_2 + S_2}{Y_1 + Z_1 + Q_1 + S_1} \quad (4.43)$$

donde  $M_m$  se refiere al peso molecular del monómero. La polidispersidad se puede obtener a partir de las ecuaciones 4.43 y 4.44 de la siguiente manera:

$$pdi = \frac{M_w}{M_n} \quad (4.44)$$

#### 4.4.- Procesos de Control Difusional.

En los procesos de polimerización convencional, existen tres tipos de procesos de control difusional que pueden llevarse a cabo junto con las reacciones químicas ordinarias, llamados, efecto de “jaula”, efecto de auto-aceleración y efecto vítreo, los cuales están relacionados con la iniciación, terminación, y las reacciones de propagación, respectivamente<sup>26</sup>. El efecto de “jaula” está relacionado con la probabilidad de que un radical primario o un fragmento de la molécula de iniciador<sup>26</sup> no pueda difundirse fuera de su “jaula” para poder iniciar una molécula de polímero provocando un aumento en la recombinación de radicales primarios y dando paso a una disminución en la eficiencia del iniciador. En el pasado, algunos investigadores consideraban el valor de la eficiencia del iniciador ( $f$ ) constante a través del curso de la reacción. Recientemente, evidencia experimental ha demostrado que la eficiencia del iniciador puede disminuir dramáticamente en varios ordenes de magnitud con respecto a la conversión del monómero, especialmente por arriba del 80 % de conversión.<sup>26</sup>

Debido al incremento de viscosidad en el medio de reacción, la movilidad de los macro radicales se verá impedida para alcanzarse unos a otros y así poder reaccionar. Esto está relacionado con la disminución de la rapidez de terminación, lo cual es conocido como efecto de auto aceleración. Este efecto acelera la rapidez de polimerización, puede

influnciar en la distribución de pesos moleculares (DPM) y puede causar un aumento en la temperatura del reactor. Finalmente, el efecto vítreo se observa cuando la reacción de polimerización es llevada a cabo por debajo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero; el medio de reacción se convierte en un estado vítreo antes de que pueda ser alcanzado el 100 % de conversión. Esto se debe a que la reacción de propagación se vuelve controlada difusionalmente.

#### 4.5.- Teoría de Volumen Libre

En un principio, se observó que las expresiones que existían en la literatura para relacionar la viscosidad de los líquidos con la temperatura, no eran las apropiadas para reproducir los valores experimentales cuando se tiene un rango de temperatura considerable en las mediciones. Por lo tanto, la idea de que la resistencia a fluir que presenta un líquido depende en el volumen relativo de moléculas presentes, por unidad de “espacio libre”, se vuelve un concepto que puede ser intuitivamente aceptable<sup>27</sup>.

El “espacio libre ” en un líquido fue considerado por Doolittle<sup>27</sup> como aquel espacio aparente proveniente de una expansión térmica total del líquido, sin cambio de fase.

El espacio libre relativo es, por lo tanto, el incremento fraccional del volumen resultante de la expansión térmica, y es definido de la siguiente forma:

$$\frac{V_f}{V_0} = \frac{(V - V_0)}{V_0} \quad (4.45)$$

donde  $V_f$  es el volumen de espacio libre por gramo de líquido a cualquier temperatura;  $V_0$  es el volumen que ocupa un gramo de líquido extrapolado a temperatura de cero absoluto,

sin que haya cambio de fase, y  $V$  es el volumen de un gramo de líquido a cualquier temperatura. No obstante, dado que las mediciones a cero absoluto son imposibles, o casi imprácticas de determinar, se han desarrollado varios métodos para poder estimar la densidad de los líquidos o su recíproco (volumen específico) al cero absoluto. Sin embargo, varios de estos métodos necesitan la determinación de otras constantes como la temperatura crítica<sup>27</sup>, o de un desarrollo experimental muy complicado, lo cual lo hace algo impráctico.

El primer desarrollo de un modelo que pudiera expresar las constantes cinéticas en función de la conversión, suponía que las constantes cinéticas eran proporcionales a los coeficientes de difusión de las especies reactivas por debajo de sus valores de difusión críticos<sup>28</sup>. De esta manera, la constante cinética de propagación,  $k_p$ , fue considerada proporcional al coeficiente difusional del monómero en la mezcla de reacción, y la constante cinética de terminación,  $k_t$ , se consideraba proporcional al coeficiente difusional del polímero en la mezcla de reacción, como se muestra a continuación:

$$k_p \propto D_M \quad \text{para } D_M < D_{M c} \quad (4.46)$$

$$k_t \propto D_P \quad \text{para } D_P < D_{P c} \quad (4.47)$$

donde  $D_M$  y  $D_P$  son los coeficientes difusionales de monómero y de radicales de polímero en la mezcla de reacción (M y P\*), respectivamente. El subíndice c representa el coeficiente de difusión crítico correspondiente a la región de control difusional.

El coeficiente de difusión del monómero en el polímero puede ser determinado a partir del volumen libre fraccional,  $V_f$ , en una mezcla monómero-polímero de la siguiente manera:

$$D_M = \frac{\phi_0 \delta^2}{6} \exp\left(-\frac{B}{V_f}\right) \quad (4.48)$$

En forma análoga, el coeficiente difusional de las cadenas de polímero,  $D_p$ , puede ser descrito de la siguiente manera.

$$D_p = \frac{\phi_0 \delta^2}{k_2 M} \exp\left(-\frac{A}{V_f}\right) \quad (4.49)$$

donde  $M$  es el peso molecular del polímero,  $\phi_0$  es la frecuencia de salto,  $\delta$  es la distancia de salto, y  $k_2$ ,  $A$ , y  $B$  son constantes<sup>28</sup>.

La constante de proporcionalidad de la ecuación (4.46) así como las constantes preexponenciales de la ecuación (4.48) pueden ser eliminados haciendo la suposición de que  $k_p = k_{p0}$  en el volumen crítico libre fraccional ( $V_{fc}$ ). Obteniéndose la siguiente expresión para la constante de propagación:

$$k_p = k_{p0} \exp\left[-A\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fc}}\right)\right] \quad (4.50)$$

donde  $A$  representa una constante indeterminada en valor numérico.

Para la constante de terminación,  $k_t$ , se puede obtener una expresión similar a partir de las ecuaciones 4.47 y 4.49.

$$k_t = k_{t0} \left(\frac{M_w}{M_{wc}}\right)^{-\alpha} \exp\left[-B\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fc}}\right)\right] \quad (4.51)$$

Aquí,  $M_w$  es el peso molecular promedio en número del polímero,  $M_{wc}$  es el peso molecular promedio en número en el punto en el que la reacción se vuelve controlada difusionalmente;  $V_{fc}$  es el volumen libre fraccional en la región de control difusional para la terminación.



Vivaldo Lima et al.<sup>29,30</sup> desarrollaron un modelo semi-empírico que toma en cuenta la dependencia de las constantes cinéticas de terminación con el tamaño de cadena de las moléculas y su dependencia con respecto a la conversión. Para la constante de propagación se supuso variación con la conversión, pero no con el tamaño de cadena. En el cálculo de las constantes cinéticas de terminación, se utilizan valores promedio de  $k_{ti}$  ( $n, m$ ) (el subíndice  $i$  se refiere tanto a la terminación por combinación o desproporción;  $n$  y  $m$  son los diferentes tamaño de las cadenas), debido a que las expresiones encontradas anteriormente en la literatura no reproducen de manera satisfactoria la dependencia que guardan las constantes de terminación con la longitud de cadena, para promedios en peso o de orden superior sobre todo en altas conversiones.

En el desarrollo de este modelo, el cálculo de las constantes cinéticas adicionales se hará de acuerdo a las reacciones que se lleven a cabo entre una "molécula grande" y una "molécula pequeña", como son las reacciones: propagación, transferencia de cadena y reacciones de terminación durmiente.

Para las reacciones entre "moléculas grandes" se consideran distintos promedios, relacionados con los promedios de peso molecular, como se aprecian en las ecuaciones 4.52 a 4.54.

$$k_{tin} = k_{i0} \exp \left[ -\beta_i \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) + k_{rd} \right] \quad (4.52)$$

$$k_{tiw} = k_{kin} \left( \frac{\frac{-}{r_n}}{\frac{-}{r_w}} \right)^{\frac{x}{2}} + k_{rd} \quad (4.53)$$

$$k_{rd} = Crd * k_p * [M] \quad (4.54)$$

Los subíndices  $n$  y  $w$  en las ecuaciones 4.52 a 4.54 se refieren a los promedios de cadena en número y en peso respectivamente;  $\beta_i$  es un parámetro de volumen libre, el cual se supone; el mismo tanto para la terminación por combinación, como la terminación por desproporción, ya que ambas reacciones tienen la misma barrera difusional. En las ecuaciones (4.53) y (4.54), el primer término representa la terminación traslacional, el cual está relacionado con la capacidad de una molécula para difundirse en el medio de reacción para encontrar otra molécula y, así, poder reaccionar, donde la  $x$  se refiere a la conversión. El segundo término de las ecuaciones tiene que ver con las últimas etapas de la reacción (altas conversiones), donde un radical polimérico pierde su movilidad (centro de masa); por lo tanto, terminación por difusión reactiva se convierte en el medio de terminación dominante. En todos los modelos se puede hacer la suposición de que la contribución por "difusión reactiva" en la constante cinética de terminación es proporcional a la frecuencia de adición de moléculas de monómero en la cadena polimérica, como se expresa en la ecuación (4.54). donde, el subíndice "rd" se refiere, por sus siglas en inglés, a la reacción de terminación por "difusión reactiva" ( $C_{rd} [=] \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

En el caso de la reacción de propagación, que involucra una molécula pequeña y un macrorradical, la expresión resultante para la constante cinética de propagación tiene la siguiente forma :

$$k_p = k_{p0} \exp \left[ -\beta_p \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (4.55)$$

la cual es muy similar al modelo propuesto por Bowman et al.<sup>28</sup>

De la misma manera, se pueden deducir las ecuaciones cinéticas de control difusional para las reacciones del mecanismo INIFERTER que se llevan a cabo entre una molécula

grande y una pequeña. Para cada una de las siguientes reacciones se debe tomar en cuenta que el coeficiente de volumen libre,  $\beta_i$ , puede ser distinto en cada una de las reacciones.

La corrección por efectos difusionales en la reacción de transferencia de cadena al monómero, está dada por la ecuación (4.56), mientras que las correcciones por “transferencia al iniciador” y “terminación durmiente” entre un macroradical y un fragmento del iniciador, están dadas por las ecuaciones (4.57) y (4.58).

$$k_{fm} = k_{fm0} \exp \left[ -\beta_{fm} \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (4.56)$$

$$k_{fi} = k_{fi0} \exp \left[ -\beta_{fi} \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (4.57)$$

$$k_{ip} = k_{ip0} \exp \left[ -\beta_{ip} \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (4.58)$$

Para aplicar la teoría de volumen libre, es necesario determinar el volumen libre fraccional como una función de la conversión. Para este cálculo, se supone que el volumen libre fraccional a la temperatura de transición vítrea tienen un valor de  $0.025^{28}$ , que los volúmenes libres de polímero y monómero son valores en condiciones de equilibrio termodinámico, y que el volumen libre varía de manera lineal con al temperatura, por encima de la temperatura de transición vítrea.

$$V_f = \sum_{i=1}^{\# \text{decomponeses}} \left[ 0.025 + \alpha_i (T_{\text{reac}} - T_{g_i}) \left( \frac{V_i}{V_i} \right) \right] \quad (4.59)$$

En la ecuación (4.60),  $T$  es la temperatura de reacción del sistema,  $T_{gi}$  es la temperatura de transición vítrea del componente  $i$ ,  $\alpha_i$  es el coeficiente de expansión térmica,  $V_i$  es el volumen molar del componente  $i$  en la mezcla de reacción y  $V_t$  es el volumen total del sistema.

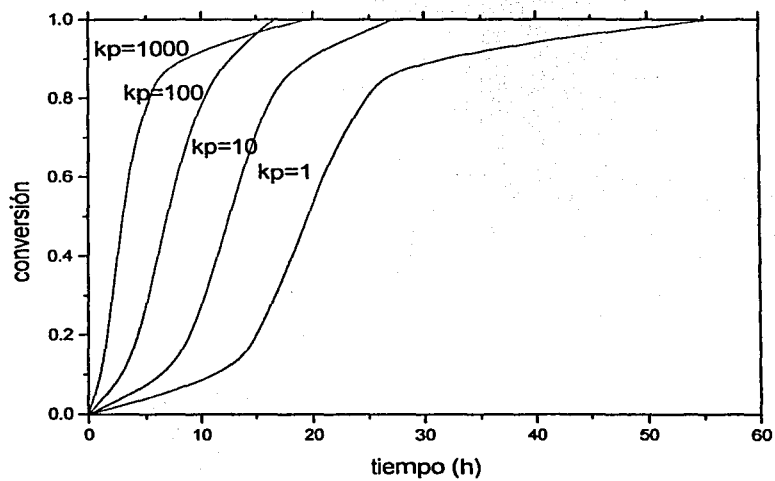
## 5

### **ANÁLISIS DE RESULTADOS Y VALIDACIÓN DEL MODELO.**

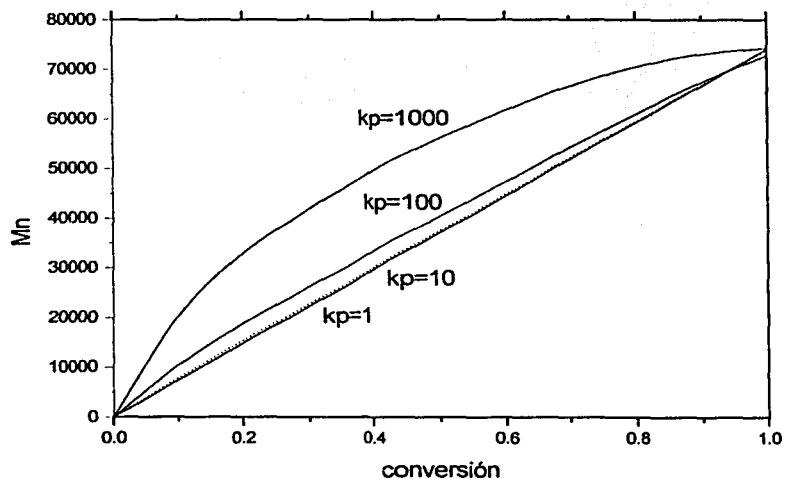
El análisis de resultados muestra, de manera cualitativa, el efecto de las constantes cinéticas,  $k_p$ ,  $k_{tp}$ ,  $k_{tc}$ , y de los parámetros de volumen libre,  $\beta_p$ ,  $\beta_{tp}$  y  $\beta_t$ , en los perfiles de conversión contra tiempo, peso molecular promedio en número y polidispersidad contra conversión. También se muestra la validación del modelo contra datos experimentales tomados de la literatura.

#### **4.1.- Análisis Cualitativo.**

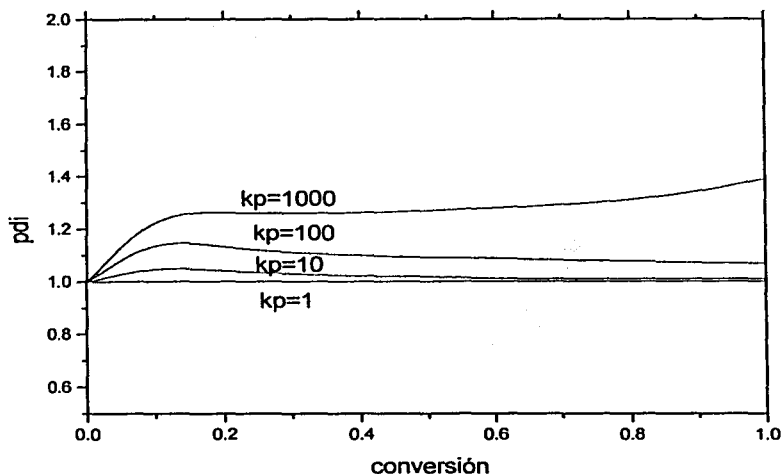
Sin tomar en cuenta efectos difusionales y considerando un sistema viviente ideal, es decir,  $k_{tc} = k_{td} = k_{fm} = 0$ , se realizaron las siguientes simulaciones para observar el efecto de las constantes cinéticas de propagación, terminación por combinación y terminación durmiente ( $k_p$ ,  $k_{tp}$ ,  $k_{tc}$ ), sobre conversión y pesos moleculares promedio.



a



b



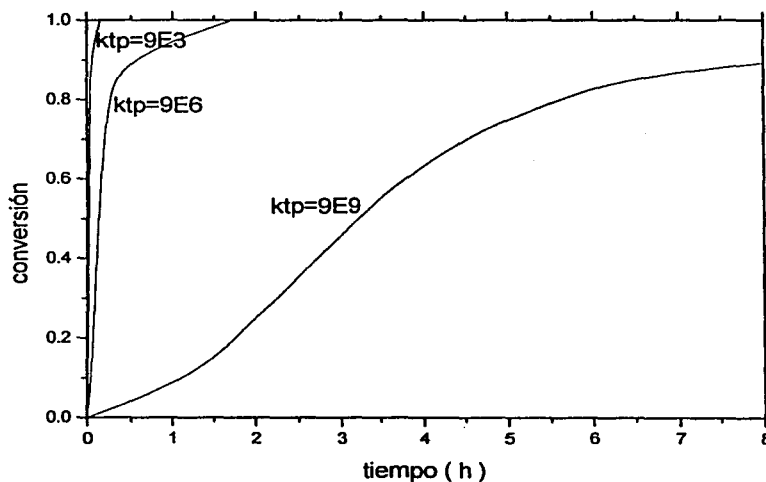
c

Figura 11. Efecto de variación de la cte. de propagación,  $k_p$ , en: a) Conversión, b)  $M_n$ , c) Polidispersidad, con,  $[M]=8.7$ ,  $[I]=0.0174$ ,  $k_{fm}, k_{fi}, k_{tc}, k_{td}=0.0$ ,  $k_{tp}=9E6$ ,  $k_{rd}=1.0$   $k_p=1, 10, 100, 1000^{**}$

Se puede observar en la figura 11, que para valores bajos de  $k_p$ , se obtiene un comportamiento lineal del sistema con respecto al peso molecular, además de que los índices de polidispersidad son cercanos a la unidad. Esto coincide con las características pseudo-vivientes mencionadas en el capítulo 1. La razón por la cual se logran estas características consiste en que la rapidez de propagación de los radicales es similar a la rapidez de activación de las especies durmientes, lo que permite obtener una polimerización controlada. En el caso de valores altos de  $k_p$ , se observa una desviación en el comportamiento lineal (viviente), y un aumento en la PDI. Esta desviación corresponde a

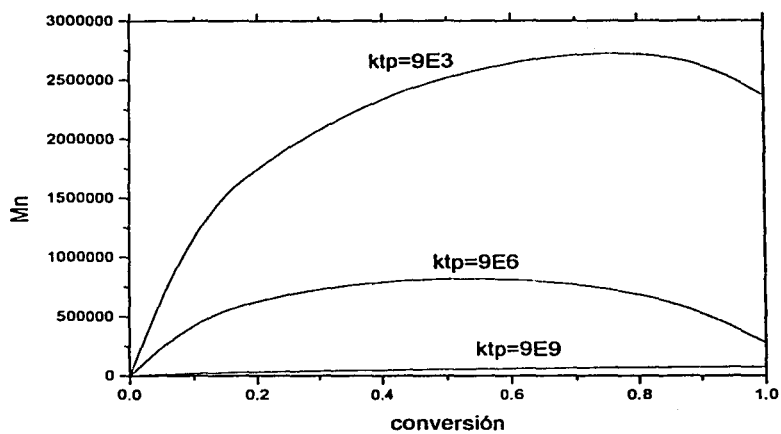
\*\*En este trabajo, las unidades de las constantes cinéticas son las correspondientes a una reacción de segundo orden, es decir  $k[=] \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , y las concentraciones de monómero e iniciador están dadas en unidades de molaridad, es decir  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

que el valor de  $k_p$  de los radicales propagantes es mayor que la generación de los radicales primarios, provocando que no se alcance un equilibrio entre las especies durmientes y los radicales propagantes, de tal manera que se obtengan pesos moleculares demasiado altos en un comienzo de la reacción, ya que el monómero es consumido por los pocos radicales primarios presentes. Además, a medida que avanza la reacción, la cantidad de monómero presente disminuye, y la generación de radicales primarios continúa, ocasionando la obtención de cadenas de diferentes tamaños, mientras que la activación de especies durmientes (cadenas iniciales grandes), continúa llevándose a cabo, pero sin poder seguir creciendo. A medida que avanza la reacción, se obtienen, en este caso, índices de polidispersidad cada vez más elevados.

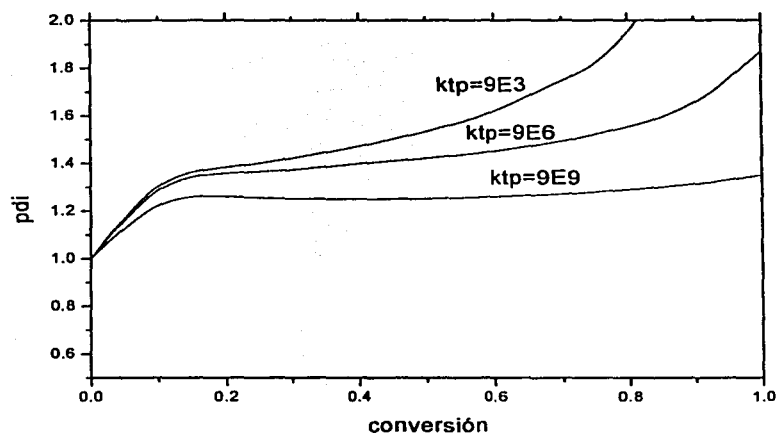


a





b

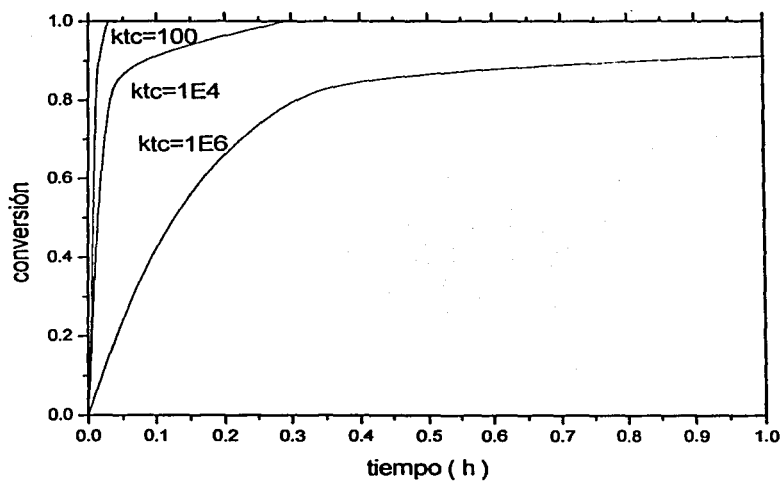


c

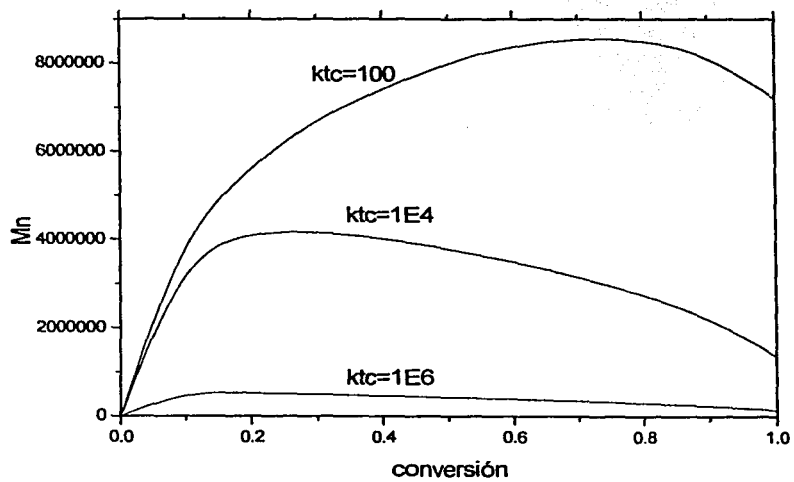
Figura 12.- Efecto de variación de la cte. de terminación durmiente,  $k_{tp}$ , en: a) conversión, b)  $M_n$ , c) polidispersidad.  $[M]=8.7$ ,  $[I]=0.0174$ ,  $k_{fm}, k_{fi}, k_{tc}, k_{td}=0$ ,  $k_p=100$ ,  $k_{tp}=9E3, 9E6, 9E9$ .

En la figura 12, al aumentar el valor de  $k_{tp}$ , disminuye la rapidez de consumo del monómero, y se puede obtener un sistema mejor controlado. Como la constante de desactivación en este caso tiene un valor mayor que la constante de activación, las especies durmientes permanecen más tiempo como tal, permitiendo que los radicales nuevos que se van formando a diferentes tiempos de reacción puedan alcanzar el tamaño de las cadenas iniciales, pero antes de que alcancen un tamaño mayor, las cadenas iniciales durmientes se activan permitiendo la inserción de moléculas de monómero para que, de esta forma, se pueda tener un crecimiento de cadena controlado. Este crecimiento controlado de cadena se ve reflejado en la obtención de índices de polidispersidad menores.

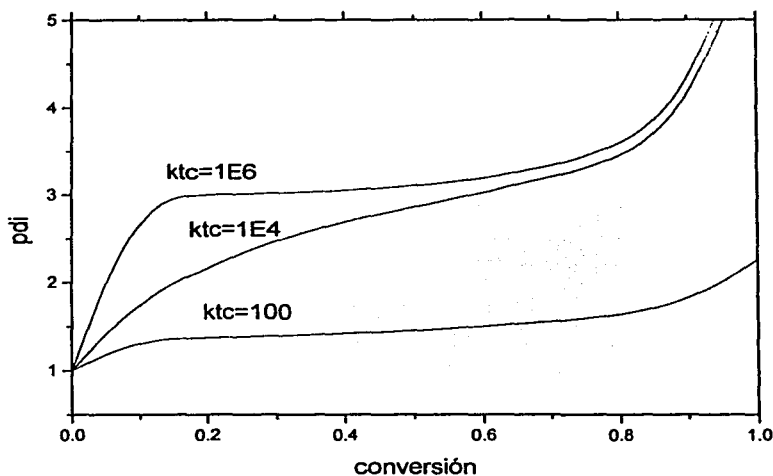
En los casos donde se encuentra un valor menor de la constante de terminación durmiente, se puede pensar que desde el inicio de la reacción existen algunas cadenas en estado durmiente, pero dado que el valor de  $k_{tp}$  es más parecido al valor de  $k_p$  y los radicales se generan constantemente, se puede pensar que los radicales aumentan su longitud de cadena provocando una disminución en el carácter viviente del sistema. Este aumento se acompaña con la disminución de monómero (avance de la reacción), el cual ocasiona que se obtengan índices de polidispersidad cada vez más altos. En el caso contrario, si el valor de la constante de terminación durmiente es mucho mayor que la constante de propagación, la mayoría de las cadenas crecientes pasarán al estado durmiente, obteniéndose un crecimiento controlado de las cadenas con polidispersidades menores.



a



b



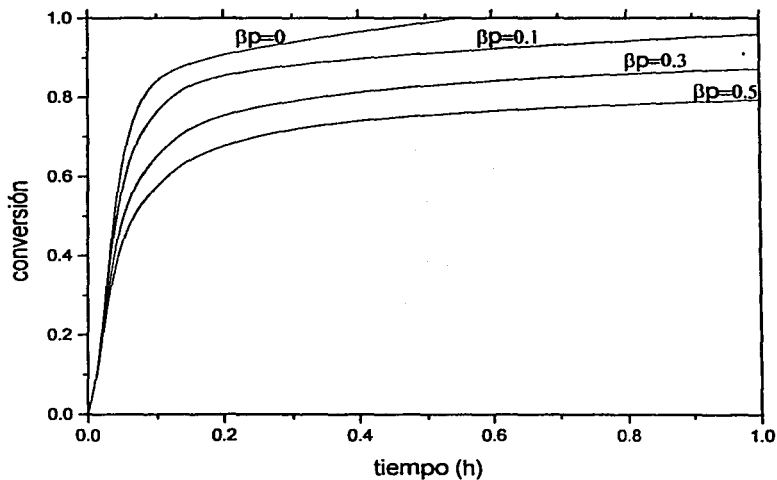
c

Figura 13.- Efecto de la constante de terminación por combinación,  $k_{tc}$ , en: a) conversión, b)  $M_n$ , c) polidispersidad.  $[M]=8.7$ ,  $[I]=0.0174$ ,  $k_{fm}, k_{fi}, k_{td}=0$ ,  $k_p=1000$ ,  $k_{tp}=9E9$ ,  $k_{tc}=100, 1E4, 1E6$ .

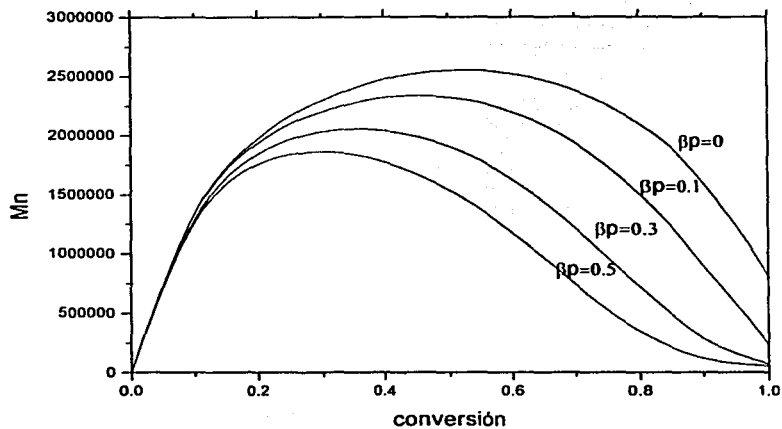
Como se puede observar en la figura 13, el que exista un valor cada vez más alto de la constante de terminación se reduce la conversión de monómero, aumentan los índices de polidispersidad y el peso molecular no se incrementa de manera lineal con la conversión, ocasionando que se pierda el carácter viviente del sistema. El aumento en la constante cinética de terminación inactiva permanentemente a los radicales, propiciando la formación de cadenas de distintos tamaños, lo cual se semeja a un sistema de polimerización convencional.

A continuación, se analizará el efecto que tienen los parámetros de volumen libre sobre cada una de las reacciones que fueron consideradas con efectos difusionales (ver capítulo 3), las cuales en el caso particular de las reacciones de iniferter corresponden a las reacciones de propagación, terminación durmiente, y terminación convencional. En estos estudios, se verá el efecto cualitativo de cada uno de los parámetros de volumen libre, considerando un sistema viviente ideal y uno con terminación convencional.

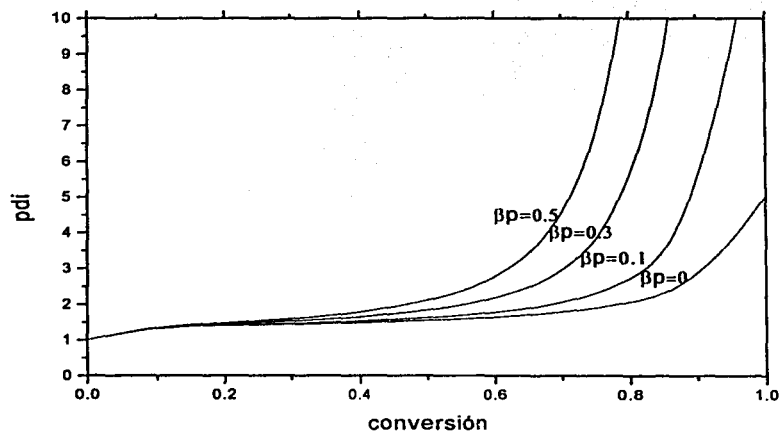
#### 4.2.- Reacciones de Control Difusional.



a



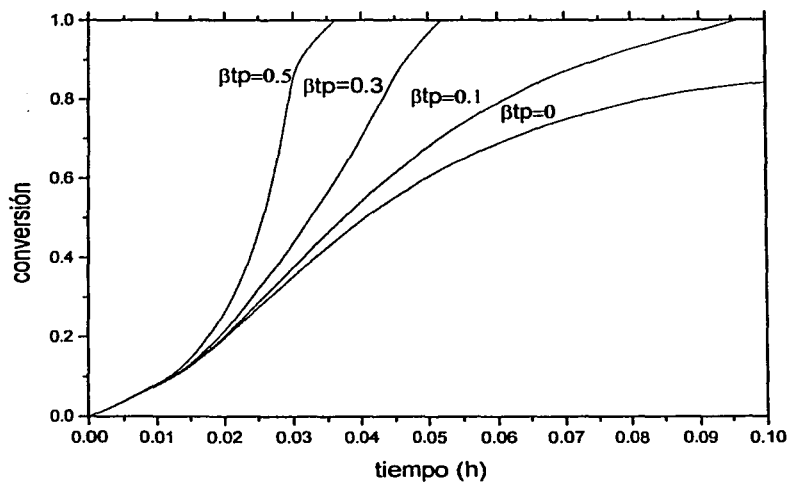
b



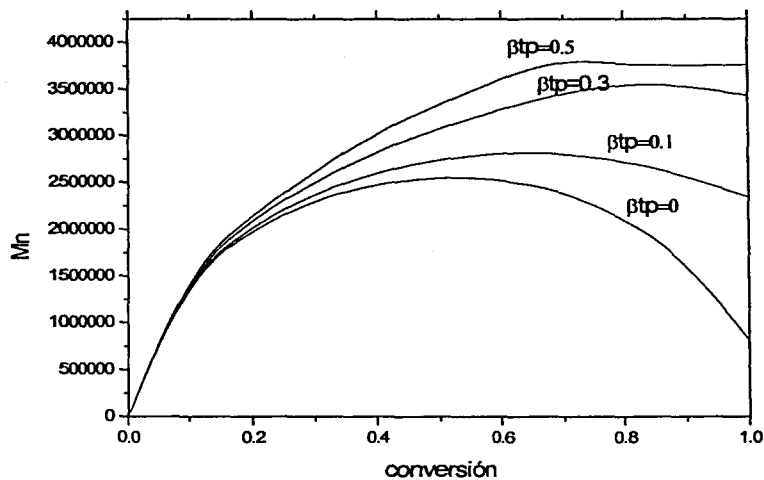
c

Figura 14.- Efecto difusional de la constante de propagación sobre: a) conversión, b)  $M_n$ , c) polidispersidad.  $[M]=8.7, [I]=0.0174, k_p=1000, k_{fm}, k_{fi}, k_{tc}=0, k_{tp}=9E6, \beta_{tp}, \beta_t, \beta_{fm}, \beta_{fi}=0, \beta_p=0, 0.1, 0.3, 0.5$ .

En la figura 14, se observa que al aumentar el valor del parámetro de volumen libre  $\beta_p$ , disminuye la conversión de monómero, y se pierde el carácter viviente, lo cual se manifiesta en los perfiles de  $M_n$  (ver figura 14b), y en un aumento considerable del índice de polidispersidad, volviéndose asintótico a valores altos de conversión. Por lo tanto, el tener una dependencia difusional alta con respecto a la constante de propagación, resultará en un decremento del carácter viviente de nuestro sistema. En el caso de la figura (14c), se observa un aumento de la polidispersidad cuando  $\beta_p=0.5$ , el cual indica que la constante de propagación disminuye de manera rápida provocando que, el sistema, por arriba del 0.5 de conversión comience a ser más viviente, produciéndose nuevas cadenas durmientes; además las cadenas iniciales todavía despiertan y se pueden propagar. Todo esto en conjunto ocasiona que se obtengan muchas cadenas, pero de diferentes tamaños. Por lo tanto, la amplitud de la distribución de pesos moleculares se ve incrementada. A continuación, se analizará el efecto difusional que tiene la constante de terminación durmiente sobre cada uno de los perfiles de conversión, peso molecular y polidispersidad. Hay que tomar en cuenta que para el caso de las reacciones con una molécula de iniferter, sólo se considera efecto difusional en la reacción de terminación durmiente (reacción de desactivación), debido a que la teoría de volumen libre empleada, sólo considera un efecto difusional en las reacciones que involucren una molécula pequeña y una molécula grande (ver cap. 3).

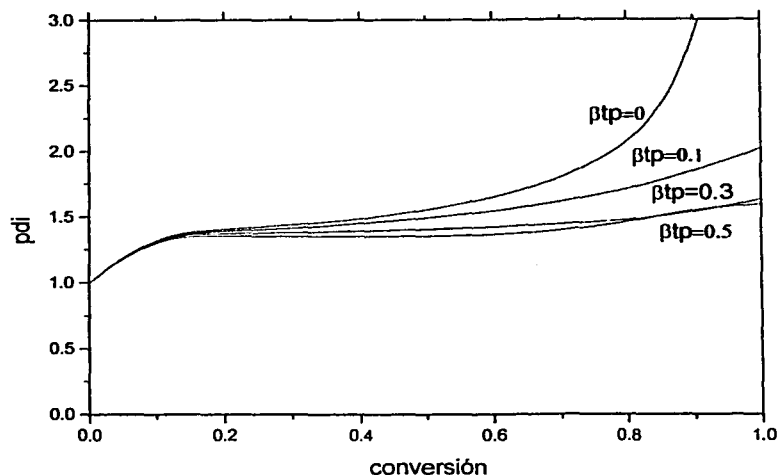


a



b

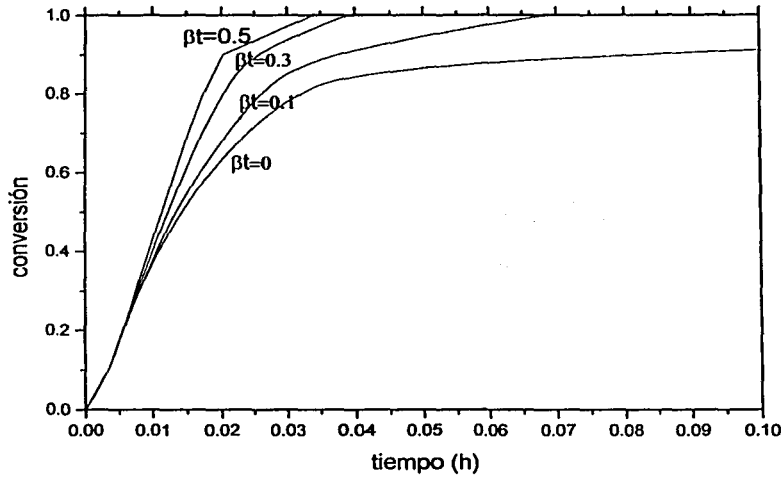




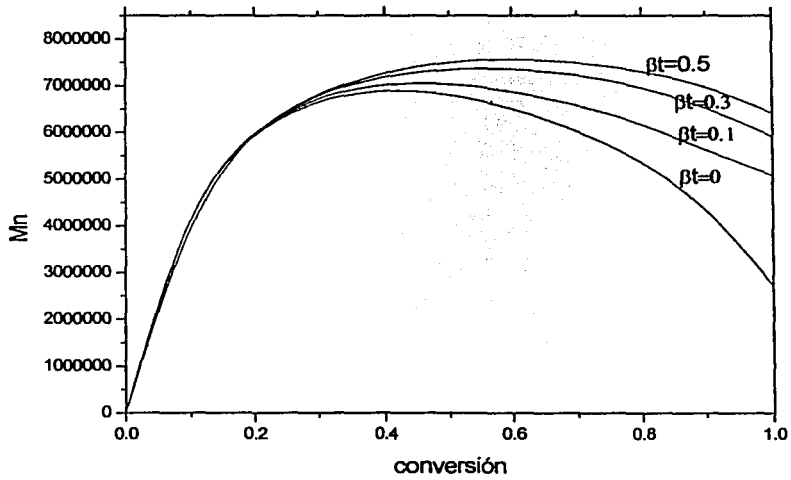
c

Figura 15.- Efecto difusional de la constante de terminación durmiente sobre: a) conversión, b)  $M_n$ , c) polidispersidad.  $[M]=8.7$ ,  $[I]=0.0174$ ,  $k_p=1000$ ,  $k_{tp}=9E6$ ,  $k_{fm}$ ,  $k_{fi}$ ,  $k_{tc}=0$ ,  $\beta_p$ ,  $\beta_t$ ,  $\beta_{fm}$ ,  $\beta_{fi}=0$ ,  $\beta_{tp}=0, 0.1, 0.3, 0.5$ .

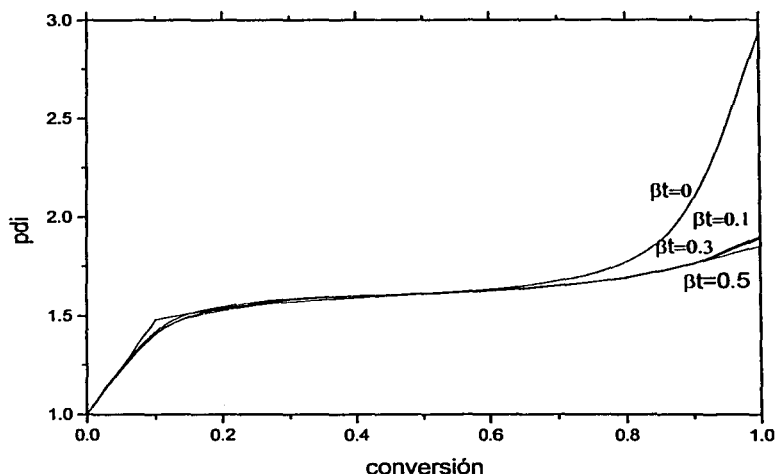
El efecto de la variación del parámetro de volumen libre,  $\beta_{tp}$ , en la reacción de terminación durmiente (Fig. 15), favorece las características vivientes a valores altos del parámetro. El que se obtenga una mejora de las características vivientes del sistema cuando aumenta  $\beta_{tp}$ , se puede atribuir a que el valor de la constante de terminación durmiente disminuye lentamente con el avance de la reacción, mientras que el valor de la constante cinética de propagación se mantiene constante, pero no mayor que el de  $k_{tp}$  durante casi todo el avance de reacción, permitiendo que se lleve a cabo un crecimiento controlado de cadena durante el transcurso de la reacción.



a



b



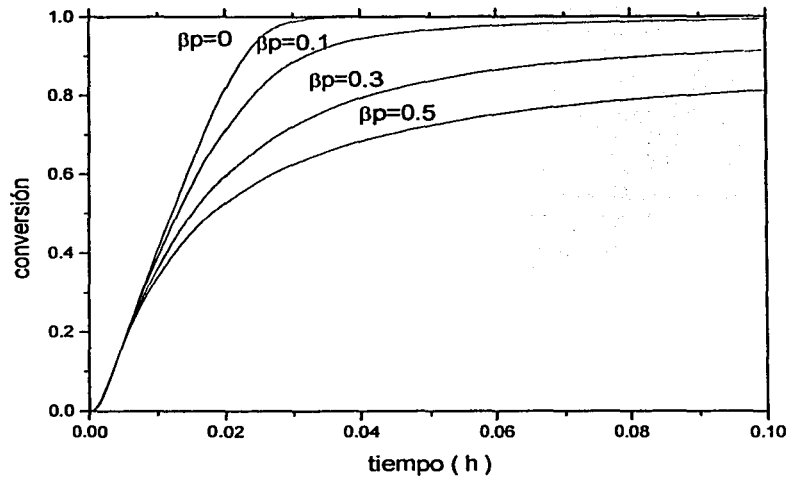
c

Figura 16.- Efecto difusional de la constante de terminación por combinación en: a) conversión, b)  $M_n$ , c) polidispersidad.  $[M]=8.7$ ,  $[I]=0.0174$ ,  $k_p=1000$ ,  $k_{tp}=1$ ,  $k_{tc}=10000$ ,  $k_{fm}, k_{fi}=0$ ,  $\beta_p, \beta_t, \rho\beta_{fm}, \beta_{fi}=0$ ,  $\beta_t=0, 0.1, 0.3, 0.5$ .

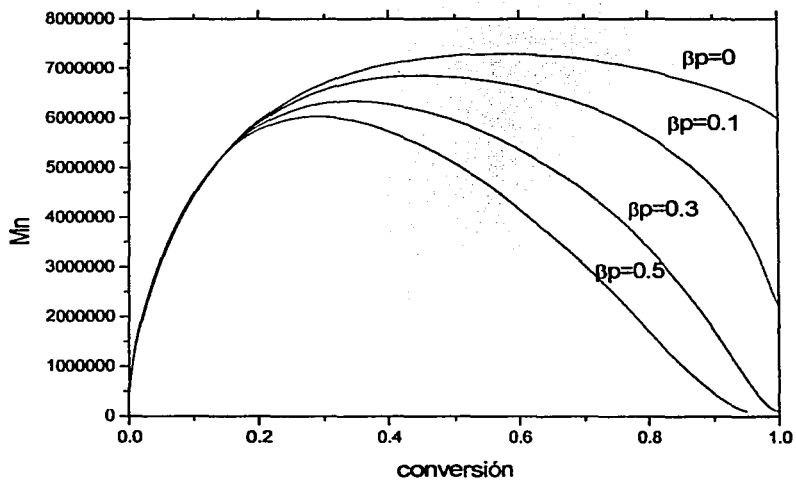
En la figura 16, se observa el efecto del parámetro difusional,  $\beta_t$ , (efecto de autoaceleración) sobre la conversión,  $M_n$  y pdi. El efecto que se observa al incrementarse la concentración de radicales “carbono” dentro de una polimerización convencional, es llamado efecto de autoaceleración, o “efecto gel”. En las polimerizaciones con iniferter, el efecto de autoaceleración no es tan prominente como en el caso de las convencionales. Se observa una reducción en el efecto de autoaceleración en las figuras 16-a 16-b y 16-c. Esta reducción se puede explicar por medio de un cambio en el mecanismo de terminación que se lleva a cabo durante la polimerización.

A medida que los radicales carbono-carbono se ven más impedidos (consecuencia de un aumento en la resistencia difusional), la terminación carbono-radical persistente se convierte en el mecanismo más prominente. La terminación radical carbono-radical persistente es la que evita que la concentración de radicales se incremente dramáticamente y, por lo tanto, la rapidez de polimerización disminuye lentamente a medida que van reaccionando cada una de las unidades monoméricas. De esta manera, se ven beneficiadas las características vivientes de nuestro sistema. La conversión de monómero aumenta y los índices de polidispersidad disminuyen al incrementarse la dependencia difusional con respecto a la terminación, y la tendencia en el peso molecular se vuelve un poco más lineal que en los casos con menor  $\beta_t$ .

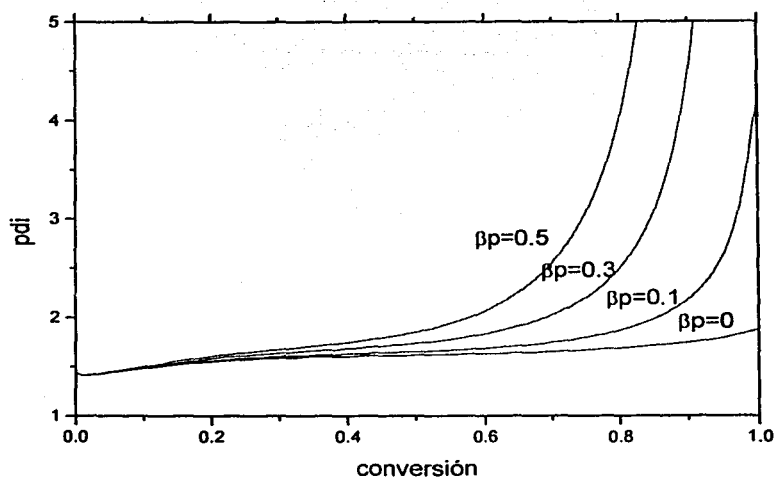
A continuación, se verá el efecto simultáneo que producen los efectos difusionales de propagación y terminación durmiente, (variando los parámetros de volumen libre,  $\beta_p$  y  $\beta_{tp}$ , respectivamente), y cuando hay efecto de autoaceleración ( $\beta_t=0.5$ ).



a



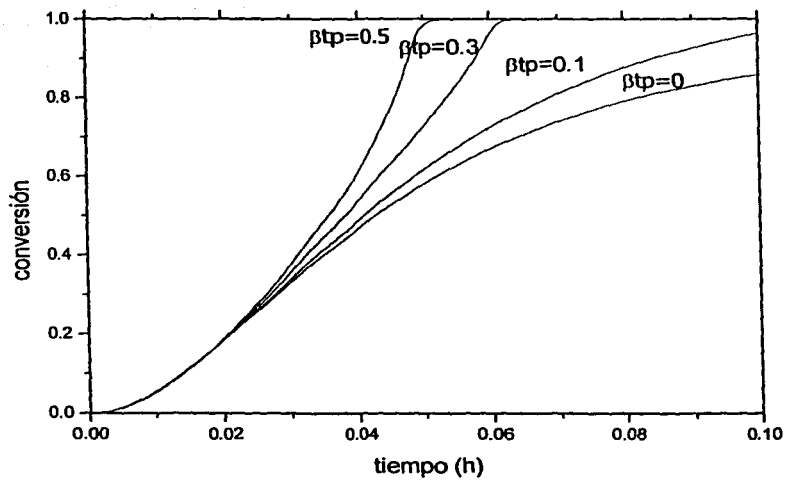
b



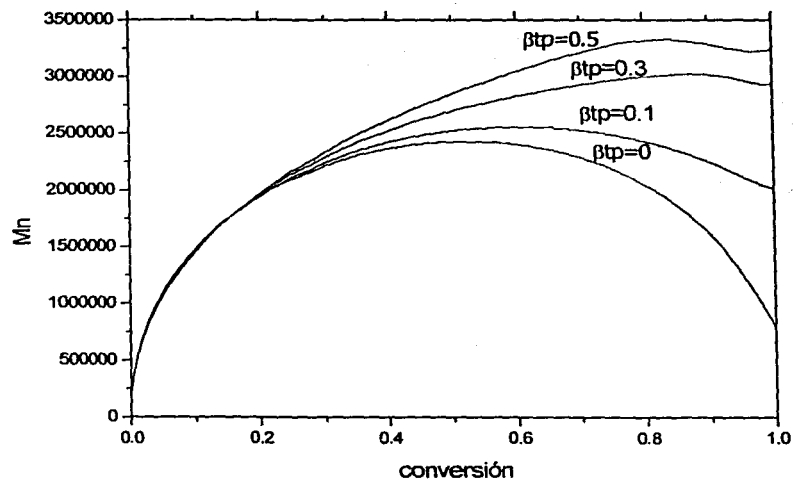
c

Figura 17.- Efecto de autoaceleración en la propagación.  $[M]=8.7$ ,  $[I]=0.0174$ ,  $k_p=1000$ ,  $k_{tp}=1$ ,  $k_{tc}=10000$ ,  $k_{fi}, k_{fm}=0$ ,  $\beta_{fm}, \beta_{fi}, \beta_{tp}=0$ ,  $\beta_t=0.5$ ,  $\beta_p=0, 0.1, 0.3, 0.5$ .

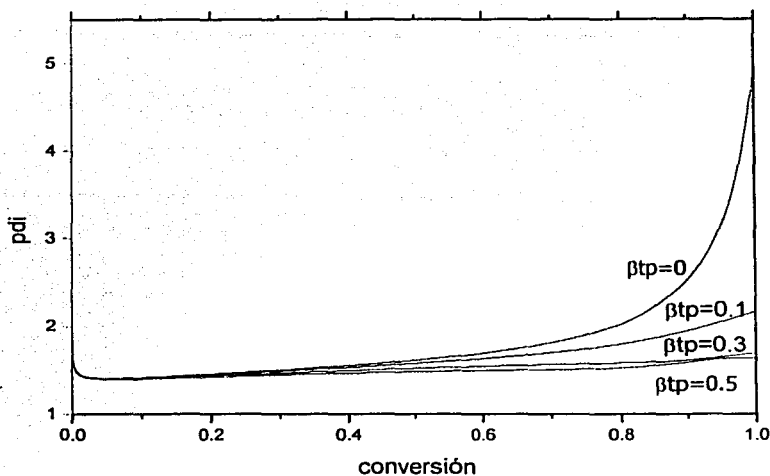
Esta resistencia difusional que percibe la reacción de propagación ocasiona que la rapidez de polimerización disminuya. Así mismo, las características vivientes del sistema se pierden con el aumento del efecto difusional sobre la reacción de propagación, a pesar de que como se observó en el sistema anterior, el efecto de auto-aceleración ayude a obtener características más vivientes (ver figura 16).



a



b



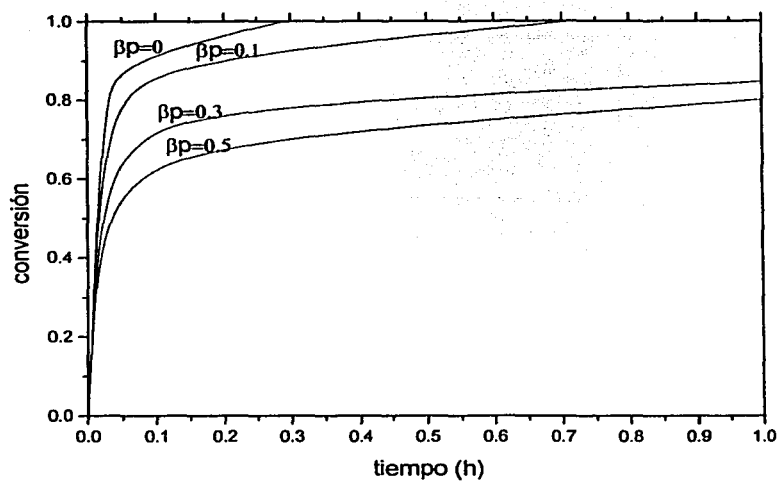
c

Figura 18.- Efecto de autoaceleración en la terminación durmiente.  $[M]=8.7$ ,  $[I]=0.0174$ ,  $k_p=1000$ ,  $k_{tp}=9E6$ ,  $k_{tc}=10000$ ,  $k_{fm}, k_{fi}=0$ ,  $\beta_{fm}, \beta_{fi}, \beta_p=0$ ,  $\beta_t=0.5$ ,  $\beta_{tp}=0, 0.1, 0.3, 0.5$ .

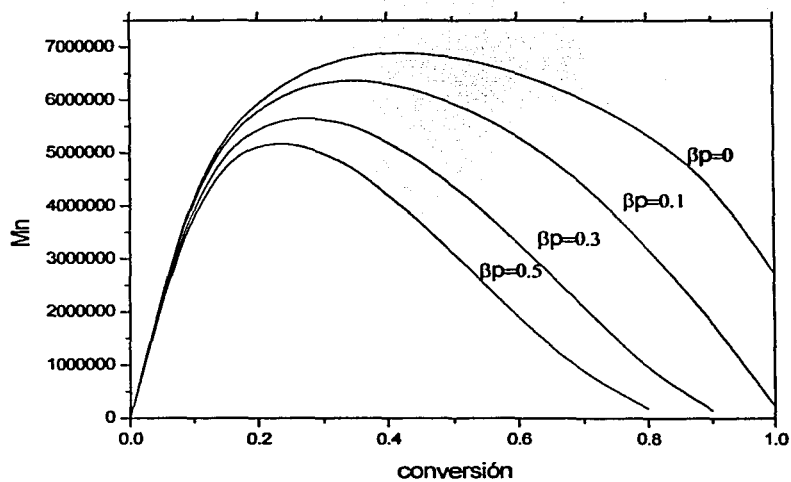
Una vez más, como ya se explicó en los sistemas anteriores (figuras 15 y 16), se puede observar en la figura 18a-c, que el efecto difusional en la reacción de terminación durmiente favorece las características vivientes del sistema. Es decir, los índices de polidispersidad son cercanos a la unidad y el comportamiento lineal del peso molecular con respecto a la conversión se ve mejorado con el aumento de  $\beta_{tp}$ .

En la siguiente parte se analizará el efecto que tienen los parámetros de volumen libre de las reacciones de propagación y terminación durmiente, pero ahora considerando un sistema no ideal,  $k_{tc} \neq 0$ , y sin efecto de autoaceleración.

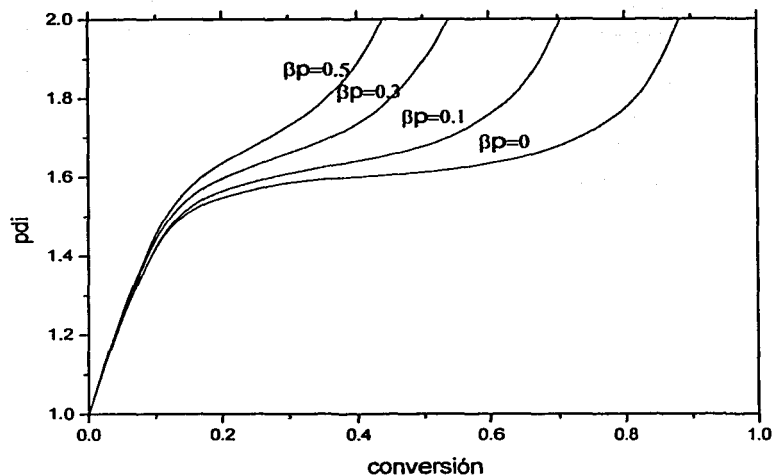




a



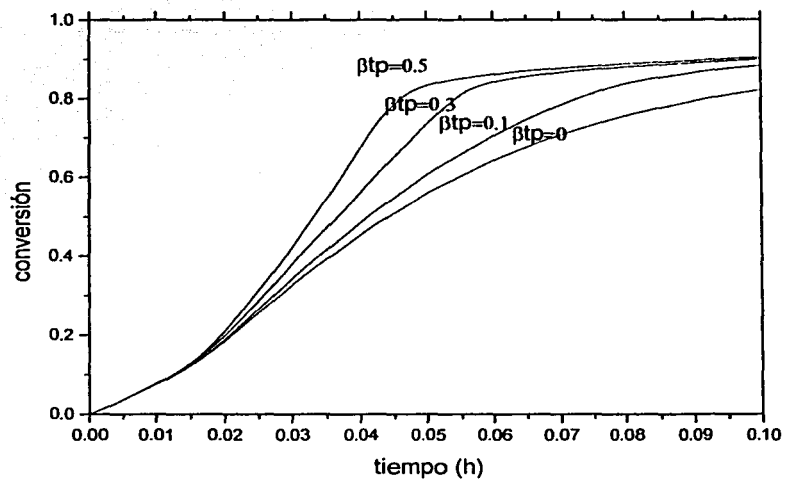
b



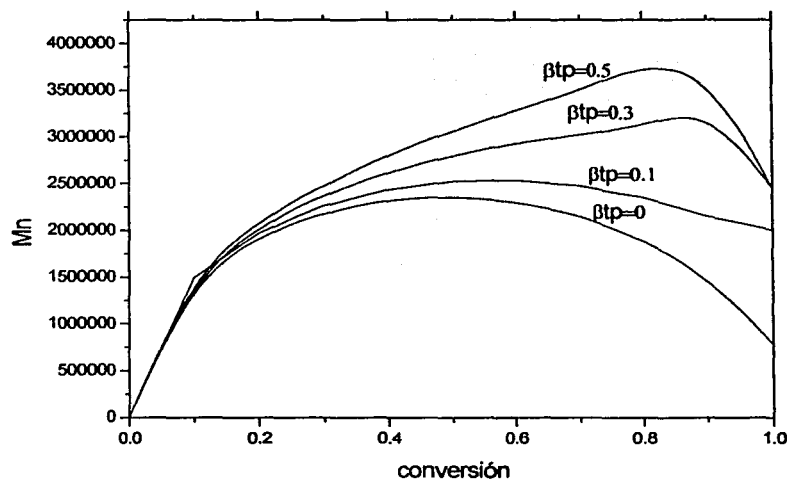
c

Figura 19.- Efecto difusional de la cte. de propagación sin efecto de autoaceleración en: a) conversión, b)  $M_n$ , c) polidispersidad.  $[M]=8.7$ ,  $[I]=0.0174$ ,  $k_p=1000$ ,  $k_{tp}=1$ ,  $k_{tc}=10000$ ,  $k_{fm}, k_{fi}=0$ ,  $\beta_{tp}, \beta_{t}, \beta_{fm}, \beta_{fi}=0$ ,  $\beta_p=0, 0.1, 0.3, 0.5$ .

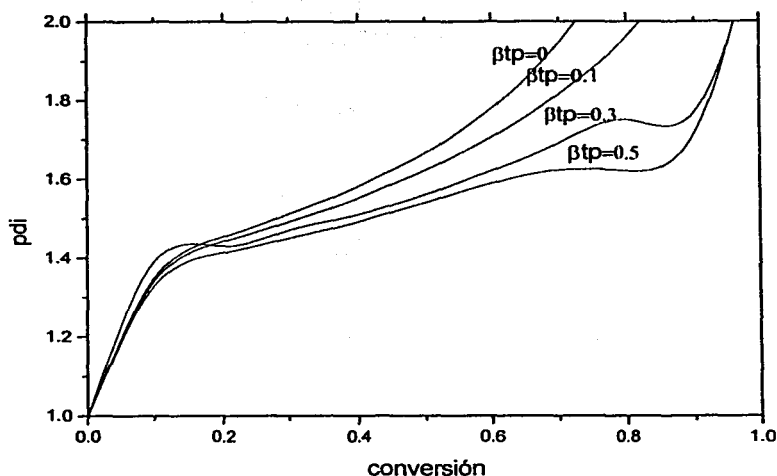
Los efectos del aumento de la resistencia difusional sobre la reacción de propagación, como se pudo observar en las figuras 11, 14 y 17, al aumentar la viscosidad en el medio de reacción, ocasiona que se pierdan considerablemente las características vivientes del sistema. En el caso de la figura 19, la pérdida del carácter viviente es observable en la polidispersidad (figura 19c), y en el caso del peso molecular (figura 19b), la pérdida del comportamiento lineal es notoria al aumentar el valor de  $\beta_p$ , aunque con valores de  $M_n$  mayores a los observados en las figuras antes mencionadas. Esto se debe a que el valor de la constante de terminación,  $k_{tc}$ , es diferente de cero. Finalmente, la figura 20, muestra el comportamiento de  $k_{tp}$  sin efecto de autoaceleración, pero con  $k_{tc} \neq 0$ .



a



b

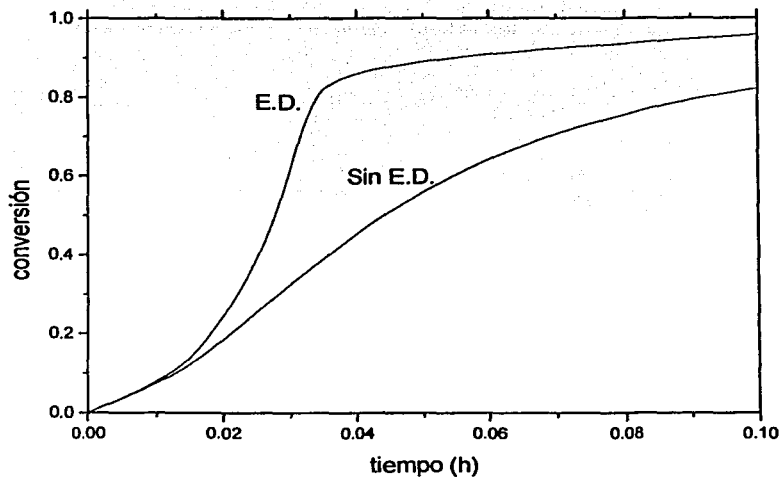


c

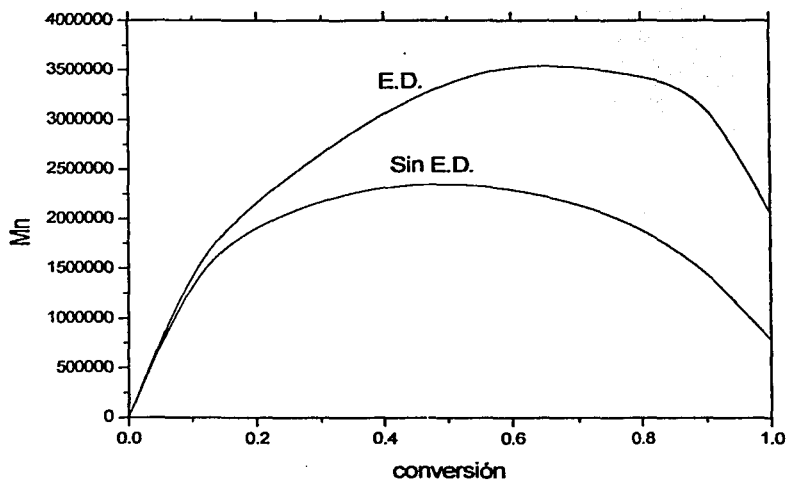
Figura 20.- Efecto difusional de la cte. de terminación durmiente  $k_{tp}$  sin efecto de autoaceleración en: a) conversión, b)  $M_n$ , c) polidispersidad.  $[M]=8.7$ ,  $[I]=0.0174$ ,  $k_p=1000$ ,  $k_{tp}=1$ ,  $k_{tc}=10000$ ,  $k_{fm}, k_{fi}=0$ ,  $\beta_p, \beta_t, \beta_{fm}, \beta_{fi}=0$ ,  $\beta_{tp}=0, 0.1, 0.3, 0.5$ .

El siguiente análisis considerará el efecto combinado que tienen los diferentes parámetros de volumen libre en las reacciones de propagación,  $\beta_p$ , terminación durmiente,  $\beta_{tp}$ , y terminación por combinación,  $\beta_t$ , en una polimerización de estireno con iniferter a 85 °C. Los valores de los parámetros de volumen libre son escogidos de acuerdo a los resultados mostrados en las simulaciones anteriores, tratando de que estén de acuerdo con el tipo de moléculas que participan en cada reacción. Los valores son los siguientes  $\beta_p=0.1$ ,  $\beta_{tp}=0.5$ ,  $\beta_t=1.0$ .

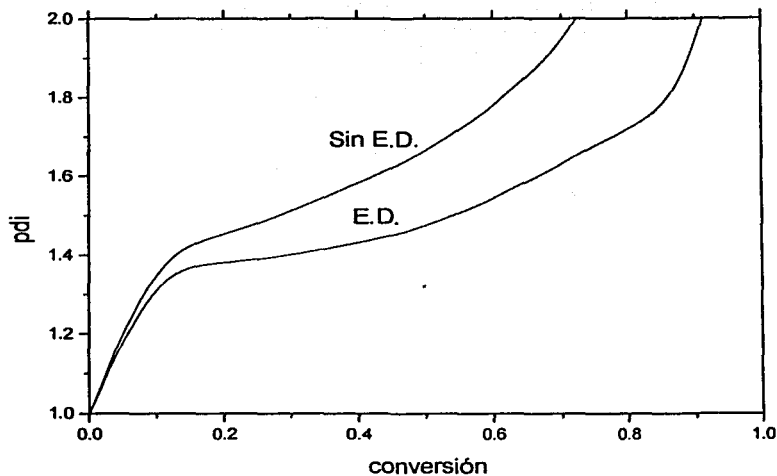
ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA



a



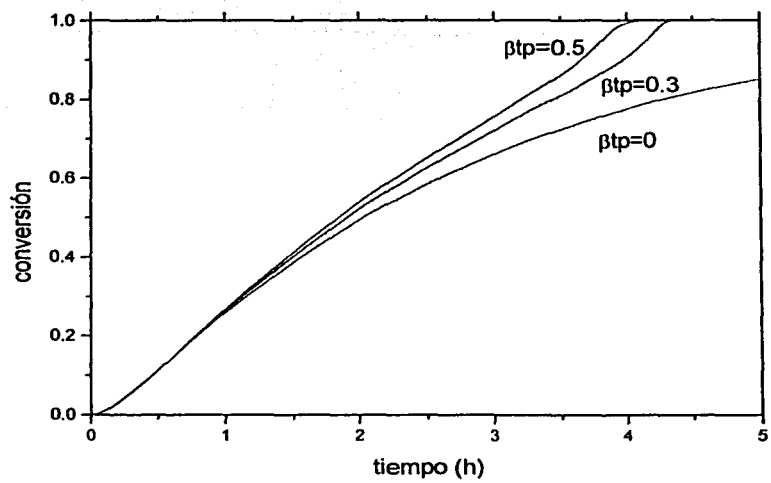
b



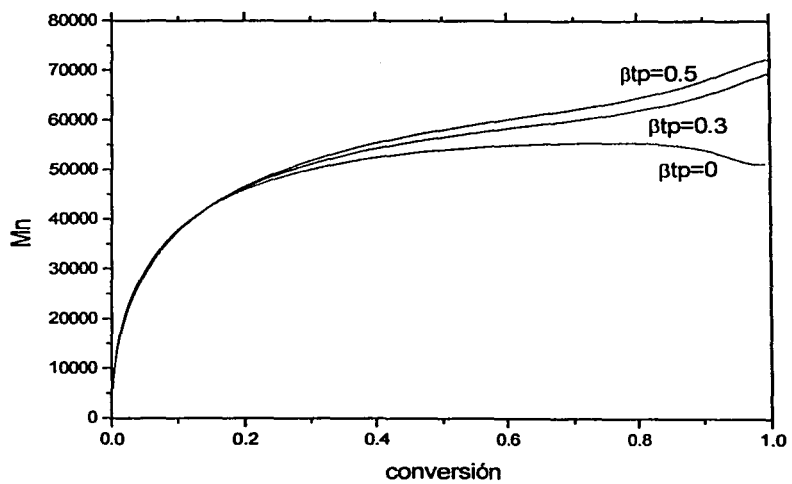
c

Figura 21. Comparación de dos sistemas iniferter a 85 °C. Uno sin efectos difusionales,  $\beta_{fm}, \beta_{fi}, \beta_p, \beta_{tp}, \beta_t = 0$ . El otro con efectos en:  $\beta_t = 0.5, \beta_{tp} = 1.0, \beta_p = 0.1$ .

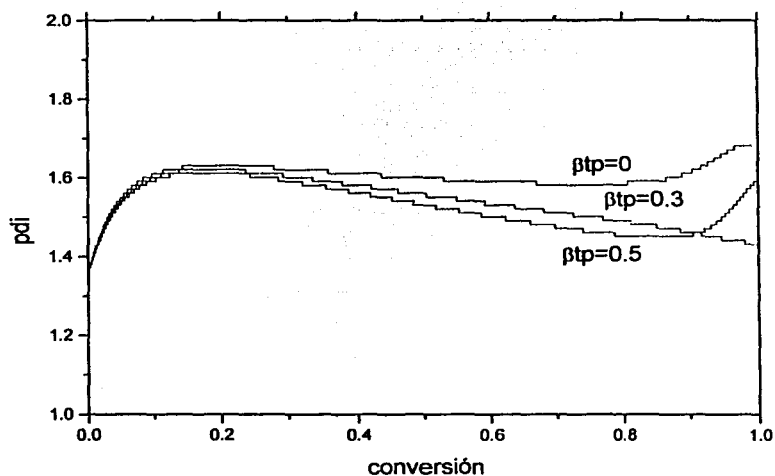
La figura 21 muestra la simulación de un sistema de polimerización con iniferter a 85 °C, tomando en cuenta efectos difusionales y otro donde no se consideran efectos difusionales en las reacciones. El combinar efectos difusionales en las reacciones resulta en una mejora del carácter viviente del sistema. Esto se puede observar en las figuras 21a - 21c, donde la conversión de monómero se ve aumentada al tener efectos difusionales combinados en las reacciones; el incremento del peso molecular con la conversión “mejora su linealidad”, además de que se pueden lograr índices de polidispersidad menores a medida que avanza la reacción. Ahora, usando los datos de las constantes cinéticas de la pag.85, se realiza una simulación de estireno a 85 °C con iniferter, variando el valor de  $\beta_{tp}$ .



a



b



c

Figura 22.- Simulación de un sistema iniferter para estireno a 85 °C.  $[I]=0.0174$ ,  $[M]=8.7$ ,  $k_d=0.001$ ,  $k_p=773.36$ ,  $k_{tp}=4E9$ ,  $k_{tc}=1E8$   $\beta_{fi}=0$ ,  $\beta_p=0.1$ ,  $\beta_t=0.5$ ,  $\beta_{tp}=0,0.1,0.3,0.5$ .

De acuerdo a la figura 22a, al aumentar la resistencia difusional sobre la reacción de terminación durmiente, se alcanzan mayores conversiones de monómero. La línea de la gráfica 22b sigue dos comportamientos lineales al principio de la reacción. Esto se debe a que en un principio de la reacción, la terminación irreversible domina porque la rapidez de polimerización es mayor que la generación de radicales primarios, por lo que los pocos radicales primarios que se generan son consumidos rápidamente obteniéndose, de esta manera, altos pesos moleculares. Además, en esta etapa inicial no se ha establecido aún el equilibrio reversible entre las especies propagantes y durmientes. A medida que avanza la reacción, se va incrementando la viscosidad del sistema, permitiendo que se favorezca la terminación entre el radical persistente y los radicales propagantes.



De esta manera, se alcanza el equilibrio entre las especies mencionadas, mejorando el carácter viviente de la reacción. En el caso de la polidispersidad, se puede observar un valor límite de  $\beta_{tp}$  para el cual los índices de polidispersidad alcanzan un valor mínimo, en el cual el equilibrio de la reacción de terminación durmiente se lleva a cabo de manera satisfactoria mejorando el carácter viviente de la reacción.

#### 4.3 Validación del Modelo con Datos Experimentales.

La validación del modelo se realizó con datos experimentales tomados de la literatura para los monómeros de metacrilato de metilo en masa<sup>24,25,17</sup>, y estireno en masa<sup>12,16</sup>. En algunos de los casos que se presentarán, el valor de las constantes cinéticas es calculado a partir de expresiones de arrhenius tomadas de la literatura<sup>31,34</sup>. Las condiciones iniciales de cada sistema y sus respectivos valores de constantes cinéticas, junto con los parámetros de volumen libre (en caso de que los haya), se muestran en tablas. Los símbolos  $\alpha_m$  y  $\alpha_p$  en las tablas se refieren a los coeficientes de expansión térmica del monómero y polímero respectivamente;  $T_{gm}$ ,  $T_{gp}$ , son las temperaturas de transición vítrea para el monómero y polímero, respectivamente. La estimación de los parámetros indicada en cada una de las tablas se realizó mediante el método de "error en variables". En todos los casos se asignó el valor de 1 a la eficiencia del iniciador, debido a que el valor de la constante de disociación de cada sistema no era muy confiable, por lo cual tuvo que ser estimada.

#### 4.4.- Simulación de INIFERTER para Metacrilato de Metilo.

Como se puede observar en la tabla 1, los parámetros que tuvieron que ser estimados en la polimerización de metacrilato de metilo en masa, a 30 °C, fueron la constante de transferencia al monómero y la constante de terminación durmiente. En el caso de la constante de disociación del iniciador y activación de la cadena durmiente, se partió de un valor arbitrario razonable, el cual después fue ajustado mediante la regresión, después de repetidos intentos, los parámetros  $k_d$  y  $k_{rd}$ , no se desviaban mucho de su estimado inicial, además no incluían al cero en su intervalo de confianza, por lo que el número de parámetros finales que se tuvieron que ajustar se redujo a dos ( $k_{fm}$  y  $k_{pt}$ ).

Tabla 1. Polimerización en masa de metacrilato de metilo a 30 °C

Parámetro	Valor	Referencia o comentario
$[I]$ , mol·l <sup>-1</sup>	0.0178	24,25 *
f	1	Ver texto
$[M]$ , mol·l <sup>-1</sup>	8.9	24,25
$k_d$ s <sup>-1</sup>	4.03 x 10 <sup>-6</sup> +/- 1.21x10 <sup>-6</sup>	25,EVM
$k_{thi}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0	Despreciable a bajas Temp.
$k_{dim}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0	Despreciable a bajas Temp..
$k_p$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	357	26
$k_{fm}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0.23 +/- 0.004	EVM
$k_{pt}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	9 x 10 <sup>5</sup> +/- 3x10 <sup>5</sup>	EVM
$k_{rd}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	1.17 +/- 0.01	EVM
$k_{tc}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0.0	Despreciable para MMA.
$k_{td}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	30 x 10 <sup>6</sup>	26
$\beta_p$ ( adimensional )	0.0	Despreciable a bajas conv.
$\beta_{fm}$ ( adimensional )	0.0	Despreciable a bajas conv.
$\beta_{ip}$ ( adimensional )	0.0	Despreciable a bajas conv.
$\beta_t$ ( adimensional )	0.0	Despreciable a bajas conv.
T, K	303.15	25
$\alpha_m, \alpha_p$ (°C) <sup>-1</sup>	0.001, 4.8 x 10 <sup>-4</sup>	26
$T_{gm}, T_{gp}$ (°C)	100, 366.65	26

\* ver moléculas de iniferter

En la figura 23a, se muestran los resultados de la polimerización con iniferter de metacrilato de metilo a 30 °C.

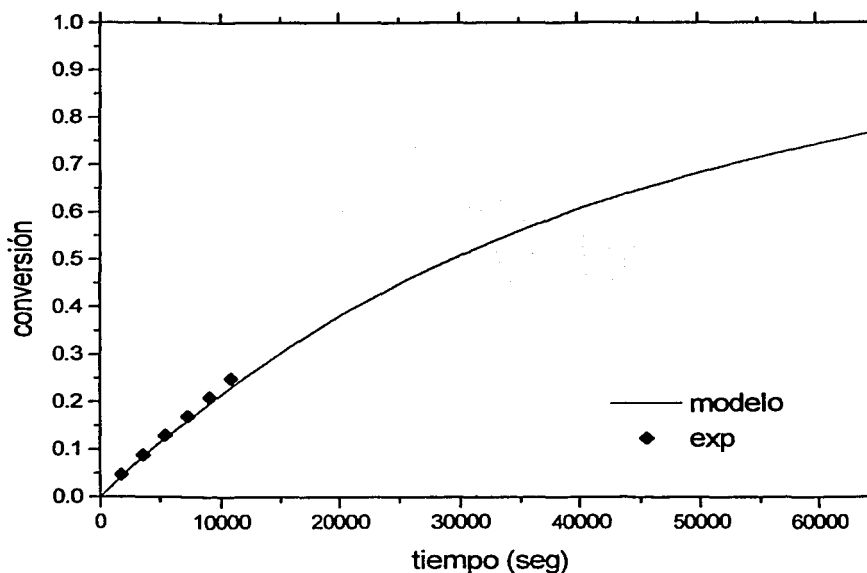


Figura 23(a).- Simulación de la homopolimerización de MMA con iniferter en masa a 30 °C en con versión contra tiempo. Parámetros cinéticos en tabla 1.

Dado que los datos experimentales no corresponden a conversiones altas, para este caso no se necesitó introducir los parámetros de volumen libre para realizar la simulación.

En la figura 23b, se muestra el comportamiento que tiene el peso molecular promedio en número con respecto a la conversión. Dado que no se cuenta con suficiente información experimental (en todo el rango de conversión), no se puede asegurar que el modelo nos pueda explicar con exactitud el comportamiento que sigue la polimerización experimentalmente.

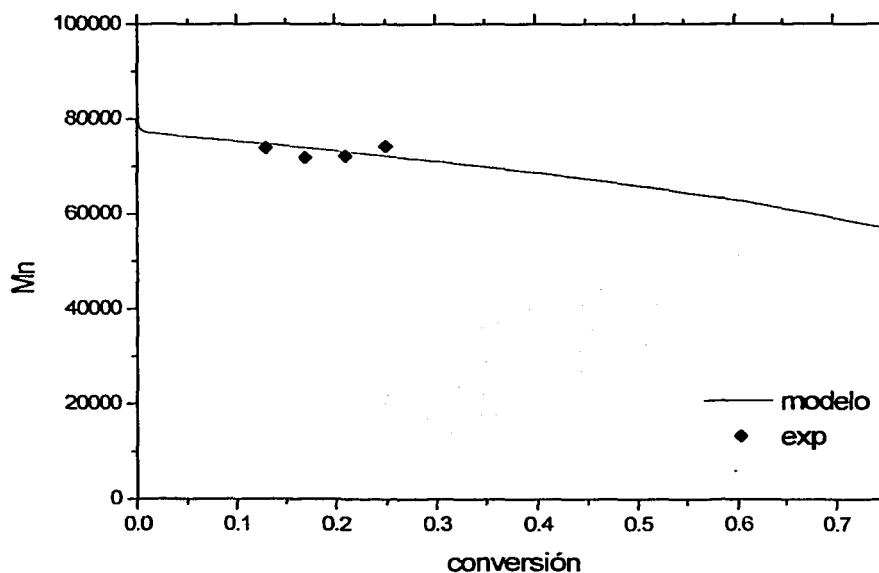
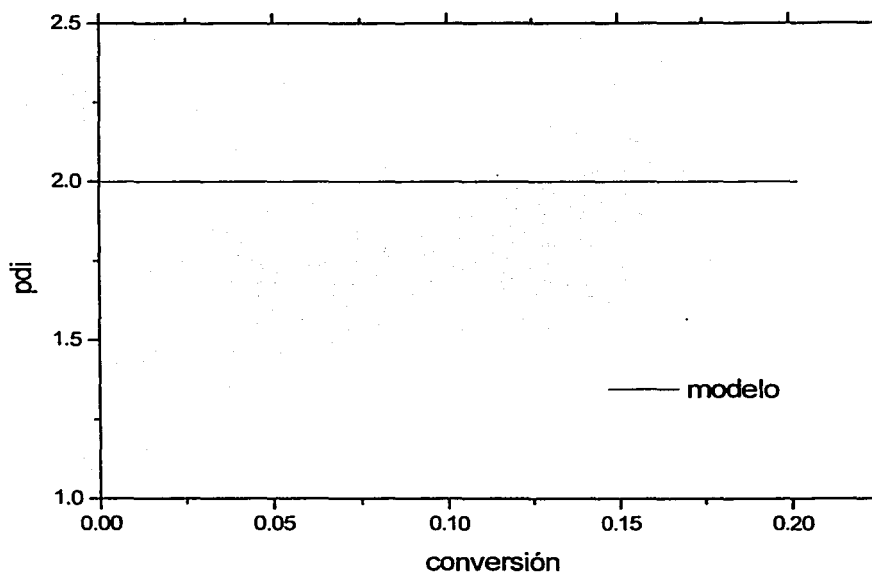


Figura 23(b).- Simulación de la homopolimerización de MMA con iniferter en masa a 30 °C en  $M_n$  vs conversión. Parámetros cinéticos en tabla 1.

En el caso de las predicciones de polidispersidad ( figura 23c ), el modelo arroja un índice de polidispersidad constante de 2. Este valor tiene buena concordancia con los experimentales, los cuales varían entre 1.9 y 2.2<sup>25</sup>, ( se menciona el rango de variación porque no se reportan valores puntuales).



**Figura 23(c).- Simulación de la homopolimerización de MMA con iniferter en masa a 30 °C en Polidispersidad vs conversión. Parámetros cinéticos en tabla 1.**

La siguiente simulación corresponde a una polimerización con la misma molécula de iniferter empleada en el caso anterior (figuras 23a - 23c), solo que ahora se utiliza una concentración mayor de iniciador. Los resultados de la simulación sobre la conversión se muestran en la figura 24a. Para esta nueva simulación, los parámetros cinéticos se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Polimerización en masa de metacrilato de metilo a 30 °C

Parámetro	Valor	Referencia o comentario
$[I]$ , mol·l <sup>-1</sup>	0.0843	25 *
f	1	Ver texto
$[M]$ , mol·l <sup>-1</sup>	8.9	25
$k_d$ , s <sup>-1</sup>	$6.35 \times 10^{-7} \pm 1.3 \times 10^{-7}$	EVM
$k_{thi}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0	Despreciable a bajas temp.
$k_{dim}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0	Despreciable a bajas temp.
$k_p$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	357	34
$k_{fm}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	1.099 ± 0.049	EVM
$k_{pt}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$1 \times 10^6 \pm 2 \times 10^5$	EVM
$k_{rd}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	1.97 ± 0.12	EVM
$k_{tc}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0.0	Despreciable para MMA.
$k_{td}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$30 \times 10^6$	34
$\beta_p$ (adimensional)	0.0	Despreciable a bajas conv.
$\beta_{fm}$ (adimensional)	0.0	Despreciable a bajas conv.
$\beta_{tp}$ (adimensional)	0.0	Despreciable a bajas conv.
$\beta_t$ (adimensional)	0.0	Despreciable a bajas conv.
T, K	303.15	25
$\alpha_m, \alpha_p$ (°C) <sup>-1</sup>	0.001, $4.8 \times 10^{-4}$	26
$T_{gm}, T_{gp}$ (°C)	100, 366.65	26

\* ver moléculas de iniferter

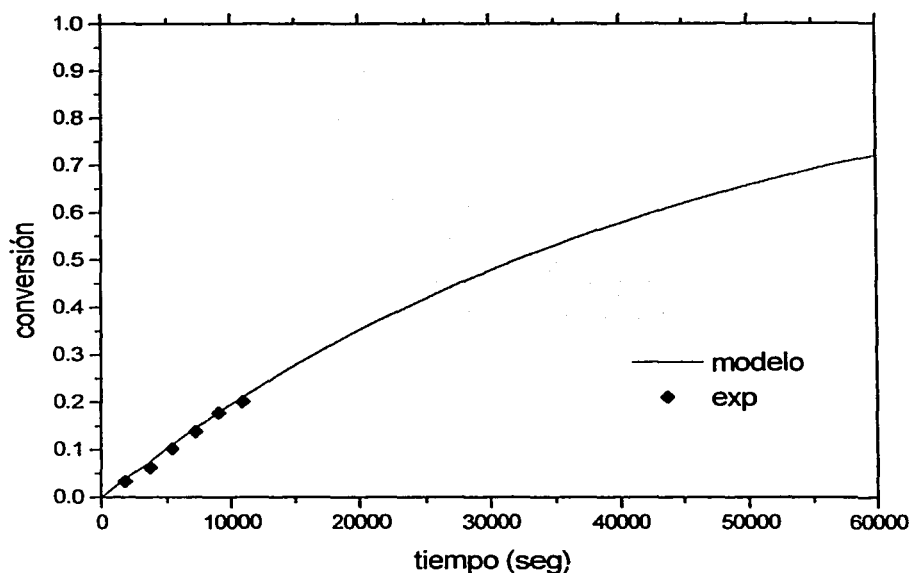


Figura 24(a).- Simulación de la homopolimerización de MMA con iniferter en masa a 30 °C en conversión contra tiempo. Parámetros cinéticos en tabla 2.

Se puede apreciar en la figura 24a que existe una pequeña disminución de la conversión cuando se incrementa la concentración del iniciador. Esta pequeña disminución se puede atribuir a que con el incremento de la concentración de iniciador, se aumenta la recombinación de radicales primarios. En la siguiente figura (24b), se puede observar el comportamiento del peso molecular con respecto a la conversión. Como era de esperarse, el incremento de la concentración de iniciador repercute de manera más significativa en la evolución del peso molecular.

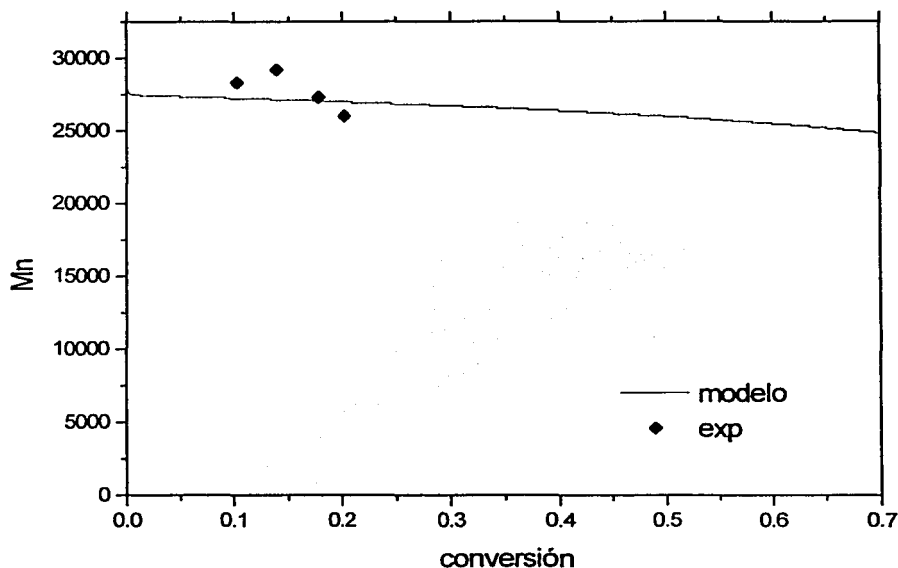
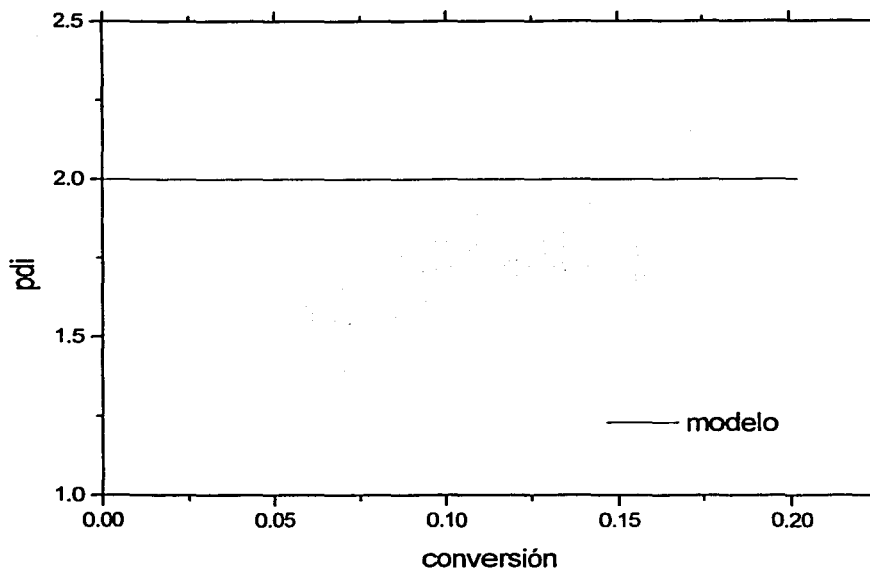


Figura 24(b).- Simulación de la homopolimerización de MMA con iniferter en masa a 30 °C en  $M_n$  vs conversión. Parámetros cinéticos en tabla 2.

Nuevamente, no se cuenta con suficiente evidencia experimental para poder afirmar que el modelo reproduzca con exactitud la evolución del peso molecular. Sin embargo, se puede concluir que en este sistema en particular, el equilibrio entre especies propagantes y durmientes, se lleva acabo de manera satisfactoria. Esto se debe a que no hay efectos difusionales notorios y que el mismo número de moléculas son consumidas por unidad de tiempo, lo que significa que el valor del peso molecular dependerá de la magnitud de las constantes cinéticas de transferencia de cadena.





**Figura 24(c).-** Simulación de la homopolimerización de MMA con iniferter en masa a 30 °C en polidispersidad vs conversión. Parámetros cinéticos en tabla 2.

En el caso de la predicción de los índices de polidispersidad, no se contó con los valores de los datos experimentales; sin embargo, el valor obtenido por la simulación tiene concordancia con el intervalo mencionado por los autores de la reacción experimental<sup>24</sup>, el cual mencionan se encuentra dentro del rango de 1.8 – 2.4. Adicionalmente, en la figura 17d se muestra la evolución de la concentración de cadenas vivas y durmientes con respecto a la conversión. Como ya se mencionó anteriormente, esta disminución en la concentración de cadenas vivas se debe a que hay una mayor recombinación de radicales

primarios, por lo que las cadenas vivientes se verán más expuestas a ser atacadas por reacciones de transferencia de cadena. Cabe mencionar que debido a la estructura química que tienen los iniferters, pueden ocurrir reacciones desconocidas que afecten el peso molecular. En el caso de estas dos últimas simulaciones de metacrilato de metilo, se está modelando un sistema con iniciación por radiación (fotopolimerización), mientras que nuestro modelo no considera esta contribución en la generación de radicales. Por lo tanto, para obtener un mejor ajuste de las constantes cinéticas empleadas, se podría incorporar en las ecuaciones de balance de materia para el iniciador y generación de radicales primarios (ecs. 4.14 y 4.15) la contribución por radiación de la siguiente manera:

$$R_i = 2 * \phi * \epsilon * I_0 * b * [I] \quad (5.1)$$

Donde los términos de la ecuación (5.1) son los siguientes:  $\phi$  es el rendimiento cuántico de la iniciación,  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción molar de la especie química foto-excitada a la frecuencia particular de radiación absorbida,  $I_0$  es la intensidad de luz incidente,  $b$  es el espesor del sistema de en el cual se lleva a cabo la reacción, y  $[I]$  es la concentración de iniciador utilizado.

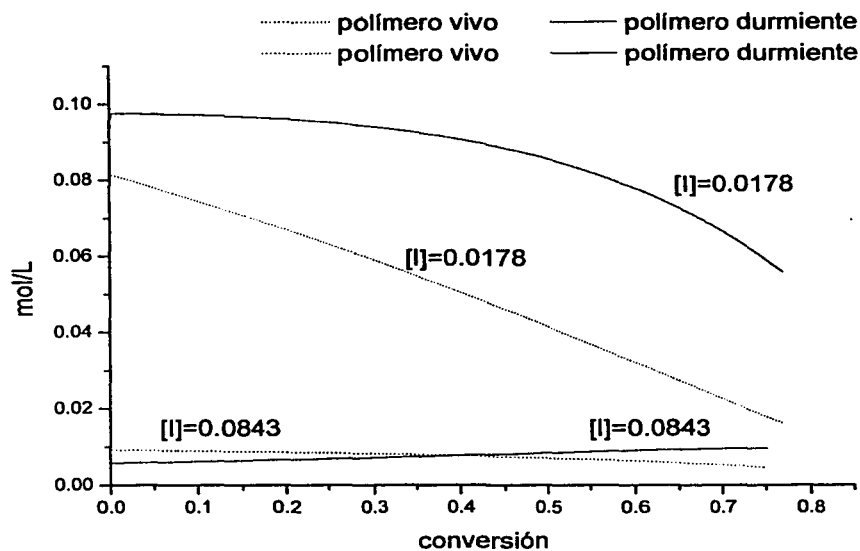


Figura 24(d).- Efecto de la concentración de iniciador sobre polímero vivo y polímero durmiente.

A continuación se muestran los resultados de una simulación para metacrilato de metilo con una molécula diferente de iniferter, a  $80^{\circ}\text{C}$ . En esta simulación, se contó con los valores de casi todas las constantes cinéticas involucradas en la reacción, de tal manera que sólo tuvieron que ser estimados los valores de la constante cinética de terminación durmiente y de transferencia al monómero. En el caso de la constante de activación de cadena durmiente, se partió de un valor razonable, el cual después de hacer suficientes simulaciones no presentó ningún cambio. Los parámetros cinéticos de esta simulación se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Polimerización en masa de metacrilato de metilo a 80 °C

Parámetro	Valor	Referencia o comentario
[ I ], mol·l <sup>-1</sup>	0.02	17 *
f	1	Ver texto
[ M ], mol·l <sup>-1</sup>	9.36	17
k <sub>d</sub> , s <sup>-1</sup>	0.14	17
k <sub>thi</sub> , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	3.71 x 10 <sup>-10</sup>	34
k <sub>dim</sub> , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	6.45 x 10 <sup>-11</sup>	34
k <sub>p</sub> , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	773.36	26
k <sub>fm</sub> , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0.7 +/- 0.15	EVM
k <sub>pt</sub> , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	9 x 10 <sup>10</sup> +/- 0.5x10 <sup>10</sup>	EVM
k <sub>rd</sub> , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0.07	Valor arbitrario
k <sub>tc</sub> , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0.0	Despreciable en MMA.
k <sub>td</sub> , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	1.32 x 10 <sup>8</sup>	26
β <sub>p</sub> ( adimensional )	0.0	Despreciable a bajas conv.
β <sub>fm</sub> ( adimensional )	0.0	Despreciable a bajas conv.
β <sub>tp</sub> ( adimensional )	0.0	Despreciable a bajas conv.
β <sub>t</sub> ( adimensional )	0.0	Despreciable a bajas conv.
T, K	353.15	17
α <sub>m</sub> , α <sub>p</sub> ( °C ) <sup>-1</sup>	0.001, 4.8 x 10 <sup>-4</sup>	26
T <sub>gm</sub> , T <sub>gp</sub> ( °C )	100, 366.65	26

\* ver moléculas de iniferter

En los datos experimentales que se muestran en la figura 25a , se utiliza otra forma de expresar el avance de la reacción. Ahora, en el eje de las ordenadas se grafica como  $Ln \frac{M_0}{M}$ , el cual también tiene que seguir una línea recta para demostrar que la reacción en particular sigue un carácter viviente<sup>4</sup>.

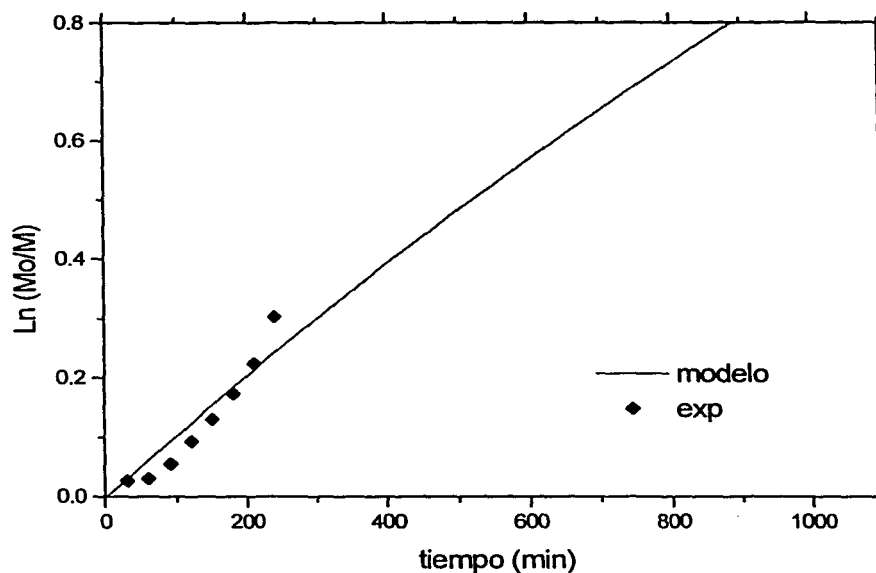


Figura 25(a).- Simulación de la homopolimerización de MMA con iniferter en masa a 85 °C en conversión contra tiempo. Parámetros cinéticos en tabla 3.

La línea continua de la grafica 25a corresponde a los resultados obtenidos por el modelo, los rombos corresponden a los datos experimentales. Se puede observar que el modelo reproduce resultados ligeramente mayores a los datos experimentales en un principio de la reacción, y el último punto pasa por arriba de la línea de simulación. En el caso de la predicción del peso molecular promedio en número ( figura 25b ), el modelo reproduce de manera satisfactoria los datos experimentales. Debido a la falta de más datos experimentales, no pude saberse si las predicciones hechas por el modelo a conversiones intermedias y altas son razonables.

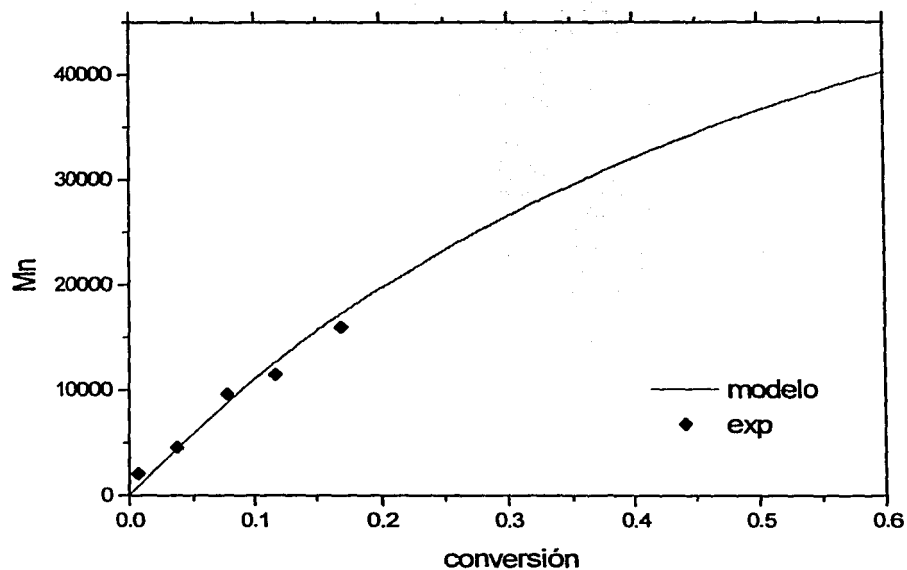


Figura 25(b).- Simulación de la homopolimerización de MMA con iniferter en masa a 85 °C en  $M_n$  vs conversión. Parámetros cinéticos en tabla 3.

En el caso de la polidispersidad, ya que no se cuenta con los valores experimentales, sólo se muestran las predicciones que arroja el modelo.

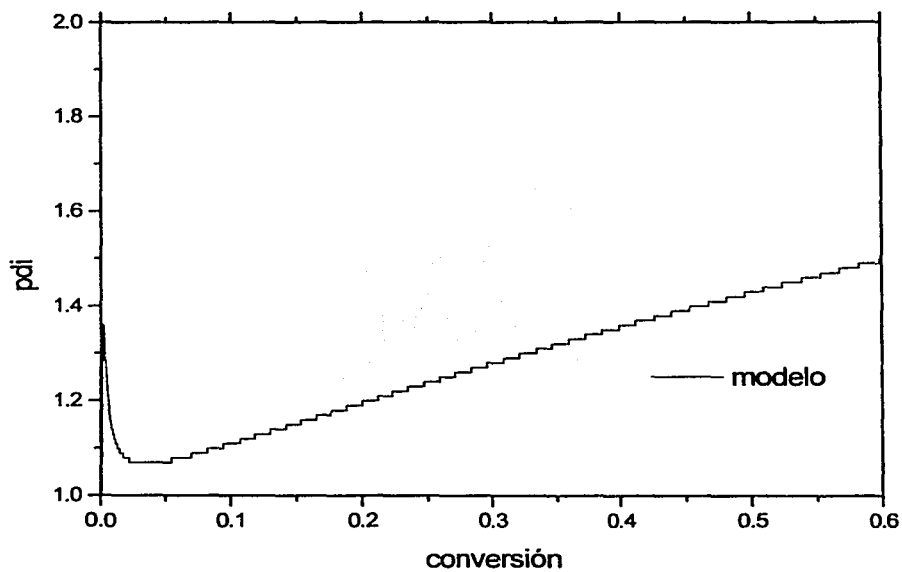


Figura 25(c).- Simulación de la homopolimerización de MMA con iniferter en masa a 85 °C en polidispersidad vs conversión. Parámetros cinéticos en tabla 3.

#### 4.5 Simulación de Iniferter para Estireno.

En el siguiente caso, el ajuste de parámetros fue más difícil que en los casos anteriores, ya que no se contaba con valores confiables de las constantes de disociación del iniciador,  $k_d$ , terminación durmiente,  $k_{tp}$ , activación de la cadena durmiente,  $k_{rd}$ , e inclusive no se contaba con el valor de la constante de equilibrio,  $K_{eq}$ . Además, como se podrá observar en la figura 26a, en este caso se cuenta con valores experimentales de conversiones razonablemente altas, lo que significa que se tendrán que tomar en cuenta los efectos difusionales en el ajuste de parámetros, lo que hace más difícil la estimación de parámetros. Como primera etapa, se ajustaron los parámetros de volumen libre con los valores reportados en la literatura. Una vez que se verificaba que los valores encontrados no cambiaban demasiado se tomaba ese valor, posteriormente se continuó la estimación con los valores de las constantes cinéticas restantes no identificadas. Los resultados de la estimación de parámetros se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Polimerización en masa de estireno a 85 °C

Parámetro	Valor	Referencia o comentario
$[I]$ , mol·l <sup>-1</sup>	0.0174	12 *
f	1	Ver texto
$[M]$ , mol·l <sup>-1</sup>	8.7	12
$k_d$ , s <sup>-1</sup>	0.00009	Valor arbitrario
$k_{thi}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$3.71 \times 10^{-10}$	34
$k_{dim}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$6.45 \times 10^{-11}$	34
$k_p$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	773.36	31
$k_{fm}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0.7 +/- 0.12	EVM
$k_{pt}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$4 \times 10^9$ +/- $1.35 \times 10^9$	EVM
$k_{rd}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0.87	Valor arbitrario
$k_{tc}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$1.32 \times 10^8$	32
$k_{td}$ , L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0	Despreciable en estireno



Tabla 4 Continuación....		
$\beta_p$ ( adimensional )	0	EVM
$\beta_{fm}$ ( adimensional )	0.5 +/- 0.08	EVM
$\beta_{tp}$ ( adimensional )	0.5 +/- 0.35	EVM
$\beta_t$ ( adimensional )	0.15 +/- 0.085	EVM
T, K	358.15	12
$\alpha_m, \alpha_p$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>-1</sup>	0.001, $4.8 \times 10^{-4}$	33
$T_{gm}, T_{gp}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	100, 366.65	33

\*ver moléculas de iniferter

En la figura 26a, se muestra el perfil de la conversión vs tiempo, en donde se puede observar que el modelo no ajusta en forma perfecta a todos los datos experimentales. Esto se puede explicar de la siguiente manera: (1) el valor de las constantes cinéticas no es un valor muy confiable, (2) los parámetros de volumen libre involucrados en la reacción no hayan reflejado adecuadamente la dependencia difusional que sigue la reacción, (3) la falta de datos experimentales a altas conversiones y réplicas de los mismos, (4) también podría ocurrir que el error experimental fuera alto, y entonces las predicciones del modelo podrían ser adecuadas. En el caso de la evolución del peso molecular promedio en número (figura 26b), el modelo pasa por arriba de los puntos experimentales; sin embargo, siguiendo la tendencia que siguen el modelo y los datos experimentales se puede observar que en un principio de la reacción, el sistema no ha alcanzado el equilibrio entre las especies durmientes y los radicales, lo que hace que se obtengan altos pesos moleculares a tiempos tempranos de reacción. Una vez alcanzado el equilibrio (aumento de viscosidad), el sistema tiende casi a seguir un comportamiento lineal con respecto a la conversión. Finalmente, la dilatación temprana de un pronto equilibrio entre las especies antes comentadas provoca que los índices de polidispersidad obtenidos por el modelo no concuerden de manera satisfactoria con los resultados experimentales (figura 26c).

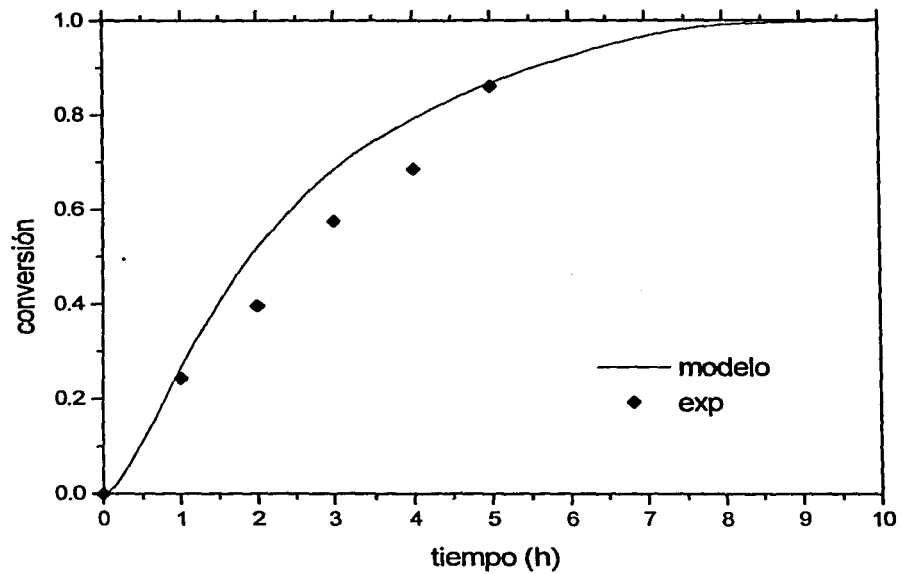


Figura 26(a).- Simulación de la homopolimerización de estireno con iniferter en masa a 85 °C en conversión contra tiempo. Parámetros cinéticos en tabla 4.

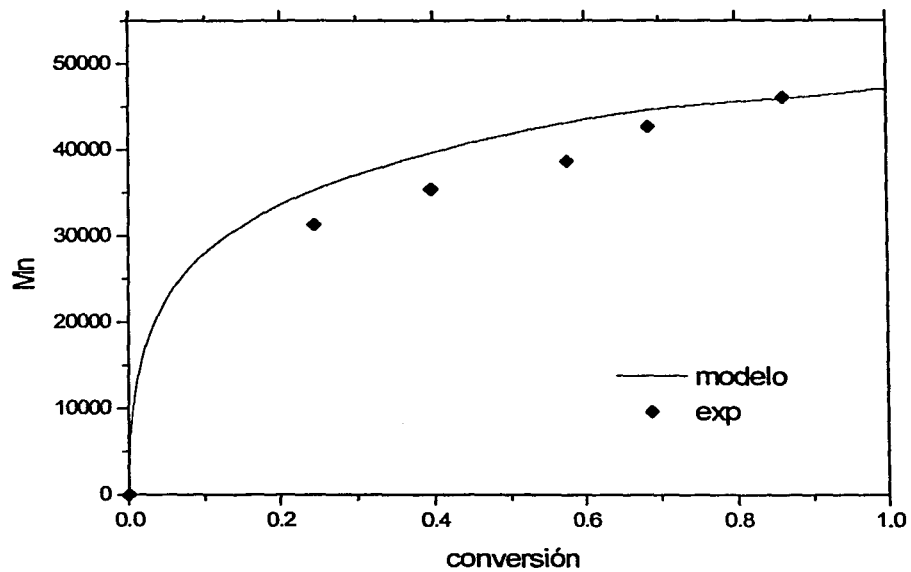


Figura 26(b).- Simulación de la homopolimerización de estireno con iniferter en masa a 85 °C en  $M_n$  vs conversión. Parámetros cinéticos en tabla 4.

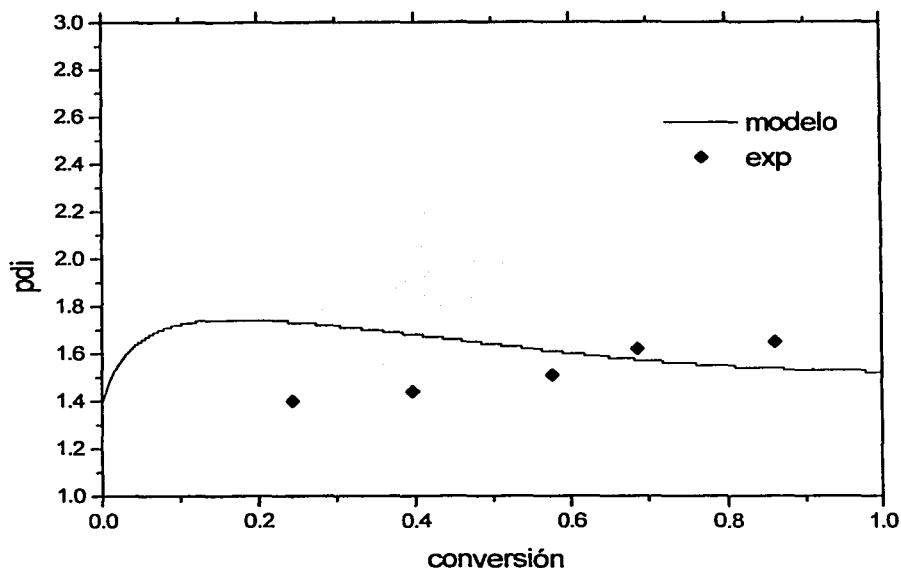


Figura 26(c).- Simulación de la homo-polimerización de estireno con iniferter en masa a 85 °C en polidispersidad vs conversión. Parámetros cinéticos en tabla 4.

La figura 26d, muestra la evolución de las constantes cinéticas  $k_p$ ,  $k_{tp}$ ,  $k_{tcn}$  y  $k_{tcw}$ . Aparentemente, aunque casi no existe un ajuste perfecto entre los datos experimentales de polidispersidad y los del modelo, hace pensar que además de no tener valores adecuados de las constantes cinéticas, posiblemente debido al tipo de molécula de iniciador que preside al sistema (ver moléculas de iniferter) pudieran ocurrir reacciones desconocidas que afecten de manera significativa el desarrollo controlado de la reacción. Cabe recordar que debido a la estructura química de los iniferters del tipo C-C (ver capítulo 2), los radicales primarios generados son muy poco reactivos. También, la reacción de terminación durmiente se ve

afectada por la difusión, pero la reacción de propagación se mantiene constante debido a que no sufre los efectos difusionales tan dramáticamente como sus homólogos.

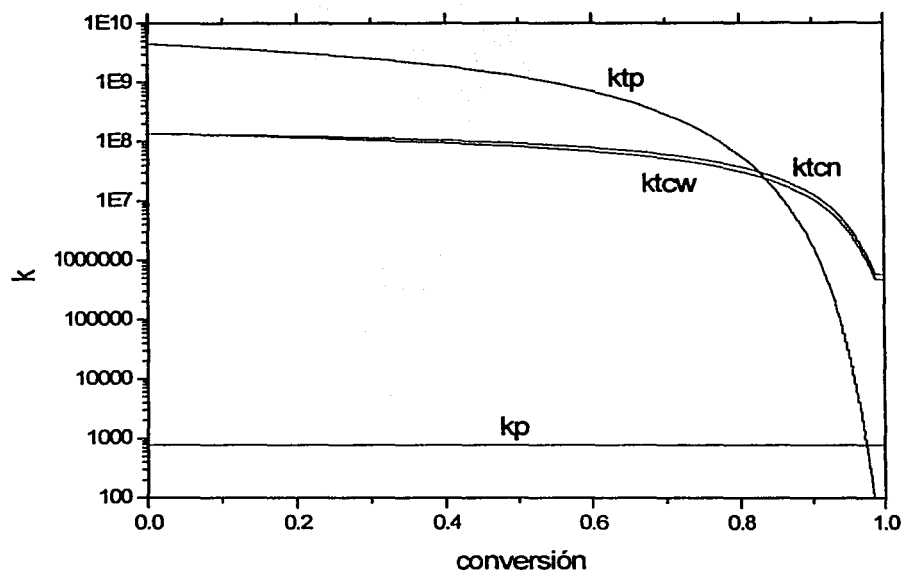


Figura 26(d).- Evolución de las constantes cinéticas para la homopolimerización de estireno con iniferter en masa, a 85 °C. Gráfica semi log de  $k$  vs conversión.

## CONCLUSIONES

En la presente tesis se presentan los conceptos fundamentales de una polimerización "pseudo viviente"/controlada, se mencionan algunas de las características de una polimerización radicalica controlada tipo iniferter, indicando sus ventajas y desventajas. En el desarrollo del modelo matemático, el modelo propuesto sigue de manera satisfactoria la cinética de polimerización y evolución de pesos moleculares a bajas conversiones, pero la dificultad de encontrar datos cinéticos para altas conversiones dificulta la predicción de la cinética de polimerización. Sin embargo, en el análisis de sensibilidad de parámetros se pueden observar resultados importantes de la polimerización radicalica controlada tipo iniferter. Como conclusiones generales del presente trabajo se tienen las siguientes:

- a ) Se desarrolló un modelo cinético con efectos de control difusional para la predicción de la conversión de monómero, peso molecular promedio en número y polidispersidad en la polimerización radicalica controlada con iniciación térmica (Iniferters del tipo C-C, ver capítulo 3) para estireno. En el caso de las polimerizaciones de metacrilato de metilo, los datos experimentales modelados corresponden al caso de una polimerización radicalica controlada tipo iniferter, pero con iniciación por radiación (fotopolimerización), la cual no está incorporada en el desarrollo del modelo matemático.
- b ) En los sistemas de polimerización radicalica controlada con iniferter, las reacciones que afectan el comportamiento pseudo-viviente del sistema son: propagación, terminación durmiente, terminación convencional (combinación, desproporción).
- c ) La dependencia difusional de la reacción de propagación reduce el carácter viviente del sistema.

d ) En las reacciones de terminación por combinación y de terminación durmiente, la terminación carbono con radical primario se ve favorecida con el incremento de la dependencia difusional de la reacción, mejorando el carácter viviente del sistema. En el caso del efecto de auto-aceleración se reduce la rapidez de terminación, por lo que los radicales pueden vivir más tiempo; mejorando el carácter viviente del sistema.

e ) La concordancia no satisfactoria con los datos experimentales, hace suponer que en el mecanismo de polimerización radicalica controlada con iniferters conteniendo grupos sustituyentes demasiado grandes (impedimentos estéricos), se puede suponer que existan otras reacciones laterales no contempladas al plantear el mecanismo de reacción. Todo esto aunado a la baja reactividad de los radicales primarios generados, se traduce en un incremento de los índices de polidispersidad.

f ) En la validación con datos experimentales tomados de la literatura, debido a la escasez de información con respecto a las constantes cinéticas de estos sistemas ( $k_p, k_{rd}, k_d, k_i$ ), no se logra una excelente concordancia con la evidencia experimental a altas conversiones. Además, en la obtención de puntos experimentales, por desgracia, la mayoría de los datos corresponden a bajas conversiones o fotopolimerizaciones, en las cuales el mecanismo de reacción no está implementado en el modelo

g ) El sistema de iniciación en el mecanismo iniferter tiene que llevarse a cabo de manera rápida y eficiente para lograr obtener un sistema mejor controlado.

h ) Finalmente, es importante señalar que falta hacer estudios cinéticos experimentales más completos. Con ayuda del modelo se pueden hacer diseños experimentales basados en modelos mecanísticos para poder medir constantes cinéticas.

## REFERENCIAS.

- 1.- X. Ping Chen, K. Yuan Qiu, G. Swift, D. G. Westmoreland, S. Wu; *A novel Thermal Iniferter for Radical Polymerization*; **European Polymer Journal**, vol. 36, pag.1547-1554,(2000),.
- 2.- D. Greszta, D. Mardure, and K. Matyjaszewsky; "*Living*" *Radical Polymerization*.  
*1. Possibilities and Limitations*; **Macromolecules**, vol. 27, pag. 638-644,(1994),.
- 3.- S. Qin, K. Qiu, D. G. Westmoreland, W. Lau, S. Wu, G. Swift; *Polymerization of Methyl Methacrylate With a Thermal iniferter: Diethyl 2,3-Dicyano-2,3-di(p-tolyl)succinate*; **Journal of Applied Polymer Science**, vol 80, pag. 2566-2572, (2001).
- 4.- T. Fukuda, and A. Goto; *Chapter 2, Kinetics Of Living Radical Polymerization; Controlled Radical Polymerization*, ACS, Symp. Ser. pag. 27-38(1993).
- 5.- L. Mille, E. De Leon, R. Guerrero and E. Saldivar; *Mechanism of Quasi-living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene. Kinetics and Simulation*. **5<sup>th</sup> Chemical Congress of North America. Cancun, Q.R. Noviembre 11-15, (1997).**



6.- L. Mille, E. De Leon, R. Guerrero and E. Saldivar; *Modeling of Controlled Free Radical Polymerization Via a Diphenyl Methyl Type Inter (Methyl Methacrylate and Styrene cases)*. Polymex 97', Ixtapa, Guerrero, Noviembre 18-22, (1997).

7.- E. de Leon, E. Gnanou, Y. Guerrero, and E. Saldivar; *Kinetics and Simulation of Living Radical polymerization. A Comparative Study of Inter-Type and Nitroxide Mediated Radical Polymwerizations*; **Polymer Preprints**, Vol 38, pag. 667-670, (1997).

8.- X. Ming Yang, and K. Qiu; *Polymerization of Styrene Using N-(p-Tolyl)-N',N'-diethyldithiocarbamoylacetamide as Photoiniferter*; **Journal of Applied Polymer science**, Vol. 61, pag. 513-518, (1996).

9.- S. Qin, K. Qiu, G. Swift, D. G. Westmoreland and S. Wu; *"Living" Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with Diethyl 2,3-Dicyano-2,3-Diphenylsuccinate as a Thermal Iniferter*; **Journal Of polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, Vol 37, 4610-4615 (1999).

10.- A. Kongkaew, J. Wootthikanokkhan; *Effects of Reaction Conditions on poly(methyl methacrylate) Polymerized by Living Radical Polymerization with Iniferter*; **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 75, 938-944, (2000).

11.- K. Endo, T. Shiroi, K. Murata; *Controlled Radical Polymerization of Styrene in the presence of Cyclic 1,2-Disulfides*; **Journal of polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, Vol. 39, 145-151 (200 ).

- 12.- S. Qin, K. Qiu; *Polymerization of Vinyl Monomers Using a novel Trifunctional iniferter*; **Journal of polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, Vol 39, 2115-2120, (2000).
- 13.- K. Tharannikkarasu, and G. Radhakrishnan; *"Living" Radical Polymerization of Styrene using Tetraphenylethane-based Polyurethane Iniferter*; **Polymer Internacional**, Vol. 43, pag. 13-21. (1997).
- 14.- K. Tharannikkarasu, C. V. Thankam and G. Radhakrishnan; *Tetraphenylethane Iniferters. Diphenylmethane Diisocyanate-based polyurethane Iniferter for "Living" Radical Polymwerization of Methyl methacrylate*; **European Polymer Journal**, Vol.33, No. 10-12, 1771-1777, ( 1997 ).
- 15.- T. Otsu; *HIGHLIGHT. Iniferter Concept and Living Radical Polymerization*; **Journal of Polymer science Part A: polymer Chemistry**, Vol. 38, pag. 2121-2136, (2000).
- 16.- S. Qin, K. Qiu, G. Swift, S. Wu, and D. G. Westmoreland; *Radical Polymerization of Styrene by a Hexasubstitued -ethane type Tthermal Iniferter*; **Polymer International**, Vol. 50, pag. 284-289, (2001).
- 17.- J. Roussel and B. Boutevin; *Synthesis of Methyl Methacrylate Oligomers With Substitued Tetraphenylethane initiator*; **Polymer International**, Vol. 50, 1029-1034, (2001).

- 18.- K. Endo, K. Murata and T. Otsu; *Living Radical Polymerization of Styrene with Tetramethylene Disulfide*; **Macromolecules**, Vol. 25, 5554-5556, ( 1992 ).
- 19.- G. Kysela and E. Staudner; *Influence of Tetramethylthiuram Disulfide on Polymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate 1. Influence on Kinetics of polymerization*; **European Polymer Journal**, Vol. 33, No. 4, 543-547,(1997).
- 20.- S. Qin. K. Qiu; *A new Polymerizable Photoiniferter for Preparing Poly(methyl methacrylate) macromonomer*; **European Polymer Journal**, Vol. 37, pag. 711-717, (2001).
- 21.- S. Qin and K. Qiu; *Synthesis of Macromonomer from Radical Polymerization of Styrene with a Polymerizable Photoiniferter*; **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 75, 1350-1356, ( 2000 ).
- 22.- S. Qin and K. Qiu; *Radical Polymerization of Styrene Initiate With a New Multifunctional Iniferter*; **Polymer Bulletin**, Vol. 44, 123-128, ( 2000 ).
- 23.- J. Manga, M. Tardi, A. Polton and P. Sigwalt; *Mechanism of the Polymerization of n-Butyl Acrylate Initiated by N,N-Diethyldithiocarbamate Derivatives. Part 2. Investigation of the Reaction Mechanism*; **Polymer International**, Vol.45, 243-254, ( 1998 ).
- 24.- I. Poljansek and A. Sebenik; *Bulk Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Using tetraphenylbisphosphine as an Initiator*; **Macromolecules Chemistry and Physics**, Vol. 200, 2088-2099, ( 1999 ).

- 25.- M. Kranjc, I. Poljansek and J Golob; *Kinetic Modeling of Methyl Methacrylate Free-Radical Polymerization Initiated by Tetraphenyl Biphosphine*; **Polymer**, Vol. 42, 4153-4162 ( 2001 ).
- 26.- N. Tefera, G. Weickert and K.R. Westerterp; *Modeling of Free polymerization up to High Conversion. I. A Method for the Selection of Models by Simultaneous Parameter Estimation*; **Journal of Applied Polymer Science**, Vol.63, 1649-1661, ( 1997 ).
- 27.- A. K. Doolittle; *Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space*; **Journal of Applied Physics**, Vol. 22, Number. 12, 1471-1475, ( 1951).
- 28.- C. N. Bowman and N. A. Peppas; *Coupling of Kinetics and Volume Relaxation during polymerizations of Multyacrylates and Multhymethacrylates*; **Macromolecules**, Vol. 24, 1914-1920, ( 1991 ).
- 29.- E. Vivaldo-Lima.; Hamielec, A. E.; Wood, P. E.; *Auto-Acceleration Effect in free Radical polymerization. A Comparison of the CCS and MH Models*; **Polym. React. Eng.** 2(1 & 2), p. 17-85, ( 1994 ).
- 30.- E. Vivaldo-Lima; Hamielec, A. E.; Wood, P. E; *Batch Reactor Modelling of the Free Radical Copolymerization Kinetics of Styrene / Divinylbenzene up to High Conversions*; **Polym. React. Eng.** 2(1 & 2), p. 87-162, ( 1994 ).

31.- M. Bubbak, R. A. Hutchinson; *Critically Evaluated Rate Coefficients for Free-Radical Polymerization*; **Macromolecules Chemistry and Physics**, Vol. 196, 3267-3280, ( 1995 ).

32.- B. Yamada, H. Yamazoe; *Free-Radical Bulk Polymerization of styrene: ESR and Near-Infrared Spectroscopy Study of the Entire Conversion Range*; **Macromolecules Chemistry and Physics**, Vol. 202, 824-829, ( 2001 ).

33.- E. Vivaldo-Lima, E. Saldivar-Guerra; *Digital Simulation of Bulk and Suspension Polymerization of Styrene, Using Non-Linear Regression for Curve Fitting the Kinetic Parameters*; **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, Vol. 12, 800-811, ( 1993 ).

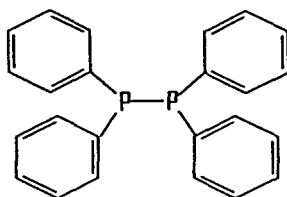
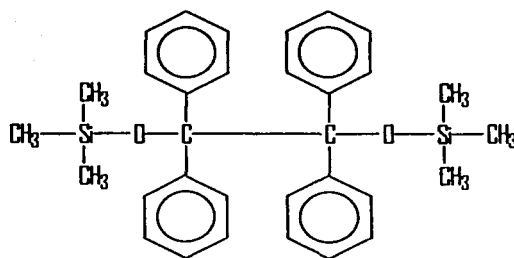
34.- T. Kothe, H. Fischer; *Formation rate Constants of the Mayo Dimer in the Autopolymerization of styrene*; **Journal of Polymer science Part A: polymer Chemistry**, Vol. 39, 4009-4013, ( 2001 ).

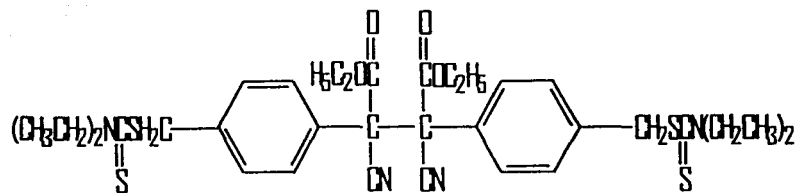
35.- C. N. Bowman; *Kinetic and Mechanistic Studies of Iniferter Photopolymerizations*; **Macromolecules**, Vol. 29, 7310-7315, ( 1996 ).

36.- J. H. Ward and N. A. Peppas; *Kinetic Gelation Modeling of Controlled Radical polymerizations*; **Macromolecules**, Vol. 33, p. 5137-5142, (2000).

**MOLECÚLAS DE INFERTER**

Moléculas de Iniferter.

1,1,2,2-tetrafenil-1,2-difosfano<sup>25</sup>1,1,2,2-tetrafenil-1,2-bis-trimetilsiloxo-etano<sup>17</sup>



2,3-diciano-2,3-bis-(4-N,N-dietiltiocarbamoilsulfonilmetilfenil) succinato de dietilo<sup>12</sup>

**NOMENCLATURA**

$k_d$	Constante cinética de disociación del iniciador (Iniferter), $s^{-1}$
$k_{dim}$	Constante cinética de dimerización, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{thi}$	Constante cinética de iniciación térmica, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_i$	Constante cinética de iniciación, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{p0}$	Constante cinética de propagación, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_p$	Constante cinética difusional de propagación, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{fi0}$	Constante cinética de transferencia al iniciador, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{fi}$	Constante cinética difusional de transferencia al iniciador, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{fm0}$	Constante cinética de transferencia al monómero, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{fm}$	Constante cinética difusional de transferencia al monómero, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{tp0}$	Constante cinética de terminación durmiente, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{pt}$	Constante cinética difusional de terminación durmiente, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{rd}$	Constante cinética de activación de la cadena durmiente, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{tc0}$	Constante cinética de terminación por acoplamiento, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{tcn}$	Constante cinética difusional de terminación en número por acoplamiento, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{tcw}$	Constante cinética difusional de terminación en peso por acoplamiento, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{td}$	Constante cinética de terminación por desproporción, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$



$k_{tdn}$	Constante cinética difusional de terminación en número por desproporción, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{tdw}$	Constante cinética difusional de terminación en peso por desproporción, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{ps}$	Constante cinética de transferencia degenerativa, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$k_{rs}$	Constante cinética de transferencia degenerativa en sentido inverso, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$C_{rd}$	Parámetro de terminación por difusión reactiva, $l \cdot mol^{-1}$
$V_{fo}$	Volumen libre inicial, L
$V_f$	Volumen libre, L
$k_{rd}$	Constante cinética por difusión reactiva, $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
$\beta_p$	Parámetro de volumen libre en la reacción de propagación, adimensional
$\beta_t$	Parámetro de volumen libre en la reacción de terminación, adimensional
$\beta_{fm}$	Parámetro de volumen libre en la reacción de transferencia al monómero, adimensional
$\beta_{fi}$	Parámetro de volumen libre en la reacción de transferencia la iniciador, adimensional
$\beta_{tp}$	Parámetro de volumen libre en la reacción de terminación durmiente, adimensional
$T_{reac}$	Temperatura de reacción, $^{\circ}C$
$T_{gi}$	Temperatura de transición vítrea del componente i, $^{\circ}C$
$T_{gm}$	Temperatura de transición vítrea del monómero, $^{\circ}C$
$T_{gp}$	Temperatura de transición vítrea del polímero, $^{\circ}C$

$\alpha_i$	Coefficiente de expansión térmica del componente i, $^{\circ}\text{C}$
$\alpha_m$	Coefficiente de expansión térmica del monómero, $^{\circ}\text{C}$
$\alpha_p$	Coefficiente de expansión térmica del polímero, $^{\circ}\text{C}$
$V_i$	Volumen libre fraccional del componente i, L
$V_m$	Volumen libre fraccional del monómero, L
$V_p$	Volumen libre fraccional del polímero, L
$P_{di}$	Polidispersidad, adimensional
$M_m$	Peso molecular del monómero
$M_n$	Peso molecular promedio en número
$M_w$	Peso molecular promedio en peso
$Y_k$	Momento k de polímero vivo, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
$Y_0$	Momento cero de polímero vivo, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
$Y_1$	Momento 1 de polímero vivo, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
$Y_2$	Momento 2 de polímero vivo, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
$Z_k$	Momento k de polímero durmiente, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
$Z_0$	Momento cero de polímero durmiente, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
$Z_1$	Momento uno de polímero durmiente, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
$Z_2$	Momento 2 de polímero durmiente, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
$Q_k$	Momento k de polímero muerto, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
$Q_0$	Momento cero de polímero muerto por acoplamiento, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
$Q_1$	momento 1 de polímero muerto por acoplamiento, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
$Q_2$	Momento 2 de polímero muerto por acoplamiento, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
$S_k$	Momento k de polímero muerto por desproporción, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$

$S_0$	Momento cero de polímero muerto por desproporción, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
$S_1$	Momento 1 de polímero muerto por desproporción, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
$S_2$	Momento 2 de polímero muerto por desproporción, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
[I]	Concentración de iniciador, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
[R*]	Concentración de radicales primarios, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
[M]	Concentración de monómero, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
[D]	Concentración de dímero, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
[M*]	Concentración de radicales monoméricos, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
[R-M <sub>s</sub> *]	Concentración de polímero vivo, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
[R-M <sub>s</sub> -R]	Concentración de polímero durmiente, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
[R-D <sub>s+n</sub> -R]	Concentración de polímero muerto por combinación, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
[R-D <sub>s</sub> ]	Concentración de polímero muerto por desproporción, $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
BPO	Peróxido de Benzoílo
DPM	Distribución de pesos moleculares
EVM	Método de error en variables
ATRP	Atom transfer radical polymerization
NMRP	Nitroxide mediated radical polymerization
RAFT	Reversible addition fragmentation transfer polymerization
INIFERTER	Initiator-transfer-termination polymerization