



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“MODELACIÓN DE LA CINÉTICA DE  
COPOLIMERIZACIÓN CONTROLADA CON AGENTES  
TIPO NITRÓXIDO  
(NMRP) DE MONÓMEROS VINÍLICOS/DIVINÍLICOS”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA – POLÍMEROS**

**P R E S E N T A :**

**I.Q. JULIO CÉSAR HERNÁNDEZ ORTIZ**

**TUTOR:**

**Dr. EDUARDO VIVALDO LIMA**



**Ciudad Universitaria, México, D.F. 2008**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dra. Martha Eugenia Albores Velasco

Secretario: Dr. Joaquín Palacios Alquisira

Vocal: Dr. Leopoldo Vilchis Ramírez

1<sup>er.</sup> Suplente: Dr. Rafael Herrera Nájera

2<sup>do.</sup> Suplente: Dr. Eduardo Vivaldo Lima

Lugar donde se realizó la tesis:

Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Ciudad Universitaria  
México D.F.

**TUTOR:**

**Dr. EDUARDO VIVALDO LIMA**

---

FIRMA

## **AGRADECIMIENTOS**

### **A mis padres:**

*Joel Hernández Castellanos.*

*Josefina Ortiz Ávila.*

Por el apoyo y dedicación que me han brindado a lo largo de toda mi vida y que una vez más, como siempre, están junto a mí para brindarme su cariño.

Gracias.

### **A mis hermanos:**

*Anaisabel, Felipe, José Antonio.*

Por mantenernos siempre unidos como una gran familia, a pesar de las distancias.

Gracias.

## **AGRADECIMIENTOS**

### **A los miembros del jurado:**

*Dra. Martha Eugenia Albores Velasco.*

*Dr. Joaquín Palacios Alquisira*

*Dr. Leopoldo Vilchis Ramírez*

*Dr. Rafael Herrera Nájera*

*Dr. Eduardo Vivaldo Lima*

Por su sus valiosos comentarios, que sirvieron sin duda a mejorar este trabajo, en especial al Dr. Vivaldo, quien además fue el tutor principal, por la confianza y el apoyo brindado.

## **AGRADECIMIENTOS**

Se agradece plenamente a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por los recursos económicos brindados para la realización de este trabajo, a través del proyecto PAPIIT IN104107, así como también al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero otorgado para el mismo fin, mediante el proyecto CIAM-U40259-Y, y por la beca otorgada al autor de esta tesis para la realización de estudios de Maestría en Ingeniería, efectuados en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

---

# Contenido

<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	iii
<b>LISTA DE ESQUEMAS</b> .....	v
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	vii
<b>LISTA DE SIMBOLOS</b> .....	xiv
<b>CAPITULO 1. INTRODUCCION</b> .....	1
1.1. Implicaciones y motivación de la investigación.....	2
1.2. Objetivos.....	4
1.3. Estructura de la tesis.....	5
<b>CAPITULO 2. POLIMERIZACION CONTROLADA/VIVIENTE MEDIADA POR NITROXIDOS Y REDES POLIMÉRICAS</b> .....	6
2.1. Polimerización radicalica convencional.....	7
2.2. Polimerización controlada/"viviente".....	9
2.3. Comparación entre la polimerización radicalica convencional y controlada/"viviente".....	11
2.4. Clasificación de los sistemas de polimerización controlada/"viviente".....	13
2.4.1. Mecanismo de disociación-combinación.....	13
2.4.2. Mecanismo de transferencia de átomo.....	13
2.4.3. Mecanismo de transferencia degenerativa de cadena.....	13
2.5. Comparación de los procesos de activación reversible.....	14
2.6. Polimerización radicalica mediada por nitroxidos.....	16
2.6.1. Características de la activación reversible en NMRP.....	16
2.6.2. Efecto del radical persistente.....	17
2.6.3. Especies mediadoras en NMRP.....	18
2.6.4. Monómeros polimerizables en NMRP.....	22
2.6.5. Aplicación de los procesos de polimerización mediados por nitroxidos.....	22
2.7. Redes poliméricas.....	23
2.7.1. Generalidades sobre la formación de redes poliméricas por copolimerización convencional de monómeros vinílicos y divinílicos.....	23
2.7.2. Obtención de redes poliméricas por copolimerización de monómeros vinílicos/divinílicos en presencia de controladores ATRP, RAFT e INIFERTER.....	24
2.7.3. Obtención de redes poliméricas a través de la polimerización radicalica mediada por nitroxidos.....	25

<b>CAPITULO 3. DESARROLLO DEL MODELO CINETICO</b> .....	26
3.1 Mecanismo de reacción.....	27
3.1.1. Reacciones básicas.....	30
3.1.2. Reacciones laterales.....	33
3.2 Elementos del modelo matemático.....	36
3.2.1. Inclusión de efectos difusionales.....	36
3.2.2. Implementación del método de las pseudo-constantas cinéticas.....	40
3.2.2.1. Esquema de reacción simplificado.....	45
3.2.3. Momentos de la distribución de las especies poliméricas.....	47
3.2.4. Ecuaciones de balance.....	47
3.2.4.1. Ecuaciones de balance para moléculas no poliméricas.....	47
3.2.4.2. Ecuaciones de balance para moléculas poliméricas: Ecuaciones de momentos.....	49
3.2.5. Rapidez de reacción y parámetros cinéticos adimensionales.....	52
3.2.6. Periodo pregel.....	53
3.2.7. Periodo postgel.....	53
<b>CAPITULO 4. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS</b> .....	56
4.1 Implementación matemática.....	57
4.2 Parámetros empleados.....	58
4.2.1 Coeficientes cinéticos.....	58
4.2.2 Parámetros para volumen libre y ciclación.....	64
4.3 Modelación para casos simplificados.....	69
4.3.1 Modelación de la homopolimerización de estireno.....	69
4.3.2 Modelación de la copolimerización convencional de estireno y divinilbenceno.....	72
4.3.3 Modelación de la homopolimerización de estireno mediada por TEMPO.....	75
4.4 Modelación de la copolimerización del estireno y divinilbenceno mediada por TEMPO.....	81
4.5 Comparación entre la copolimerización convencional y controlada. ....	92
4.6 Análisis de sensibilidad paramétrica.....	98
4.6.1 Variación en la relación TEMPO/BPO.....	98
4.6.2 Variación de la fracción de monómero divinílico.....	102
4.6.3 Variación en la temperatura.....	104
4.6.4 Importancia de efectos difusionales.....	105
<b>CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b> .....	113
<b>APENDICES</b> .....	116
<b>APÉNDICE A.</b> Modelación del entrecruzamiento.....	117
<b>APÉNDICE B.</b> Obtención de los parámetros adimensionales $\tau$ y $\beta$ para el periodo de postgelación.....	127
<b>REFERENCIAS</b> .....	133



---

# Lista de Tablas

<b>Tabla 2.1.</b> <i>Comparación entre la polimerización radicalica convencional y la polimerización controlada/“viviente”</i> .....	12
<b>Tabla 2.2.</b> <i>Comparación entre sistemas NMRP, ATRP y RAFT</i> .....	15
<b>Tabla 3.1.</b> <i>Mecanismo de reacción para la copolimerización por radicales libres con entrecruzamiento mediada por nitroxidos</i> .....	27
<b>Tabla 3.2.</b> <i>Mecanismo de reacción simplificado</i> .....	46
<b>Tabla 4.1.</b> <i>Coefficientes cinéticos empleados</i> .....	59
<b>Tabla 4.2.</b> <i>Cocientes de reactividad del copolímero</i> .....	63
<b>Tabla 4.3.</b> <i>Constantes cinéticas para macromonómeros</i> .....	64

---

<b>Tabla 4.4.</b> Parámetros de ciclación.....	65
<b>Tabla 4.5.</b> Parámetros de volumen libre y propiedades físicas.....	66
<b>Tabla 4.6.</b> <i>Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.1-4.3.....</i>	70
<b>Tabla 4.7.</b> <i>Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.4-4.6.....</i>	72
<b>Tabla 4.8.</b> <i>Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.8-4.11.....</i>	75
<b>Tabla 4.9.</b> <i>Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.14-4.17.....</i>	81
<b>Tabla 4.10.</b> <i>Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.18-4.21.....</i>	86
<b>Tabla 4.11.</b> <i>Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.22-4.24.....</i>	88
<b>Tabla 4.12.</b> <i>Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.27-4.33.....</i>	92
<b>Tabla 4.13.</b> <i>Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.34-4.37.....</i>	99
<b>Tabla 4.14.</b> <i>Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.38-4.39.....</i>	102
<b>Tabla 4.15.</b> <i>Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.40-4.41.....</i>	104
<b>Tabla 4.16.</b> <i>Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.42-4.49.....</i>	105
<b>Tabla B. 1.</b> <i>Mecanismo de reacción para la polimerización lineal por radicales libres con entrecruzamiento mediada por nitróxidos.....</i>	128

---

# Lista de Esquemas

<b>Esquema 2.1.</b> <i>Mecanismo de reacción para una polimerización por radicales libres convencional</i> .....	8
<b>Esquema 2.2.</b> <i>Equilibrio entre una especie durmiente y una activa</i> .....	10
<b>Esquema 2.3.</b> <i>Mecanismo de disociación-combinación</i> .....	13
<b>Esquema 2.4.</b> <i>Mecanismo de transferencia de átomo</i> .....	13
<b>Esquema 2.5.</b> <i>Mecanismo de transferencia degenerativa de cadena (a)</i> .....	14
<b>Esquema 2.6.</b> <i>Mecanismo de transferencia degenerativa de cadena (b)</i> .....	14
<b>Esquema 2.7.</b> <i>Desactivación reversible de un polímero vivo por su reacción con un radical nitróxido para formar una alcoxiamina polimérica</i> .....	16

---

<b>Esquema 2.8.</b> <i>Representación de un paso de activación-propagación-desactivación presentes en el mecanismo de un proceso NMRP.....</i>	17
<b>Esquema 2.9.</b> <i>En un NMRP unimolecular, la alcoxiamina funciona como controlador e iniciador a la vez.....</i>	19
<b>Esquema 3.1.</b> <i>Mecanismo propuesto para las reacciones de dimerización e iniciación térmica de estireno y divinilbenceno, similar al descrito por Mayo para la autoiniciación de estireno.....</i>	31
<b>Esquema 3.2.</b> <i>Mecanismo propuesto para la reacción entre el dímero de estireno y TEMPO.....</i>	33
<b>Esquema 3.3.</b> <i>Mecanismo propuesto para la descomposición de S-TEMPO.....</i>	34
<b>Esquema 3.4.</b> <i>Descomposición de una alcoxiamina polimérica por la abstracción de un hidrógeno<math>\beta</math>.....</i>	34
<b>Esquema 3.5.</b> <i>Mecanismo propuesto para la reacción entre BPO y TEMPO.....</i>	35
<b>Esquema 3.6.</b> <i>Adición de TEMPO al estireno con la posterior desactivación.....</i>	35
<b>Esquema 4.1.</b> <i>Representación esquemática de las reacciones de entrecruzamiento para la polimerización convencional y controlada, de acuerdo a Ide y Fukuda.....</i>	65

---

# Lista de Figuras

<b>Figura 2.1.</b> <i>Estructura de algunos radicales nitróxido estables disponibles para NMRP</i> .....	18
<b>Figura 2.2.</b> <i>Enlace de hidrógeno intramolecular (a y b) e intermolecular (c) en algunos nitróxidos empleados en NMRP</i> .....	19
<b>Figura 2.3.</b> <i>Estructura de algunas alcoxiaminas de bajo peso molecular (1-37) y aductos poliméricos (38-42), empleados en la polimerización radicalica mediada por nitróxidos</i> .....	20
<b>Figura 3.1.</b> <i>Estructura de la nitrona</i> .....	35
<b>Figura 4.1.</b> <i>Conversión contra tiempo para la polimerización en masa de estireno en las condiciones mostradas en la tabla 4.6. Se comparan los datos calculados con y sin la inclusión de la iniciación térmica</i> .....	70

---

<b>Figura 4.2.</b> Comparación de los datos experimentales y calculados para los pesos moleculares promedio en número y en masa para la polimerización en masa de estireno en las condiciones mostradas en la tabla 4.6.....	71
<b>Figura 4.3.</b> Índice de polidispersidad experimental y calculada para la polimerización en masa de estireno en las condiciones mostradas en la tabla 4.6.....	71
<b>Figura 4.4.</b> Conversión contra tiempo para la copolimerización de estireno y divinilbenceno en masa, bajo las condiciones mostradas en la tabla 4.7.....	72
<b>Figura 4.5.</b> Comparación de los datos experimentales y calculados para los pesos moleculares promedio en número y en masa para la copolimerización de estireno y divinilbenceno, en las condiciones mostradas en la tabla 4.7, excepto por la temperatura, considerando un incremento de 5°C.....	73
<b>Figura 4.6.</b> Índice de polidispersidad experimental y calculada para la copolimerización de estireno y divinilbenceno en masa, en las condiciones mostradas en la tabla 4.7, pero empleando $T=130^{\circ}\text{C}$ .....	74
<b>Figura 4.7.</b> Concentración de las especies presentes en la copolimerización convencional: polímero vivo ( $R^*$ ) y polímero muerto ( $P$ ).....	75
<b>Figura 4.8a.</b> Conversión contra tiempo para la polimerización de estireno en masa, empleando TEMPO como agente controlador, a las condiciones mostradas en la tabla 4.8.....	77
<b>Figura 4.8b.</b> Desviación del comportamiento de una cinética de primer orden respecto a la concentración de monómero.....	77
<b>Figura 4.9.</b> Comparación de los datos experimentales y calculados para los pesos moleculares promedio en número y en masa para la polimerización de estireno controlada con el agente nitróxido TEMPO, en las condiciones mostradas en la tabla 4.8.....	78

---

<b>Figura 4.10.</b> <i>Pesos moleculares promedio en número y masa contra conversión.....</i>	78
<b>Figura 4.11.</b> <i>Índice de polidispersidad experimental y calculada para la polimerización controlada de estireno, en las condiciones mostradas en la tabla 4.8.....</i>	79
<b>Figura 4.12.</b> <i>Concentración de las principales especies presentes en la polimerización de estireno, empleando TEMPO como agente controlador.....</i>	80
<b>Figura 4.13.</b> <i>Perfiles calculados de rapidez de las principales reacciones presentes en la polimerización controlada de estireno.....</i>	80
<b>Figura 4.14.</b> <i>Conversión contra tiempo para la copolimerización de estireno en y divinilbenceno en masa, empleando TEMPO como agente controlador, a las condiciones mostradas en la tabla 4.9.....</i>	82
<b>Figura 4.15.</b> <i>Pesos moleculares promedio en número y masa, a las condiciones mostradas en la tabla 4.9.....</i>	84
<b>Figura 4.16.</b> <i>Polidispersidad experimental y calculada, a las condiciones mostradas en la tabla 4.9.....</i>	85
<b>Figura 4.17.</b> <i>Fracción de gel contra conversión para la reacción a las condiciones mostradas en la tabla 4.9.....</i>	85
<b>Figura 4.18.</b> <i>Datos de conversión contra tiempo para la reacción a las condiciones mostradas en la tabla 4.10.....</i>	86
<b>Figura 4.19.</b> <i>Pesos moleculares promedio en número y masa a las condiciones mostradas en la tabla 4.10.....</i>	87
<b>Figura 4.20.</b> <i>Datos de polidispersidad para la reacción a las condiciones mostradas en la tabla 4.10.....</i>	87

---

<b>Figura 4.21.</b> <i>Desarrollo de la fracción gel a las condiciones mostradas en la tabla 4.10.....</i>	88
<b>Figura 4.22.</b> <i>Datos experimentales y calculados para conversión en función del tiempo para la copolimerización a las condiciones mostradas en la tabla 4.11.....</i>	89
<b>Figura 4.23.</b> <i>Datos calculados para los pesos moleculares promedio en número y en masa, graficados contra conversión, para la copolimerización a las condiciones mostradas en la tabla 4.11.....</i>	89
<b>Figura 4.24.</b> <i>Datos calculados para la polidispersidad en función de la conversión, para la copolimerización a las condiciones mostradas en la tabla 4.11.....</i>	90
<b>Figura 4.25.</b> <i>Predicción de la concentración de las principales especies presentes en la copolimerización controlada a las condiciones mostradas en la tabla 4.9.....</i>	91
<b>Figura 4.26.</b> <i>Perfiles calculados de rapidez para las principales reacciones presentes en la copolimerización controlada a las condiciones mostradas en la tabla 4.9.....</i>	92
<b>Figura 4.27.</b> <i>Comparación entre los perfiles de conversión contra tiempo para las copolimerizaciones convencional y controlada, a las condiciones de la tabla 4.12.....</i>	93
<b>Figura 4.28.</b> <i>Comparación de los pesos moleculares promedio para la copolimerización convencional y controlada a las condiciones de la tabla 4.12.....</i>	94
<b>Figura 4.29.</b> <i>El punto de gelación se alcanza a bajas conversiones para el caso de la copolimerización convencional. La figura muestra la aparición y desarrollo de la fracción gel para la copolimerización convencional y controlada a las condiciones de la tabla 4.12.....</i>	94



---

<b>Figura 4.30.</b> <i>El modelo predice una misma composición para el caso de la copolimerización convencional y controlada. La diferencia entre las fracciones acumuladas de monómero divinílico que se calculan para ambos casos resulta indistinguible.....</i>	95
<b>Figura 4.31.</b> <i>Densidad de entrecruzamiento acumulada que se predice para la red polimérica obtenida mediante el caso convencional y acumulado.....</i>	96
<b>Figura 4.32.</b> <i>Predicciones del modelo para la variación de la densidad de ciclación primario acumulado o promedio para una red polimérica obtenida mediante una copolimerización controlada por nitroxidos, cuando la fracción inicial de monómero divinílico cambia.....</i>	97
<b>Figura 4.33.</b> <i>El modelo predice que a medida que la fracción de monómero divinílico aumenta, la densidad de entrecruzamiento disminuye.....</i>	97
<b>Figura 4.34.</b> <i>Comparación de la cinética de la copolimerización cuando se varía la relación <math>[TEMPO]_0/[BPO]_0</math>, manteniéndose la concentración inicial de BPO constante.....</i>	99
<b>Figura 4.35.</b> <i>Evolución de los pesos moleculares para varias relaciones <math>[TEMPO]_0/[BPO]_0</math>, manteniendo <math>[BPO]_0</math> constante.....</i>	100
<b>Figura 4.36.</b> <i>Comparación de la cinética de la copolimerización cuando se varía la relación <math>[TEMPO]_0/[BPO]_0</math>, manteniéndose la concentración inicial de TEMPO constante.....</i>	101
<b>Figura 4.37.</b> <i>Evolución de los pesos moleculares para varias relaciones <math>[TEMPO]_0/[BPO]_0</math>, manteniendo <math>[TEMPO]_0</math> constante.....</i>	101
<b>Figura 4.38.</b> <i>Perfiles de conversión contra tiempo para la reacción de copolimerización controlada a las condiciones de la tabla 4.14, cuando se varía la fracción inicial de monómero divinílico.....</i>	103
<b>Figura 4.39.</b> <i>Evolución de pesos moleculares para la copolimerización controlada a las condiciones de la tabla 4.14, variando la fracción inicial de monómero divinílico.....</i>	104

---

<b>Figura 4.40.</b> Datos de conversión contra tiempo para la copolimerización controlada a las condiciones de la tabla 4.15, variando la temperatura. Se asume comportamiento isotérmico en cada caso.....	104
<b>Figura 4.41.</b> Pesos moleculares promedio en número y masa para la copolimerización controlada a las condiciones de la tabla 4.15, variando la temperatura.....	105
<b>Figura 4.42.</b> Predicciones para la conversión del monómero cuando sólo se asumen efectos difusionales en la terminación ( $\beta_p=\beta_a=\beta_d=0$ ) para la copolimerización de estireno-divinilbenceno, a las condiciones de la tabla 4.16.....	106
<b>Figura 4.43.</b> Pesos moleculares promedio en número y masa cuando sólo se consideran efectos difusionales para la terminación para la copolimerización controlada a las condiciones mostradas en la tabla 4.16 ( $\beta_p=\beta_a=\beta_d=0$ ).....	107
<b>Figura 4.44.</b> Efecto de la propagación controlada por difusión sobre la conversión del monómero para la copolimerización controlada a las condiciones de la tabla 4.16 ( $\beta_t=\beta_a=\beta_d=0$ ).....	108
<b>Figura 4.45.</b> Pesos moleculares promedio en número y masa cuando sólo se consideran efectos difusionales para la propagación ( $\beta_t=\beta_a=\beta_d=0$ ).....	108
<b>Figura 4.46.</b> Efecto de la desactivación controlada por difusión sobre la conversión del monómero para la copolimerización controlada a las condiciones de la tabla 4.16 ( $\beta_t=\beta_p=\beta_a=0$ ).....	109
<b>Figura 4.47.</b> Variación en los pesos moleculares promedio en número y masa en la copolimerización controlada, en las condiciones mostradas en la tabla 4.16, cuando sólo se consideran efectos difusionales para la desactivación ( $\beta_t=\beta_p=\beta_a=0$ ).....	110
<b>Figura 4.48.</b> Efecto de la activación controlada por difusión sobre la conversión del monómero para la copolimerización controlada a las condiciones de la tabla 4.16 ( $\beta_t=\beta_p=\beta_d=0$ ).....	111

---

<b>Figura 4.49.</b> Efecto de la activación controlada por difusión sobre los pesos moleculares promedio en número y masa para la copolimerización controlada, a las condiciones de la tabla 4.16 ( $\beta_t = \beta_p = \beta_d = 0$ ).....	111
<b>Figura A.1.</b> Mecanismo de entrecruzamiento en una copolimerización de monómeros vinílicos y divinílicos.....	118
<b>Figura A.2.</b> Densidades de entrecruzamiento instantáneo y adicional.....	119
<b>Figura A.3.</b> Distribución de la densidad de entrecruzamiento.....	119
<b>Figura A.4.</b> Entrecruzamientos adicionales generados entre una conversión $x = \psi$ y $x = \psi + \Delta\psi$ .....	120
<b>Figura B.1.</b> Perfiles de rapidez de reacción para la homopolimerización controlada de estireno a concentración inicial de 8.7 M, empleando BPO como iniciador a una concentración inicial de 0.036M y empleando [TEMPO] a una relación [TEMPO]/[BPO]=1.1.....	132

---

# Lista de Símbolos

A	Catalizador en ATRP
ATRP	Siglas en inglés para <i>Atom Transfer Radical Polymerization</i> .
B	Acido benzoico
BPO	Peróxido de benzoílo
$C_{rd}^0$	Constante de difusión-reacción inicial, adimensional
$C_{rd}^{gp}$	Coefficiente de difusión-reacción en el punto de gelación.
D	Dímero de Mayo
[D]	Concentración del dímero de Mayo, mol L <sup>-1</sup> .
D <sup>•</sup>	Radical del dímero de Mayo
[D <sup>•</sup> ]	Concentración del radical del dímero de Mayo, mol L <sup>-1</sup> .
DBN	Nitróxido de Diterbutilo
DEPN	Nitróxido de N-tert-butil-N-[1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropilo]
DON <sub>x</sub>	Radical de dímero de Mayo desactivado por un agente nitróxido
[DON <sub>x</sub> ]	Concentración de radicales de dímero de Mayo desactivado por un agente nitróxido, mol L <sup>-1</sup> .
DTBP	Peróxido de diterbutilo

---

$f$	Eficiencia del iniciador
$f_0$	Eficiencia inicial del iniciador
$F_2$	Fracción molar instantánea de monómero tipo 2 (divinílico) incorporado en el polímero.
$\overline{F}_2$	Fracción acumulada de monómero tipo 2 (divinílico) incorporado en el polímero.
$f_i$	Fracción molar de monómero tipo "i"
$\text{HON}_x$	Hidroxilamina
$I$	Iniciador químico
$[I]$	Concentración del iniciador químico, $\text{mol L}^{-1}$ .
INIFERTER	Polimerización controlada por con agentes de <i>iniciación</i> , <i>transferencia</i> y <i>terminación</i> .
$k_p^*$	Pseudo-constante cinética aparente para el entrecruzamiento por adición a la doble ligadura colgante, $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$k_p^{*\circ}$	Pseudo-constante cinética para el entrecruzamiento por adición a la doble ligadura colgante, $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$k_{pi3}^*$	Coefficiente cinético efectivo (controlado por difusión) de entrecruzamiento para la adición de un doble enlace colgante (macromonómero) a un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo "i", $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$k'_{a1i}$	Coefficiente cinético intrínseco de activación para la disociación de un radical nitróxido del radical al que se encuentra anclado, cuyo final de cadena termina en un monómero tipo "i", $\text{s}^{-1}$ .
$k_{pi3}^{*\prime}$	Coefficiente cinético intrínseco de entrecruzamiento para la adición de un doble enlace colgante (macromonómero) a un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo "i", $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$k'_{d1i}$	Coefficiente cinético intrínseco de desactivación para la adición de un radical nitróxido a un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo "i", $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$k'_{fD,i}$	Coefficiente cinético efectivo intrínseco para la transferencia de cadena de un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo "i" hacia el dímero de Mayo, $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

---

$k'_{fin,i}$	Coeficiente cinético intrínseco para la transferencia de cadena de un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo “i” hacia el iniciador, $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$k'_{fmii}$	Coeficiente cinético intrínseco para la transferencia de cadena de un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo “i” hacia el monómero tipo “j”, $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$k'_{fpit}$	Coeficiente cinético intrínseco para la transferencia de cadena de un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo “i” hacia un polímero, formando en éste un radical centrado en un monómero tipo “j”, $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$k'_{ft,i}$	Coeficiente cinético intrínseco para la transferencia de cadena de un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo “i” hacia un agente de transferencia de cadena, $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$k'_{ij}$	Coeficiente cinético intrínseco de propagación para la adición de un monómero tipo “j” a un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo “i”, $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$k'_{tcij}$	Coeficiente cinético intrínseco para la terminación por combinación entre un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo “i” con un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo “j”, $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$\overline{k}_{tcn ij}$	Valor promedio en número del coeficiente cinético efectivo (controlado por difusión) de terminación por combinación entre un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo “i” con un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo “j”, $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$\overline{k}_{tcw ij}$	Valor promedio en masa del coeficiente cinético efectivo (controlado por difusión) de terminación por combinación entre un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo “i” con un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo “j”, $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$\overline{k}_{tcn}$	Pseudo-constante cinética promedio en número para la terminación por combinación, $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$\overline{k}_{tcw}$	Pseudo-constante cinética promedio en masa para la terminación por combinación, $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$k'_{tdij}$	Coeficiente cinético intrínseco para la terminación por desproporción entre un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo “i” con un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo “j”, $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$\overline{k}_{tdn ij}$	Valor promedio en número del coeficiente cinético efectivo (controlado por difusión) de terminación por desproporción entre un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo “i” con un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo “j”, $L mol^{-1} s^{-1}$ .

---

$\overline{k_{tdw\ ij}}$	Valor promedio en masa del coeficiente cinético efectivo (controlado por difusión) de terminación por desproporción entre un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo "i" con un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo "j", $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ .
$\overline{k_{tdn}}$	Pseudo-constante cinética promedio en número para la terminación por desproporción, $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ .
$\overline{k_{tdw}}$	Pseudo-constante cinética promedio en masa para la terminación por desproporción, $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ .
$k'_{zi}$	Coefficiente cinético intrínseco de inhibición de un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo "i", $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ .
$k_{a1}$	Pseudo-constante cinética para la activación de la cadena polimérica durmiente, $s^{-1}$ .
$k_{a1i}$	Coefficiente cinético efectivo (controlado por difusión) de activación para la disociación de un radical nitróxido del radical al que se encuentra anclado, cuyo final de cadena termina en un monómero tipo "i", $s^{-1}$ .
$k_{a2}$	Coefficiente cinético intrínseco de activación para la disociación de un radical nitróxido de la alcoxiamina iniciadora a la que se encuentra unida (iniciación unimolecular), $s^{-1}$ .
$k_{a3}$	Coefficiente cinético intrínseco de activación para la disociación de un radical nitróxido de la alcoxiamina de bajo peso molecular a la que se encuentra unida (de dímero o agente de transferencia), $s^{-1}$ .
$k_{cp}$	Constante de ciclación primaria
$k_{cs}$	Constante de ciclación secundaria
$k_{d1}$	Pseudo-constante cinética para la desactivación de la cadena polimérica por parte de los radicales nitróxidos, $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ .
$k_{d1i}$	Coefficiente cinético efectivo (controlado por difusión) de desactivación para la adición de un radical nitróxido a un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo "i", $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ .
$k_{d2}$	Coefficiente cinético intrínseco de desactivación para la adición de un radical nitróxido al co-radical de la alcoxiamina iniciadora (en un proceso con iniciación unimolecular), $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ .
$k_{d3}$	Coefficiente cinético intrínseco de desactivación para la adición de un radical nitróxido a un radical pequeño (radical de dímero o de agente de transferencia de cadena), $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$ .

---

$k_{\text{decomp}}$	Coeficiente cinético intrínseco para la descomposición de las alcoxiaminas presentes en el sistema de reacción, $\text{s}^{-1}$ .
$k_{\text{dim}}$	Pseudo-constante cinética para la reacción de dimerización, $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$k_{\text{dim},ij}$	Coeficiente cinético intrínseco para la formación del dímero de Mayo, a partir de un monómero tipo "i" y otro tipo "j", $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$k_{\text{fD}}$	Pseudo-constante cinética para la transferencia de cadena del radical polimérico hacia el dímero de Mayo, $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$k_{\text{fD},i}$	Coeficiente cinético efectivo (controlado por difusión) para la transferencia de cadena de un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo "i" hacia el dímero de Mayo, $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$k_{\text{fin}}$	Pseudo-constante cinética para la transferencia de cadena del radical polimérico hacia el iniciador, $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$k_{\text{fin},i}$	Coeficiente cinético efectivo (controlado por difusión) para la transferencia de cadena de un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo "i" hacia el iniciador, $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$k_{\text{fm}}$	Pseudo-constante cinética para la transferencia de cadena del radical polimérico hacia el monómero, $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$k_{\text{fm}ii}$	Coeficiente cinético efectivo (controlado por difusión) para la transferencia de cadena de un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo "i" hacia el monómero tipo "j", $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$k_{\text{fp}}$	Pseudo-constante cinética para la transferencia de cadena del radical polimérico hacia el polímero, $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$k_{\text{fp}ii}$	Coeficiente cinético efectivo (controlado por difusión) para la transferencia de cadena de un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo "i" hacia un polímero, formando en éste un radical centrado en un monómero tipo "j", $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$k_{\text{fT}}$	Pseudo-constante cinética para la transferencia de cadena del radical polimérico hacia algún agente (molécula pequeña), $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$k_{\text{fT},i}$	Coeficiente cinético efectivo (controlado por difusión) para la transferencia de cadena de un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo "i" hacia un agente de transferencia de cadena, $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .



---

$k_{h3}$	Coeficiente cinético intrínseco para la abstracción de hidrógeno del dímero, por parte del radical nitróxido, $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$k_i$	Coeficiente cinético intrínseco para la primera propagación, $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$k_{ij}$	Coeficiente cinético efectivo (controlado por difusión) de propagación para la adición de un monómero tipo "j" a un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo "i", $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$k_{iNO}$	Coeficiente cinético intrínseco para la primera iniciación por adición del radical nitróxido al monómero, $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$k_p$	Pseudo-constante cinética para la propagación, $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$k_{pr}$	Coeficiente cinético intrínseco para la reacción entre el radical nitróxido (TEMPO) y el iniciador químico (BPO), $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$k_{thi}$	Pseudo-constante cinética para la iniciación térmica, $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$k_{thi,i}$	Coeficiente cinético intrínseco para la iniciación térmica debida a la reacción entre el dímero y un monómero tipo "i", $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$k_{trd}$	Coeficiente total de terminación por difusión-reacción, $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$k_z$	Pseudo-constante cinética para la inhibición, $L mol^{-1} s^{-1}$ .
$k_{zi}$	Coeficiente cinético efectivo (controlado por difusión) de inhibición de un radical cuyo final de cadena termina en un monómero tipo "i", $L mol^{-1} s^{-1}$ .
M	Monómero
[M]	Concentración de monómero, $mol L^{-1}$ .
$M_1$	Monómero tipo 1 (vinílico)
[ $M_1$ ]	Concentración de monómeros tipo 1 (vinílico), $mol L^{-1}$ .
$M_2$	Monómero tipo 2 (divinílico)
[ $M_2$ ]	Concentración de monómeros tipo 2 (divinílico), $mol L^{-1}$ .
$M_n$	Peso molecular en número para el polímero
$M_w$	Peso molecular en masa para el polímero
N	Nitrona

---

NMRP	Siglas en inglés para <i>Nitroxide-Mediated Radical Polymerization</i> .
NO <sub>E</sub>	Alcoxiamina (iniciación unimolecular)
[NO <sub>E</sub> ]	Concentración de alcoxiamina (iniciación unimolecular), mol L <sup>-1</sup> .
•ON <sub>x</sub>	Radical estable de controlador nitróxido
[•ON <sub>x</sub> ]	Concentración de radicales estables de controlador nitróxido, mol L <sup>-1</sup> .
P• P <sub>A</sub> • P <sub>B</sub> •	Radical polimérico
PD	Polidispersidad
PM	Peso molecular, g mol <sup>-1</sup>
P <sub>m,n</sub>	Polímero muerto con m unidades de monómero tipo 1 y n unidades de monómero tipo 2.
P <sub>m,n</sub> <sup>*</sup>	Polímero muerto con m unidades de monómero tipo 1 y n unidades de monómero tipo 2 que participa en una reacción de entrecruzamiento.
P <sub>n</sub>	Polímero muerto de tamaño de cadena n.
P <sub>n</sub>	Longitud de cadena en número.
$\bar{P}_n$	Longitud de cadena promedio en número
PS-TEMPO	Aducto Poliestireno-TEMPO
P <sub>w</sub>	Longitud de cadena en masa.
$\bar{P}_w$	Longitud de cadena promedio en masa
P-X	Especie durmiente
Q <sub>i</sub>	Momento "i" de la distribución de tamaños de cadena en el polímero muerto.
r	Tamaño de cadena
R	Constante universal de los gases
R•	Radicales poliméricos totales.
[R•]	Concentración total radicales poliméricos, mol L <sup>-1</sup> .
[R <sub>in</sub> •]	Radicales primarios formados por la descomposición del iniciador químico, mol L <sup>-1</sup> .

---

$[R_iON_X]$	Concentración de polímero durmiente cuyo radical desactivado se localiza sobre en un monómero tipo “i”, mol L <sup>-1</sup> .
$R_{m,n,i}^\bullet$	Radical polimérico con m unidades de monómero tipo 1 (M <sub>1</sub> ) y n unidades de monómero tipo 2 (M <sub>2</sub> ) enlazados en la cadena y en el cual el radical libre activo está situado en el monómero tipo “i”.
$R_{m,n,i}^*ON_X$	Polímero durmiente con m unidades de monómero tipo 1, n unidades de monómero tipo 2 y que tiene desactivado su centro radical tipo i, que participa en una reacción de entrecruzamiento.
$[RONX]$	Concentración total de polímero, mol L <sup>-1</sup> .
$r_1$	Cociente de reactividad ( $k_{11}/k_{12}$ )
$R_1^\bullet$	Radicales polimérico de tamaño de cadena uno.
$[R_i^\bullet]$	Concentración de radicales polimérico cuyo centro activo se localiza sobre en un monómero tipo “i”, mol L <sup>-1</sup> .
$r_2$	Cociente de reactividad ( $k_{22}/k_{21}$ )
$R_a$	Rapidez de activación, mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> .
RAFT	Siglas en inglés para Transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible
$R_d$	Rapidez de desactivación, mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> .
$R_f$	Rapidez total de transferencia, mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> .
$R_{fD}$	Rapidez de transferencia al monómero, mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> .
$R_{fD}$	Rapidez de transferencia al polímero, mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> .
$R_{fin}$	Rapidez de transferencia al iniciador, mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> .
$R_{fm}$	Rapidez de transferencia al monómero, mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> .
$R_{fT}$	Rapidez de transferencia hacia algún agente, mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> .
$R_{in}^\bullet$	Radicales primarios formados por la descomposición del iniciador químico
$R_{m,n,i}ON_X$	Polímero durmiente con m unidades de monómero tipo 1, n unidades de monómero tipo 2 y que tiene desactivado su centro radical tipo i
$R_n^\bullet$	Radicales poliméricos de tamaño de cadena n.

---

$R_p$	Rapidez de propagación, $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$R_{td}$	Rapidez de terminación por desproporción, $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$R_{tc}$	Rapidez de terminación por combinación, $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ .
$S_i$	Momento "i" de la distribución de tamaños de cadena en el polímero durmiente.
S-TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-(1-feniletoksi)-piperidina (aducto estireno-TEMPO)
T	Agente de transferencia de cadena, Temperatura
[T]	Concentración de agente de transferencia de cadena, $\text{mol L}^{-1}$ .
t	Tiempo
$T^*$	Radicales de agente de transferencia de cadena
[ $T^*$ ]	Concentración de los radicales de agente de transferencia de cadena, $\text{mol L}^{-1}$ .
TEMPO	Radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-oxilo
$T_g$	Temperatura de transición vítrea, K
TIPNO	2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexano
$\text{TON}_x$	Radical de agente de transferencia desactivado por un agente nitróxido.
[ $\text{TON}_x$ ]	Concentración de radicales de agente de transferencia desactivado por un agente nitróxido.
$V_f$	Volumen libre
$V_{f0}$	Volumen libre a las condiciones iniciales.
$V_i$	Volumen de la especie "i"
$V_t$	Volumen total del sistema
$w_g$	Fracción en masa de la parte gel en el sistema.
$w_s$	Fracción en masa de la parte sol en el sistema.
x	Conversión total de monómero, adimensional
$X^*$	Radical estable controlador

---

$x_{gp}$	Punto de gelación.
$Y_i$	Momento "i" de la distribución de tamaños de cadena en el polímero vivo.
Z	Inhibidor
[Z]	Concentración de inhibidor, mol L <sup>-1</sup> .

### Letras griegas

$\alpha_i$	Coeficiente de expansión para la especie "i".
$\beta$	Cociente entre la suma de la rapidez de terminación por combinación y la suma de la rapidez de propagación y la rapidez de activación.
$\beta_a$	Parámetro de volumen libre para la activación
$\beta_d$	Parámetro de volumen libre para la desactivación
$\beta_{fin}$	Parámetro de volumen libre para la transferencia de cadena hacia el iniciador
$\beta_{fm}$	Parámetro de volumen libre para la transferencia de cadena hacia el monómero
$\beta_{fD}$	Parámetro de volumen libre para la transferencia de cadena hacia el dímero de Mayo
$\beta_{fp}$	Parámetro de volumen libre para la transferencia de cadena hacia el polímero
$\beta_{fT}$	Parámetro de volumen libre para la transferencia de cadena hacia un agente de transferencia
$\beta_I$	Parámetro de volumen libre para la eficiencia del iniciador
$\beta_p$	Parámetro de volumen libre para la propagación

---

$\beta_p^*$	Parámetro de volumen libre para el entrecruzamiento por adición a la doble ligadura colgante
$\beta_z$	Parámetro de volumen libre para la inhibición
$\gamma_i$	Fracción molar de polímero durmiente cuyo radical desactivo se localiza sobre en un monómero tipo "i".
$\phi_i^\bullet$	Fracción molar de radical polimérico cuyo centro activo se localiza sobre en un monómero tipo "i".
$\bar{\rho}$	Densidad acumulada o promedio de entrecruzamiento total.
$\bar{\rho}_a$	Densidad acumulada o promedio de entrecruzamiento adicional.
$\bar{\rho}_c$	Densidad acumulada o promedio de ciclación.
$\bar{\rho}_{cp}$	Densidad promedio de ciclación primaria.
$\bar{\rho}_{cs}$	Densidad promedio de ciclación secundaria.
$\rho_m$	Densidad del monómero.
$\rho_p$	Densidad del polímero.
$\tau$	Cociente entre la suma de la rapidez de terminación por desproporción y transferencia, y la suma de la rapidez de propagación y de activación.

---

# Capítulo 1

## Introducción

---

## 1.1. Implicaciones y motivación de la investigación

Desde la introducción al mercado a principios del siglo pasado de la resina de fenol-formaldehído (conocida comercialmente como baquelita), considerada como el primer polímero sintético usado a escala comercial, la industria de los polímeros ha crecido en una enorme medida tanto en la parte científica como económica. Durante este lapso, se han realizado innumerables investigaciones con el fin de entender aspectos como la estructura, composición y mecanismos de reacción para la elaboración de los polímeros. El trabajo de científicos como H. Staudinger, W. H. Carothers, K. Ziegler, G. Natta, P. Flory, F. R. Mayo, entre muchos más, sentaron las bases de la ciencia de los polímeros, cada uno en diferentes aspectos, lo que le permitió a esta disciplina avanzar ampliamente. Por su parte, como ha sucedido en otras áreas, el aspecto industrial se desarrolló de forma aún más acelerada que el científico, comercializándose muchos polímeros antes de un claro entendimiento de muchos aspectos sobre el polímero en sí o sobre las reacciones que se ven involucradas en su síntesis.

Como resultado de estos grandes avances en la industria de los polímeros, hoy en día se producen toneladas de material polimérico sintético, que se utiliza en prácticamente todos los ámbitos de nuestra vida diaria. De estos materiales sintéticos, actualmente la mayor parte es elaborado a través de procesos de polimerización por radicales libres, los cuales han sido empleado por décadas, principalmente en masa, solución, suspensión y emulsión. Sin embargo, en la actualidad han surgido nuevas tecnologías que prometen innovar el campo de la polimerización por radicales libres. Entre estas innovadoras técnicas se encuentra la polimerización en miniemulsión <sup>[1]</sup>, la polimerización en dióxido de carbono supercrítico <sup>[2]</sup> y la polimerización viviente/controlada <sup>[3]</sup>. Ésta última no solo ha provisto un método robusto para la síntesis de polímeros con bajas polidispersidades, sino que también ha mostrado ser una técnica útil en la elaboración de polímeros con estructuras bien definidas <sup>[4]</sup>.



---

Por otro lado, la polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos con una pequeña cantidad de monómero divinílico ofrece una de las rutas más sencillas para la preparación de redes poliméricas y geles, que son de gran importancia en medicina, biotecnología, agricultura y otras áreas <sup>[5]</sup>. Recientemente, las ventajas del empleo de técnicas de polimerización viviente/controlada en la síntesis de copolímeros entrecruzados ha sido objeto de muchos estudios <sup>[6-26]</sup>. Más aún, se ha comenzado a investigar la síntesis de estos materiales empleando combinaciones de las nuevas técnicas antes mencionadas <sup>[23, 24, 27-31]</sup>.

Independientemente de la técnica que se emplee para la síntesis del polímero, uno de los principales objetivos que se plantean durante el diseño de un proceso de polimerización es el obtener un producto con ciertas propiedades físicas y químicas en el menor tiempo posible <sup>[32]</sup>. Para esto, se requiere de un claro entendimiento de los factores que afectan las propiedades del polímero deseado. Entre las propiedades de interés que se desean controlar se encuentran: la distribución completa de pesos moleculares y sus valores promedio, la composición promedio del copolímero, entre otras. Una herramienta muy útil y poderosa que contribuye al entendimiento del proceso de polimerización es el modelamiento matemático, ya que permite predecir como se afecta el avance de la reacción y las propiedades del polímero cuando se varían las condiciones de operación, y mediante ésto, la elección de condiciones de operación adecuadas. Además, posibilita la validación de esquemas de reacción propuestos, permite la evaluación de parámetros cinéticos mediante procedimientos de ajuste a datos experimentales, a la vez de servir de guía para plantear nuevos estudios de experimentación.

En la presente tesis se hace uso de un modelo matemático que reúne las teorías y modelos existentes sobre polimerización con entrecruzamiento y polimerización controlada por agentes tipo nitróxido, adecuando estos modelos al caso de la copolimerización por radicales libres con entrecruzamiento mediada por nitróxidos, con el fin de ampliar el análisis hasta ahora realizado sobre este tipo de polimerización controlada.

---

## 1.2. Objetivos.

El principal objetivo de esta tesis radica en el desarrollo e implementación de un modelo matemático que combina las ecuaciones propuestas por Vivaldo et al. <sup>[85]</sup> para la copolimerización con entrecruzamiento y las ecuaciones propuestas por Bonilla et al. <sup>[85]</sup> para la polimerización radicalica mediada por nitroxidos, obteniéndose así un modelo matemático detallado para la cinética de copolimerización por radicales libres con entrecruzamiento de monómeros vinílicos y divinílicos, mediada por radicales estables tipo nitroxido, que permita evaluar apropiadamente las principales características que se desea conocer para este tipo de reacción, como son:

- La rapidez de polimerización
- Evolución de pesos moleculares
- Densidad de entrecruzamiento
- Punto de gelación.
- Consumo de la fracción sol.
- Evolución de concentraciones de las especies participantes.

A partir del modelo matemático desarrollado, se pretende realizar un análisis de sensibilidad paramétrica, con el fin de examinar los principales factores que afectan a las propiedades descritas anteriormente. De esta manera, se desea:

- Analizar el efecto sobre las respuestas de la variación en la relación TEMPO/BPO.
- Examinar la importancia de efectos difusionales.
- Identificar el resultado de la variación en la concentración inicial de monómero divinílico.
- Estudiar el transcurso de la reacción a diferentes temperaturas.

---

### 1.3. Estructura de la tesis

En la presente tesis se postula e implementa un modelo matemático que permite evaluar adecuadamente las principales propiedades de interés para la reacción de copolimerización con entrecruzamiento mediada por nitróxidos. Con el fin de presentar y discutir el modelo desarrollado y los resultados obtenidos, la tesis se estructuró en cinco capítulos.

En el capítulo 1 se establece la intención de la investigación, se describen los objetivos generales a cumplir y se describe la estructura de la tesis. En el capítulo 2 se hace énfasis en la importancia de los procesos de polimerización por radicales libres, se brinda una comparación entre la polimerización convencional y la polimerización controlada, y se presenta una breve perspectiva de las principales técnicas de polimerización controlada. Se acentúan las características de la polimerización mediada por nitróxidos, tema central de estudio de esta tesis, incluyéndose una breve revisión bibliográfica del trabajo realizado hasta ahora en este tópico, tanto en el aspecto experimental como de modelación. En el capítulo 3 se muestra de forma detallada el modelo matemático propuesto para la copolimerización de monómeros vinílicos y divinílicos controlada por radicales estables tipo nitróxido. El modelo es capaz de predecir la conversión en el transcurso del tiempo, así como los pesos moleculares promedio en número y en masa, y consecuentemente la polidispersidad de las cadenas de polímero obtenidas. Dado que se analiza una polimerización que experimenta entrecruzamiento, el modelo fue implementado de tal forma que fuera posible determinar el punto de gelación, conocer la evolución de la fracción de polímero en fase soluble y en fase gel, y predecir la variación en la densidad de entrecruzamiento en el transcurso de la reacción. El capítulo 4 está dedicado al análisis y discusión de los resultados obtenidos tras la implementación del modelo propuesto en el capítulo 3. En éste capítulo se comparan los datos obtenidos con el modelo contra datos experimentales obtenidos de la literatura. Posteriormente, se lleva a cabo un estudio de sensibilidad paramétrica para el caso de la copolimerización controlada con el fin de reconocer como se afecta el transcurso de la reacción de polimerización al variar las condiciones de operación. Finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones a las que se llegaron al llevar a cabo esta investigación.

---

# Capítulo 2

## **Polimerización por radicales libres controlada/“viviente” mediada por nitróxidos y redes poliméricas**

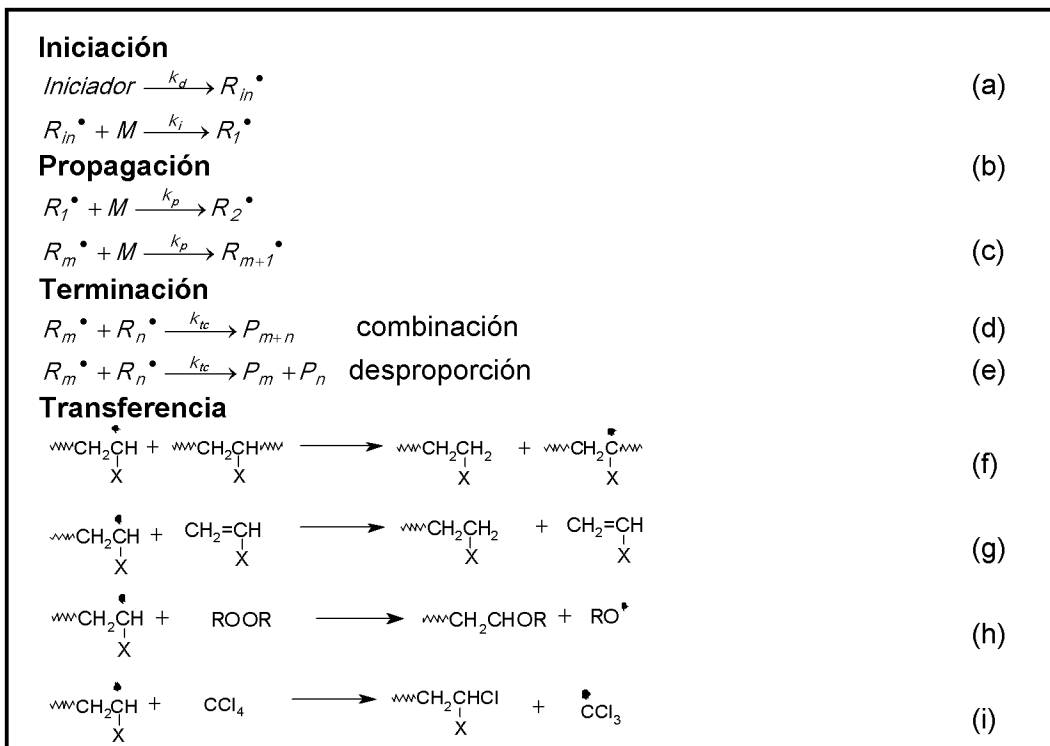
---

## 2.1. Polimerización radicalica convencional

Dentro de los procesos de polimerización, el efectuado mediante radicales libres representa uno de los procesos más importantes desde el punto de vista económico. La polimerización por radicales libres es ampliamente empleada para la obtención de plásticos de consumo generalizado (commodities), como el polietileno de baja y alta densidad, el poli(cloruro de vinilo) y el poliestireno<sup>[33]</sup>. Las principales razones para el uso extensivo de los procesos por radicales libres residen en su efectividad para polimerizar la mayoría de los monómeros vinílicos bajo condiciones de reacción moderadas, pudiéndose realizar bajo un amplio intervalo de temperaturas, logrando obtener cadenas poliméricas de alto peso molecular en un tiempo de reacción considerablemente bajo<sup>[32 34]</sup>. Aunque requiere de la ausencia de oxígeno, este proceso de polimerización es tolerante a la presencia de agua, lo que permite llevar a cabo la polimerización no sólo en masa, sino bajo otros métodos de gran importancia comercial en la actualidad, tales como suspensión, solución o emulsión. Por otro lado, dicho proceso puede ser empleado para la elaboración de una amplia variedad de copolímeros a partir de la mayoría de los monómeros vinílicos.

El mecanismo de reacción que describe en términos generales a un proceso de polimerización por radicales libres convencional consiste de cuatro reacciones básicas: iniciación, propagación, terminación y transferencia (Esquema 2.1). La iniciación procede en dos etapas, la descomposición de iniciador para producir radicales de primarios,  $R_{in}^{\bullet}$  (a), con la subsecuente adición de  $R_{in}^{\bullet}$  al monómero  $M$ , para dar un nuevo radical  $R_1^{\bullet}$  (b). La adición del radical monomérico  $R_1^{\bullet}$  a otra molécula de monómero, seguida por sucesivas adiciones de radical oligomérico y polimérico al monómero aún disponible, constituyen el paso de propagación (c), la cual continua hasta que ocurre el paso de terminación, ya sea por combinación (d) o por desproporción (e). Esta última involucra la transferencia de un átomo, generalmente hidrógeno, de una cadena a otra. Ambas reacciones de terminación son controladas por difusión.

El cuarto paso en el mecanismo de reacción es la transferencia de cadena, que consiste en la transferencia del sitio activo de un radical polimérico a otra especie. Debido a que la reacción de transferencia termina una cadena de polímero y al mismo tiempo genera un nuevo radical, esta reacción tiene como resultado una reducción en el peso molecular del producto, además de producir una distribución de pesos moleculares más amplia. La transferencia se puede producir hacia el polímero (f), el monómero (g), el iniciador (h), o hacia el solvente, por ejemplo, hacia el tetracloruro de carbono (i).



**Esquema 2.1.** Mecanismo de reacción para una polimerización por radicales libres convencional.

La principal desventaja que presenta la polimerización por radicales libres es el pobre control que se tiene sobre elementos clave de la estructura macromolecular, como el peso molecular, polidispersidad, funcionalidad, arquitectura de la cadena y composición, debido a la inevitable presencia de las reacciones de terminación y transferencia de cadena.

Mediante la eliminación de las reacciones de terminación y transferencia de cadena, es posible preservar la reactividad de las cadenas. Swarc<sup>[36,36]</sup> definió este hecho como polimerización viviente y fue el primero en obtener un polímero viviente mediante la polimerización aniónica del estireno con un iniciador de sodio/naftalato. Mediante la polimerización iónica viviente es posible obtener un buen control sobre las propiedades estructurales de las cadenas poliméricas; sin embargo, aplica sobre un número reducido de monómeros, respecto a la polimerización por radicales libres, debido a la naturaleza polar del extremo de cadena durante el paso de propagación, que requiere que el monómero contenga grupos capaces de estabilizar al carbocatión o carbanión formado. Además, requiere de condiciones de pureza mucho más rigurosas y en la mayoría de los casos es preciso llevar a cabo la polimerización en solución, con el consecuente gasto de disolvente y de purificación del producto<sup>[37]</sup>. Así, durante años se buscó incorporar las fortalezas que brinda la polimerización por radicales libres en cuanto a operación, con las ventajas obtenidas con la polimerización iónica relacionadas con la estructura molecular, llegando hasta lo que hoy se conoce como polimerización radicalica controlada/“viviente”.

---

## 2.2. Polimerización controlada/"viviente"

Antes del surgimiento de las técnicas de polimerización controlada/"viviente", había sido posible controlar la rapidez de polimerización mediante el empleo de retardadores o inhibidores <sup>[38]</sup>. Además, con el uso de agentes de transferencia se había logrado controlar el peso molecular <sup>[39]</sup>. Por otro lado, había sido posible controlar los grupos del extremo de cadena a través de iniciadores o agentes de transferencia funcionales (llevando a polímeros telequélidos) <sup>[40]</sup>. Sin embargo, nunca había sido posible controlar estos tres parámetros al mismo tiempo.

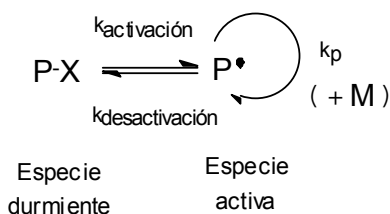
Uno de los primeros y más reconocidos intentos por unir las características de los procesos por radicales libres y los efectuados iónicamente para llevar a un proceso viviente fue el desarrollado por Otsu <sup>[3]</sup> en 1982, referido como iniferter, que consistía en utilizar ditiocarbamatos como agentes de *iniciación*, *transferencia* y *terminación*, llevando a la formación reversible de radicales a partir de especies durmientes, junto a una propagación por radicales libres. Sin embargo, este método no resultó ser eficiente en cuanto al control de la estructura del polímero. Posteriormente, en 1985 apareció una patente a cargo de D. H. Solomon y colaboradores <sup>[41]</sup> donde se hace mención del uso de radicales nítróxido en la polimerización por radicales libres, que llevan a la terminación reversible de las cadenas poliméricas, logrando producir un polímero de bajo peso molecular. Mas tarde, Moad y Rizzardo <sup>[42]</sup> presentaron otra propuesta de polimerización controlada/"viviente", esta vez basada en reacciones de adición-fragmentación. En 1993, Georges y colaboradores <sup>[43]</sup> retomaron el concepto de Solomon sobre nítróxidos y terminación reversible, reportando la polimerización controlada de estireno, obteniendo muy bajas polidispersidades.

Hoy en día, el concepto de polimerización controlada/"viviente" hace referencia a un grupo de técnicas de polimerización por radicales libres que hacen posible la síntesis de polímeros con estructura controlada y con baja polidispersidad. Estas técnicas han captado la atención académica e industrial durante la última década y ha sido objeto de un creciente número de investigaciones, dando origen a varias publicaciones importantes cubriendo éste tema. Por ejemplo, el grupo de Fukuda ha hecho un extensivo análisis sobre la cinética de la polimerización viviente <sup>[44,45]</sup>, el grupo de Fisher ha realizado un completo análisis sobre el efecto del radical persistente <sup>[46,47]</sup>.

Con el creciente número de publicaciones sobre éste tema, el término con el cual debería ser referido este tipo de polimerización ocasionó inquietud en la comunidad científica <sup>[48]</sup>. Hasta ahora, las publicaciones concernientes a este proceso de polimerización han empleado diversas expresiones para referirse a él, como polimerización controlada, polimerización viviente, polimerización "viviente" (con comillas), o polimerización controlada/"viviente", por ejemplo. Parte de la variedad de términos que han surgido para referirse a un proceso de polimerización por radicales libres por el cual se obtienen materiales de estructura bien definida y control sobre el peso molecular y su distribución recae en la naturaleza de la reacción. Dado que se trata de una reacción por radicales libres, las reacciones de terminación y transferencia ocurren indudablemente y por tanto, no se satisface la definición de polimerización viviente dictada por Swarc (de ahí que algunos grupos hayan propuesto del uso de comillas en la palabra viviente, o de términos como "pseudoviviente" o "aparentemente viviente"). Más aún, el que se tenga control sobre la funcionalidad de las cadenas no implica que el polímero presentará pesos moleculares y polidispersidad controlada; ésto requiere además de una iniciación rápida y

una rapidez de intercambio al menos del orden de la rapidez de propagación. Por lo tanto, el término polimerización controlada no indica qué propiedad se controla y por sí sólo no es muy preciso en su definición. En este trabajo, se hará referencia a este tipo de polimerización empleando el término polimerización controlada/"viviente".

Por otro lado, una característica importante en el mecanismo de una polimerización controlada/"viviente" (y de otros sistemas vivos como los realizados por polimerización iónica, de apertura de anillo o transferencia de grupo) es la existencia de un equilibrio entre una especie durmiente y una especie activa (Esquema 2.2), el cual permite un crecimiento lento y simultáneo de las cadenas, a la vez que asegura una mínima terminación, dada la baja concentración de cadenas activas <sup>[19]</sup>.



**Esquema 2.2.** Equilibrio entre una especie durmiente y una activa.

De hecho, durante el transcurso de la reacción, las cadenas durmientes llegan a ser la especie que predomina <sup>[49]</sup>. Si una cadena viva experimenta ciclos de activación/desactivación con la suficiente frecuencia durante la polimerización, todas las cadenas vivientes tendrán prácticamente la misma oportunidad de crecer, llevando a una estrecha distribución de pesos moleculares. Esto lleva a comportamientos muy característicos en cuanto a conversión, pesos moleculares y polidispersidad. Así, una polimerización controlada/"viviente" ideal mostrará:

- Comportamiento lineal de  $\ln([M]_0/[M])$  contra tiempo.
- Evolución lineal del peso molecular con la conversión.
- Disminución de la polidispersidad con la conversión.

Sin embargo, se pueden presentarse algunas desviaciones. La cinética de primer orden puede no cumplirse si, por ejemplo, se tiene una iniciación lenta y continua (produciendo una aceleración), o una alta terminación (llevando a una etapa de retardación). Una evolución lineal del peso molecular indica un número constante de cadenas (muertas o crecientes). Pesos moleculares que se desvían de este comportamiento, llevando una tendencia creciente, indicaría iniciación lenta, en tanto que tendencias que se desvían de forma decreciente sugieren una alta presencia de reacciones de transferencia. En cuanto a la polidispersidad, una tendencia creciente con la conversión indica pérdida del comportamiento viviente, ocasionada por reacciones de transferencia <sup>[50]</sup>.



---

### 2.3. Comparación entre la polimerización radicalica convencional y la polimerización controlada/"viviente".

Una característica importante que comparten la polimerización radicalica convencional y la polimerización radicalica controlada/"viviente" es la naturaleza del paso de propagación, el cual involucra la adición del radical de la cadena polimérica a un doble enlace del monómero. Sin embargo, la presencia de las reacciones de intercambio (activación/desactivación de la especie durmiente), la cual representa el paso clave en una polimerización controlada/"viviente", genera importantes diferencias entre ambos procesos. Mientras el tiempo de vida de una cadena propagante para la polimerización convencional es del orden de 1 segundo, para el caso controlado/"viviente" es del orden de 1 hora <sup>[50]</sup>. Para la polimerización convencional se puede alcanzar una alta rapidez de reacción, en contraste con la controlada/"viviente", donde se puede requerir de un lapso de tiempo mucho mayor para alcanzar altas conversiones. En cuanto a la iniciación, para el caso convencional se tiene una generación de radicales lenta y continua, mientras que el caso controlado/"viviente" requiere de una iniciación rápida, y las cadenas con centros radicales que se obtienen se desactivan reversiblemente durante la polimerización. Dado que ambos procesos involucran reacciones entre radicales libres, la presencia de reacciones de transferencia y terminación es inevitable <sup>[50, 51]</sup>. En el caso controlado/"viviente", la concentración de cadenas crecientes representa la concentración de cadenas que potencialmente podrán propagar, es decir, las cadenas durmientes, que son la mayoría, mas una relativa menor concentración de cadenas vivas. Para el caso convencional, esta concentración siempre está dada por la concentración de cadenas de polímero vivo <sup>[50]</sup>. Debido a que la polimerización controlada/"viviente" permite mantener una baja concentración de cadenas activas mientras prevalece una alta concentración de cadenas crecientes, es posible reducir la presencia de las reacciones de transferencia y terminación, aunque lleva a bajas longitudes de cadena (el grado de polimerización característico para la polimerización viviente es del orden de entre 100-1000) <sup>[50]</sup>. Dada los tamaños de cadena relativamente bajos que se tienen en una polimerización controlada/"viviente", rara vez se presenta el efecto de autoaceleración <sup>[52]</sup>. En la tabla 1.1 se contrastan de manera resumida las principales características para estos dos procesos de polimerización.

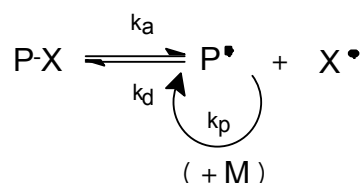
**Tabla 2.1. Comparación entre la polimerización radicalica convencional y la polimerización controlada/“viviente”.**

<b>Propiedad</b>	<b>Polimerización radicalica convencional</b>	<b>Polimerización radicalica controlada/“viviente”</b>
<b>Iniciación</b>	Lenta y continua	Rápida
<b>Propagación</b>	Adición de radicales libres a la doble ligadura	Adición de radicales libres a la doble ligadura
<b>Activación/Desactivación</b>	No existe	Paso fundamental
<b>Transferencia</b>	Siempre presente	Presente a menor extensión
<b>Terminación</b>	Siempre presente	Presente a menor extensión
<b>Polidispersidad</b>	Alta (teóricamente el mínimo valor es de 1.5)	Baja, se logran valores tan bajos como 1.2
<b>Grado de control sobre la estructura</b>	Bajo	Mayor, dependiendo de las condiciones de operación
<b>Rapidez de reacción</b>	Rápida	Lenta
<b>Grado de polimerización</b>	$10^3$ - $10^4$	$10^2$ - $10^3$
<b>Autoaceleración</b>	Generalmente presente, debido a los altos pesos moleculares y por tanto altas viscosidades	Rara vez presente
<b>Especies presentes</b>	Polímero vivo y muerto	Polímero vivo, durmiente y muerto
<b>Especie predominante</b>	Polímero muerto	Polímero durmiente
<b>Funcionalidad del final de las cadenas</b>	Dado que las cadenas que predominan son muertas, se pierde la funcionalidad	Permite mantener la funcionalidad del final de las cadenas

## 2.4. Clasificación de los sistemas de polimerización controlados/"vivos".

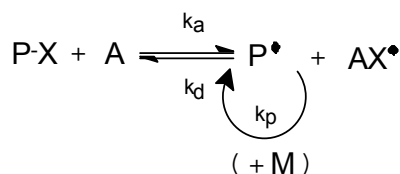
La forma más popular de clasificar los sistemas de polimerización controlada/"viva" es en base al mecanismo por el que se activa y desactiva la especie durmiente [44,45]. De acuerdo a esta clasificación, se pueden identificar tres grandes grupos: disociación-combinación, transferencia de átomos y transferencia degenerativa de cadena.

**2.4.1. Mecanismo de disociación-combinación.** En este mecanismo, la especie durmiente P-X se disocia térmica o fotoquímicamente en P• y X• (Esquema 2.3), donde X• es un radical estable que idealmente no inicia polimerización, no experimenta reacciones de acoplamiento consigo mismo ni desproporción con P•, y sólo experimenta reacciones de desactivación del radical P•. El ejemplo clásico de un mecanismo de disociación-combinación es la polimerización radicalica mediada por nitróxidos (NMRP, por sus siglas en inglés), donde el 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-oxi (TEMPO) es el radical estable más ampliamente empleado.



**Esquema 2.3.** Mecanismo de disociación-combinación.

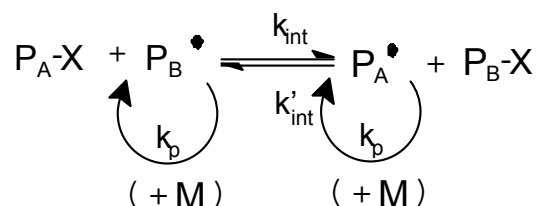
**2.4.2. Mecanismo de transferencia de átomo.** Este mecanismo se basa en el empleo de un catalizador A para activar a la especie durmiente P-X, donde se transfiere un átomo (o grupo) de la cadena durmiente hacia el catalizador mediante una reacción de óxido-reducción (Esquema 2.4). Los procesos de polimerización controlada que siguen este mecanismo reciben el nombre genérico de ATRP (siglas en inglés para *Atom Transfer Radical Polymerization*). Los mejores resultados para este mecanismo de polimerización controlada se han obtenido mediante el empleo de halógenos como Cl o Br como agentes de cobertura de cadena (X) y complejos de metales de transición como Cu, Ru o Fe como activador (A).



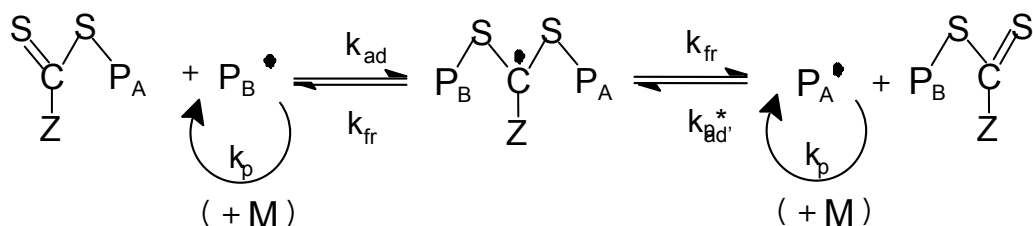
**Esquema 2.4.** Mecanismo de transferencia de átomo.

**2.4.3. Mecanismo de transferencia degenerativa de cadena.** En este mecanismo, la especie durmiente P<sub>A</sub>-X es atacada por una cadena viva P<sub>B</sub>•, llevando a la formación de la especie durmiente P<sub>B</sub>-X y la especie viva P<sub>A</sub>•. Dentro de este mecanismo, se reconocen dos tipos de reacciones de transferencia. En la primera, el grupo X es transferido de forma simple de la especie durmiente hacia el radical polimérico sin la formación de ninguna especie intermedia importante (Esquema 2.5). Ejemplos de este primer tipo de reacción de transferencia son la polimerización mediada por yoduros o por

compuestos de organo-telurio. La segunda reacción de transferencia que se incluye en los mecanismos de transferencia degenerativa se caracteriza por poseer un doble enlace en el grupo X de la especie durmiente  $P_A-X$ , al cual se adiciona la especie viva  $P_B^\bullet$  para formar una especie intermedia  $P_A-X^\bullet-P_B$ , para posteriormente fragmentarse y formar la especie durmiente  $P_B-X$  y la especie viva  $P_A^\bullet$  (Esquema 2.6). Este proceso ha sido denominado "Transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible" o *RAFT* (por sus siglas en inglés).



**Esquema 2.5.** Mecanismo de transferencia degenerativa de cadena (a).



**Esquema 2.6.** Mecanismo de transferencia degenerativa de cadena (b).

## 2.5. Comparación de los procesos de activación reversible.

Los mecanismos de disociación-combinación, transferencia de átomo y transferencia degenerativa de cadena involucran una reacción de activación reversible de la cadena durmiente. La diferencia radica en la forma en que se lleva a cabo dicha activación. Mientras que los mecanismos de disociación-combinación, como los efectuados en NMRP, llevan a una especie activa a través de una reacción monomolecular de rompimiento de los enlaces P-X, el mecanismo efectuado en ATRP es de naturaleza bimolecular y catalítica. La naturaleza de los dos mecanismos anteriores descansa en la participación de un radical persistente formado durante la activación, ya sea  $X^\bullet$  o  $AX^\bullet$ , que participará en el paso de desactivación de la cadena polimérica. Esto conduce a una concentración muy baja de radicales poliméricos activos, con una constante de equilibrio  $K$  para la reacción de activación/desactivación con valor muy pequeño, del orden de  $1 \times 10^{-10}$ . Por su parte, en los mecanismos de transferencia degenerativa de cadena, no se involucra la presencia de radicales persistentes y dado que las cadenas de polímero durmiente se intercambian con las de polímero vivo de forma degenerativa, la constante de equilibrio  $K$  para la reacción de intercambio o adición-fragmentación tiene el valor de 1 ( $k_{int}=k'_{int}$  o  $k_{ad}=k_{fr}$ ). Parte del éxito en un proceso de polimerización radicalica controlada/"viva" recae en la elección del tipo de mecanismo de activación a emplear. Por ejemplo, el proceso basado en ATRP aplica sobre prácticamente cualquier monómero vinílico y sobre un amplio intervalo de temperaturas,

sin embargo, requiere de la remoción y reciclaje del catalizador, lo que implica un asunto de importancia si desea ser llevado a escala industrial. El proceso RAFT presenta la más amplia gama de monómeros sobre los que puede polimerizar y ser aplicado sobre intervalos de temperaturas similares a las de la polimerización convencional, aunque los ditioésteres empleados son de precio elevado y pueden inducir cierta coloración y olor al desprenderse del polímero. El proceso NMRP tiene una aplicabilidad más reducida y generalmente requiere de temperaturas más altas, pero puede ser la mejor técnica para sistemas que requieran la ausencia de metales y otros elementos como sulfuros. Como se aprecia, cada sistema tiene sus propias ventajas y limitaciones. En la tabla 1.2 se contrastan brevemente ciertas características de los tres principales procesos de activación reversible.

**Tabla 2.2. Comparación entre sistemas NMRP, ATRP y RAFT** <sup>[50]</sup>

Característica	NMRP	ATRP	RAFT
<b>Aplicabilidad de monómeros</b>	Estireno con TEMPO También acrilatos y acrilamidas usando nuevos nitroxidos	Sobre casi todos los monómeros vinílicos	Sobre casi todos los monómeros vinílicos
<b>Condiciones de operación</b>	Elevada temperatura (T>120°C para TEMPO) Soporta la presencia de agua, sensible a la presencia de oxígeno	Amplio intervalo de temperaturas (-30-150°C) Soporta la presencia de agua y ligeras cantidades de oxígeno e inhibidores con metales en estado de oxidación cero.	Condiciones similares a las de la polimerización convencional, elevadas temperaturas para monómeros poco reactivos. Soporta la presencia de agua pero sensible a oxígeno.
<b>Grupos finales/Iniciadores</b>	Alcoxiaminas: Inestables térmicamente Precio elevado Química de radicales para ser desplazados Pueden actuar como estabilizadores	Haluros de alquilo: Foto y termoestables Disponibles a bajo costo Sustitución nucleofílica (SN), electrofílica, (E) o química de radicales para su desplazamiento El intercambio de halógeno puede controlar la reactividad del grupo final	Ditioésteres, yoduros y metacrilatos: Poco foto y termoestables Precio elevado Química de radicales para desplazamiento Se puede inducir olor/color
<b>Aditivos</b>	No necesarios para procesos unimoleculares. Adición de iniciador convencional y nitroxido controlador para el caso bimolecular	Catalizador de metal de transición: Remoción y reciclaje necesario	Iniciador convencional necesario Puede reducir la funcionalidad

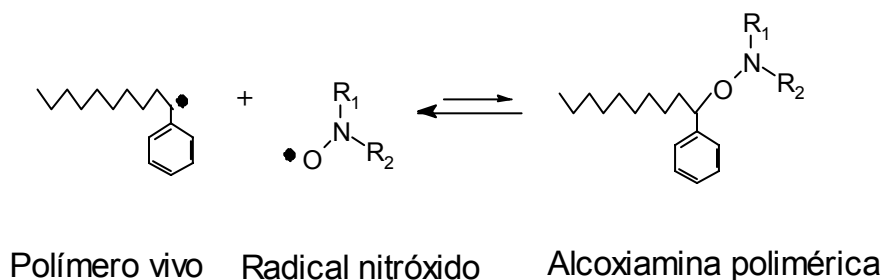
## 2.6. Polimerización radicalica mediada por nitróxidos.

El proceso de polimerización controlada/“viviente” que emplea radicales nitróxido (según la IUPAC, el nombre para un nitróxido en aminoxilo) como especie mediadora, es decir, el NMRP, ha mostrado ser útil en la obtención de materiales de estructura controlada [53]. Hoy en día, el número de publicaciones relacionadas a éste proceso de polimerización es amplio. La química de este proceso ha sido revisada por Hawker [53]. Fukuda [45] ha realizado un reporte completo de la cinética de éste y el resto de los procesos de polimerización controlada, a la vez que Priddy [54] ha reportado el empleo de NMRP para preparar copolímeros en bloque basados en estireno.

Históricamente, la idea de utilizar nitróxidos como mediadores en la polimerización por radicales libres fue concebida por Solomon, Rizado y Moad a principios de la década de los ochentas [41, 55]. Los trabajos de Georges et al. [43] mostraron que mediante el empleo de TEMPO en la polimerización de estireno era posible sintetizar un polímero bien definido y con baja polidispersidad (PD=1.2). La polimerización de estireno fue llevada a cabo en masa a 120-130°C, utilizando peróxido de benzoílo (BPO) como iniciador y TEMPO como agente controlador, en una relación molar TEMPO/BPO de 1.3,1. Sin embargo, fue difícil polimerizar otros monómeros. De cualquier modo, esto determinó el comienzo de procesos de polimerización controlada eficientes.

### 2.6.1. Características de la activación reversible en NMRP

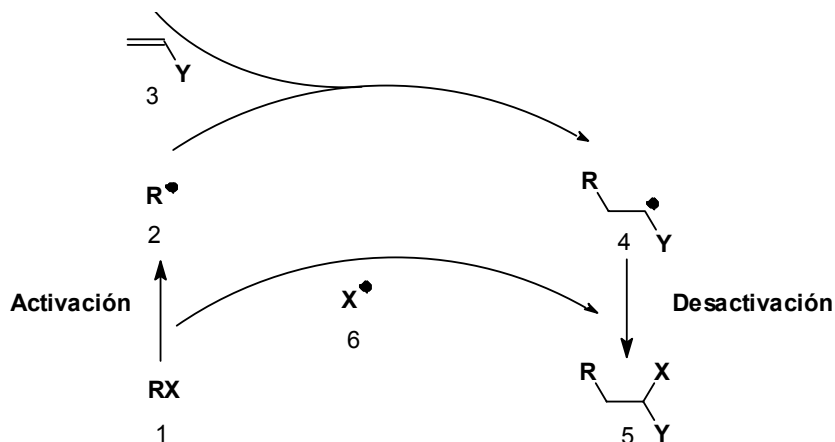
En NMRP, el paso de activación/desactivación recae en el empleo de un radical estable de nitróxido que se une reversiblemente a la cadena viva polimérica para formar una alcoxiamina polimérica (Esquema 2.7). La química de los procesos NMRP radica en la propiedad de los radicales nitróxidos para atrapar radicales centrados en carbono y en la aparente naturaleza reversible del enlace C-O de las alcoxiaminas formadas, que es térmicamente inestable, produciendo de nueva cuenta radicales nitróxidos y radicales centrados en carbono [76]. Esto lleva a un crecimiento lento pero simultáneo de las cadenas poliméricas y un número esencialmente constante de cadenas crecientes durante el transcurso de la polimerización.



**Esquema 2.7.** Desactivación reversible de un polímero vivo por su reacción con un radical nitróxido para formar una alcoxiamina polimérica.

## 2.6.2. Efecto del radical persistente

En el esquema 2.8 se presentan las reacciones centrales en una polimerización mediada por nitróxidos. Una vez que la alcoxiamina está presente en el medio de reacción donde se lleva a cabo la polimerización, ésta se descompondrá para dar un radical activo 2 y un radical estable de nitróxido 6. El radical 2 se adicionará al doble enlace presente en 3, formándose el nuevo radical 4, el cual será desactivado por 6 para formar 5, de estructura similar a 1, que en turno realizará el mismo paso anterior. Las especies durmientes representan las especies que predominan en este mecanismo de reacción. Así, se reduce la importancia de reacciones de acoplamiento entre 2-2, 2-4 o 4-4 y los radicales formados reaccionan casi exclusivamente con 6. La explicación para esta preferencia de los radicales no se basa en la diferencia en las constantes cinéticas entre las reacciones de acoplamiento y las de desactivación, sino en la diferencia entre la rapidez de dichas reacciones. La reacción de acoplamiento entre radicales activos es de segundo orden respecto a éstos, cuya concentración es del orden de  $10^{-8}$  M, mientras que la reacción de desactivación involucra la colisión entre uno de estos radicales y el radical estable, cuya concentración es de hasta cerca de  $10^{-3}$  M. Con cada paso de terminación, un radical estable persistente se acumula. La cantidad de radical persistente presente es igual a la cantidad de producto de la reacción de acoplamiento entre radicales activos poliméricos, y puede llegar a ser tan baja como 1% <sup>[50]</sup>. Fisher <sup>[46,47]</sup> ha presentado un análisis completo para este concepto conocido como “efecto del radical persistente”.



**Esquema 2.8.** Representación de un paso de activación-propagación-desactivación presentes en el mecanismo de un proceso NMRP <sup>[50]</sup>.

### 2.6.3. Especies mediadoras en NMRP

El nitróxido más ampliamente empleado ha sido el radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-oxilo <sup>[50]</sup>, comúnmente referido como TEMPO (estructura 1 en figura 2.1). Algunos otros nitróxidos comunes son el DBN, el DEPN o el TIPNO (3, 4 y 11 respectivamente en la figura 2.1). Muchos de los nuevos nitróxidos han mostrado ser mucho mejores que el radical TEMPO, obteniéndose distribuciones de pesos moleculares más estrechas, mejorando la rapidez de polimerización y ampliando el intervalo de aplicabilidad a otros monómeros <sup>[56]</sup>.

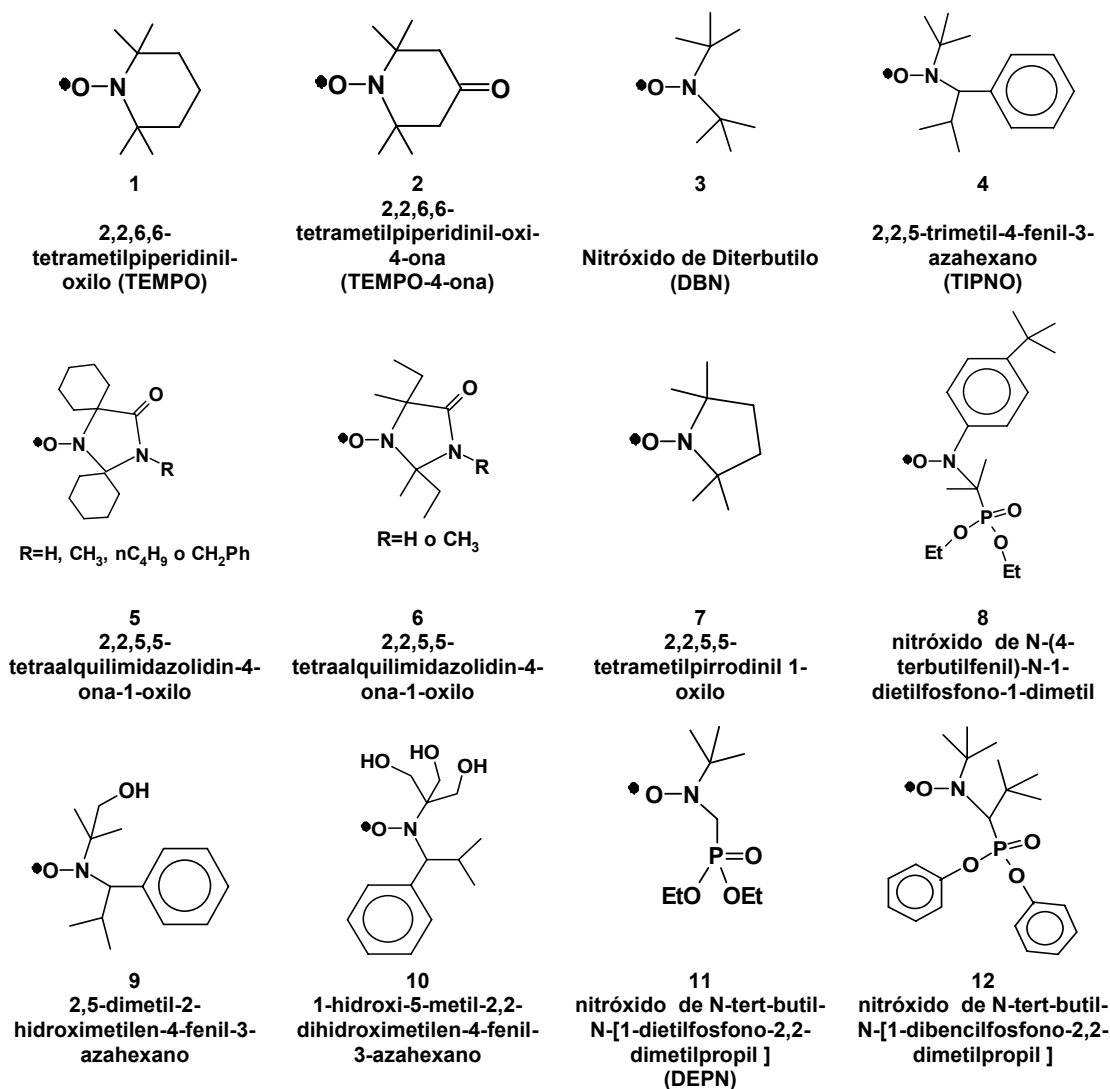
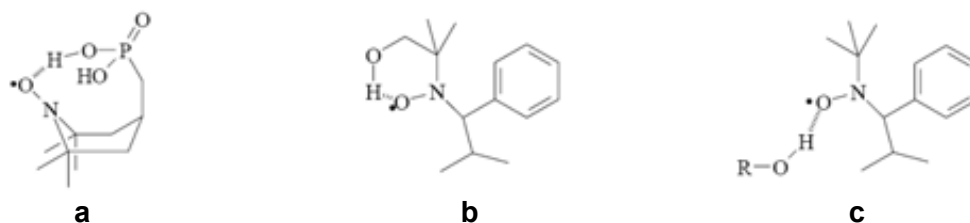


Figura 2.1. Estructura de algunos radicales nitróxido estables disponibles para NMRP.

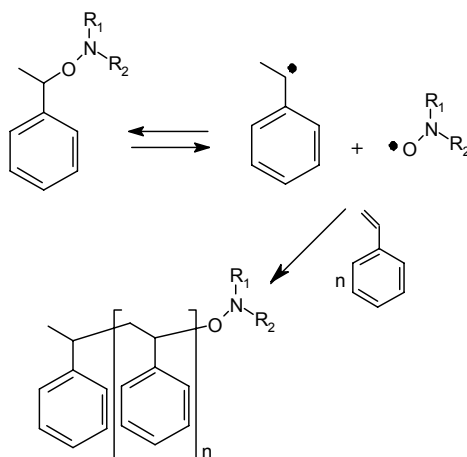


Las polidispersidades alcanzadas empleando TEMPO se encuentran dentro del intervalo de 1.2-1.4. Se han obtenido valores de polidispersidad tan bajos como 1.1 en la polimerización de estireno a 130°C utilizando imidazolidona como nitróxido controlador <sup>[57]</sup>. La polimerización de monómeros distintos al estireno ha sido posible empleando 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexano (TIPNO) o N-tert-butil-1-dietilfosfona-2,2-dimetilpropil (DEPN) <sup>[58]</sup>. Recientemente se ha reportado una rapidez de polimerización más alta y polidispersidades de 1.07-1.11 al emplear el nitróxido acíclico β-fosfonilado (compuestos 11 y 12, figura 2.1) como mediador <sup>[56]</sup>. El valor de la constante de equilibrio para la activación/desactivación de la alcoxiamina formada con estos nitróxidos es de 3 órdenes de magnitud superior a la de TEMPO. El aumento en la rapidez de polimerización empleando este nitróxido se ha explicado en términos de la formación de una estructura intermedia debida a la coordinación entre el oxígeno y el hidrógeno presente en los grupos laterales (figura 2.2a) <sup>[59]</sup>. Este tipo de interacción intramolecular modifica la reactividad de otros nitróxidos (figura 2.2 b) y puede presentarse también a nivel intermolecular (figura 2.2 c). Otros factores que influyen en la reactividad de los nitróxidos son la existencia de coordinación entre el oxígeno y los grupos laterales presentes en la estructura del controlador, la polaridad y factores estéricos <sup>[60]</sup>.



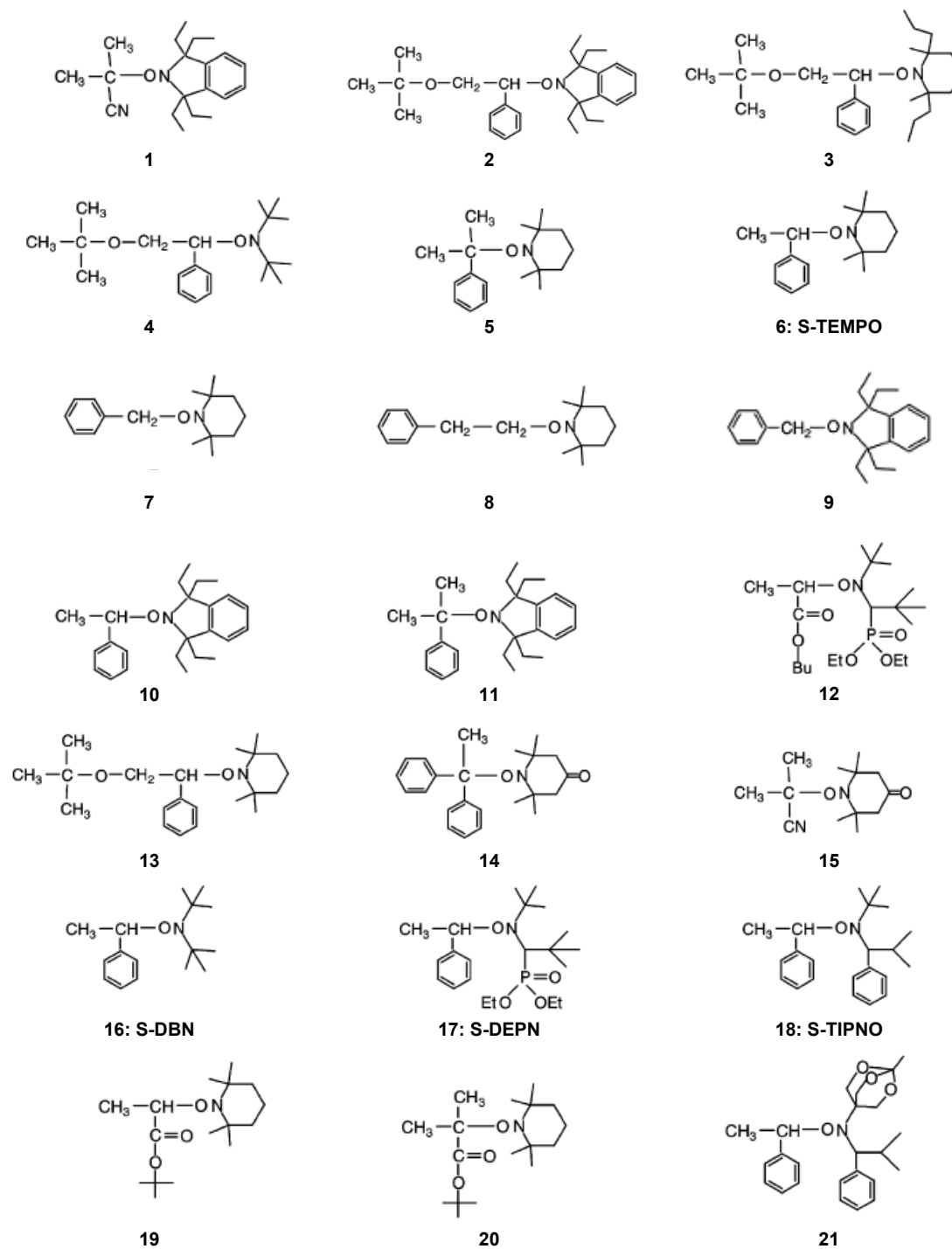
**Figura 2.2.** Enlace de hidrógeno intramolecular (a y b) e intermolecular (c) en algunos nitróxidos empleados en NMRP.

La presencia de las alcoxiaminas como especies durmientes se puede lograr de tres formas diferentes. La primera forma consiste en añadir precisamente la alcoxiamina desde el comienzo de la reacción, la cual se hace descomponer térmicamente en un radical nitróxido y un contra-radical, que será capaz de atacar la doble ligadura vinílica del monómero. Por tanto, la alcoxiamina actuará como controlador e iniciador (Esquema 2.9).

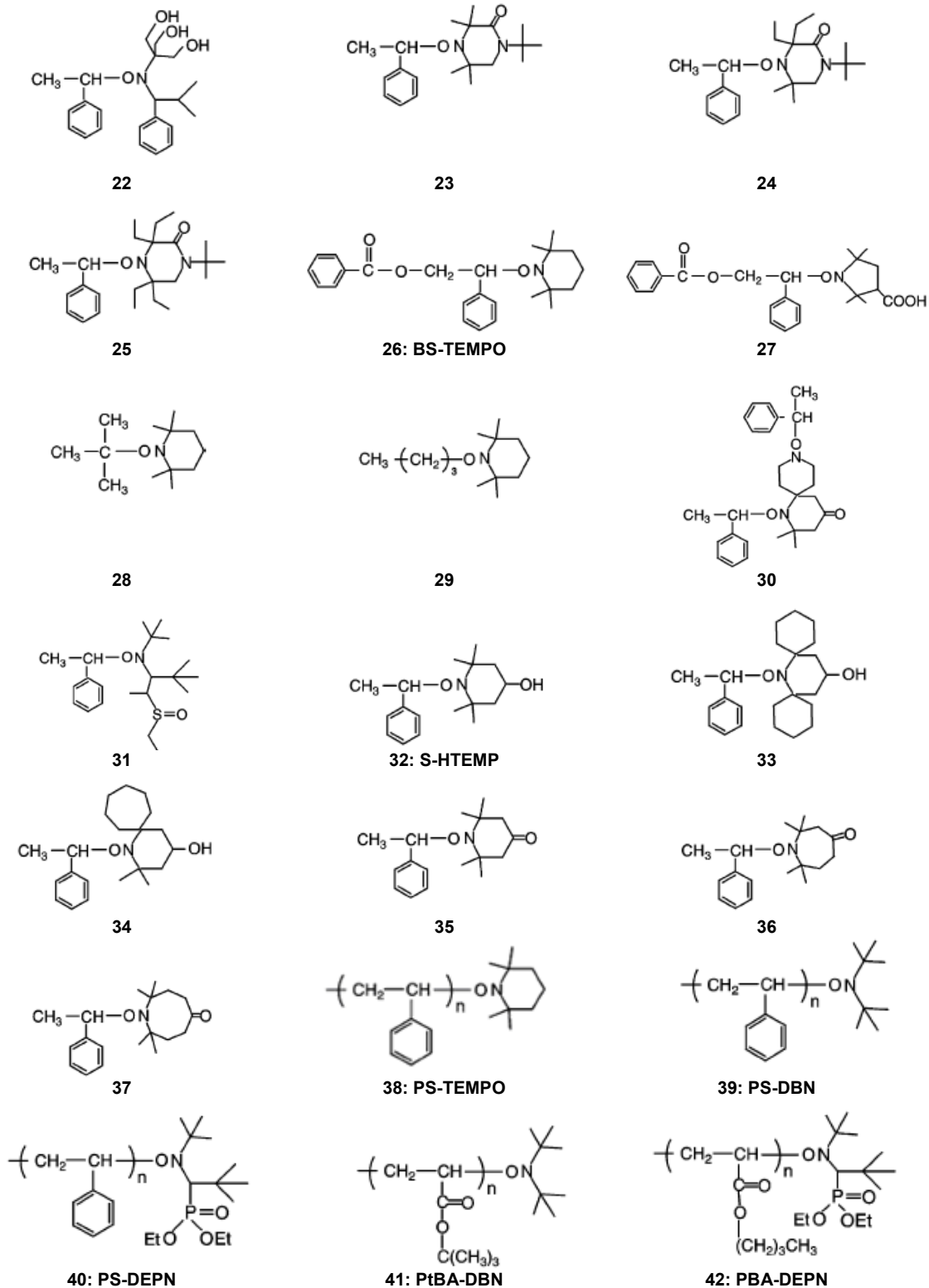


**Esquema 2.9.** En un NMRP unimolecular, la alcoxiamina funciona como controlador e iniciador a la vez.

Esta clase de polimerización controlada por nitroxidos es catalogada como un proceso de iniciación unimolecular. Las alcoxiaminas más comúnmente empleadas son el S-TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-(1-feniletoksi)-piperidina), el BS-TEMPO y el aducto PS-TEMPO (estructuras 6, 26 y 38, respectivamente, figura 2.3).



**Figura 2.3.** Estructura de algunas alcoxiaminas de bajo peso molecular (1-37) y aductos poliméricos (38-42), empleados en la polimerización radicalica mediada por nitroxidos.



**Figura 2.3.** Estructura de algunas alcoxiaminas de bajo peso molecular (1-37) y aductos poliméricos (38-42), empleados en la polimerización radicalica mediada por nitroxidos (continuación).

---

En la segunda forma, las alcoxiaminas se forman *in situ*, empleando un iniciador convencional para polimerización por radicales libres (peróxidos o diazocompuestos) conjuntamente con un radical nitróxido estable. En este caso, es importante utilizar una concentración de nitróxido que exceda la de los radicales formados por la descomposición del iniciador. En la tercera forma, las alcoxiaminas se obtienen también *in situ*, añadiendo un radical nitróxido estable pero esta vez empleando únicamente la iniciación térmica del estireno en lugar de un iniciador para la formación de las cadenas poliméricas. Estas dos últimas formas representan un proceso de iniciación bimolecular.

#### **2.6.4. Monómeros polimerizables en NMRP**

La principal desventaja del proceso de polimerización por radicales libres mediado por nitróxidos es el número reducido de monómeros sobre los cuales aplica, mostrando su mejor funcionamiento con monómeros estirénicos, donde se han empleado principalmente nitróxidos de estructura piperidina (nitróxidos tipo TEMPO) como agentes controladores. Los metacrilatos no pueden ser homopolimerizados por NMRP empleando TEMPO, debido a la presencia de reacciones de desproporción, donde la abstracción de hidrógeno del grupo  $\alpha$ -metilo lleva a la formación de un alqueno y una cadena de polímero muerto. El metacrilato de metilo ha sido polimerizado de forma controlada empleando una concentración baja de estireno (4.4%) y DEPN como mediador <sup>[61]</sup>. Con la aparición de nuevos tipos de nitróxidos ha sido posible polimerizar acrilatos, acrilamidas, 1-3 dienos y acrilonitrilo <sup>[58]</sup>.

#### **2.6.5. Aplicación de los procesos de polimerización mediados por nitróxidos**

El auge en el desarrollo de los procesos de polimerización controlada/"viviente", como es el caso de NMRP, se ha debido en parte al creciente interés en materiales funcionalizados y bien definidos, como copolímeros en bloque, injertados, en estrella, en peine, entrecruzados y funcionalizados, con aplicaciones potenciales en la fabricación de recubrimientos, adhesivos, surfactantes, dispersantes, lubricantes, geles, aditivos, elastómeros termoplásticos, así como en el área electrónica o biomédica <sup>[62]</sup>. El éxito en la aplicación de procesos NMRP incluso ha conducido a su aplicación industrial para la fabricación de agentes dispersantes <sup>[63-65]</sup>.

Como un ejemplo de las implicaciones de la polimerización radicalica mediada por nitróxidos en la síntesis de materiales de estructura definida, Murthy et al <sup>[66]</sup> presentaron la síntesis de materiales complejos nanoestructurados empleando NMRP, Bothe y Schmidt-Naake <sup>[67]</sup> obtuvieron un copolímero en tribloque de poli(estireno-bloque-n-acrilato de butilo-bloque-estireno) utilizando NMRP, usando iniciadores "biradicales" de bis-TEMPO y bis-TIPNO. Más aún, se han investigado sistemas NMRP llevados a cabo de forma conjunta con otros mecanismos. Miura et al <sup>[68]</sup> reportaron la síntesis de copolímeros tipo estrella de 3 y 5 brazos, empleando iniciadores tri y pentafuncionales, a través de una combinación de polimerización por apertura de anillo de  $\epsilon$ -caprolactama y NMRP de estireno. Por su parte, Korn y Gagné <sup>[69]</sup> documentaron la polimerización de estireno empleando NMRP conjuntamente con ATRP.

---

## 2.7. Redes poliméricas.

Los materiales entrecruzados resultan de la formación de enlaces entre las cadenas moleculares para formar una red tridimensional de moléculas interconectadas. Los polímeros entrecruzados son materiales con múltiples aplicaciones, empleados como materiales de construcción, en pinturas y recubrimientos <sup>[70]</sup>, resinas de intercambio iónico, cristales poliméricos de alta resistencia al impacto y estabilidad térmica, sensores, adsorbentes, partes electrónicas, materiales inteligentes, lentes de contacto, mecanismos de comunicación óptica <sup>[71, 72]</sup>, litografía <sup>[71]</sup>, materiales de restauración dental <sup>[73, 74, 75]</sup>, en fármacos de liberación controlada <sup>[76-78]</sup>, órganos artificiales <sup>[79]</sup>, etcétera. Durante la síntesis de materiales poliméricos entrecruzados, es característico que en algún punto de la reacción se obtenga una fracción polimérica insoluble, también conocida como gel. El gel es insoluble en todos los disolventes a temperaturas elevadas, bajo condiciones en las cuales no ocurre degradación del polímero. El gel corresponde a la formación de una red infinita en la cual las moléculas se han entrecruzado unas con otras para formar moléculas macroscópicas <sup>[34]</sup>. El gel es, de hecho, considerado como una molécula <sup>[80]</sup>. La porción del polímero que permanece soluble en los disolventes se conoce como fracción sol. A medida que la polimerización procede más allá del punto de gelación, la cantidad de gel se incrementa, dado que las cadenas de polímero de la fracción sol se entrecruzan con el gel. Durante el proceso de gelación, ocurre un dramático cambio físico en la mezcla de reacción, formándose un polímero de viscosidad infinita <sup>[34]</sup>.

### 2.7.1. Generalidades sobre la formación de redes poliméricas por copolimerización convencional de monómeros vinílicos y divinílicos.

La copolimerización por radicales libres de monómeros vinílicos con una pequeña cantidad de monómeros divinílicos ofrece una de las rutas más simples para la síntesis de redes poliméricas y geles <sup>[5]</sup>. En estos sistemas, el entrecruzamiento se forma cuando se adiciona un radical polimérico a alguno de los dobles enlaces colgantes que permanecen sin reaccionar, los cuales están presentes gracias a los monómeros divinílicos que se han incorporado a la cadena. Por lo tanto, el monómero divinílico sirve como co-monómero en la reacción de copolimerización, a la vez de actuar como agente entrecruzante. La reacción de entrecruzamiento puede ser intermolecular, si el radical polimérico y el doble enlace colgante que participan en la reacción pertenecen a cadenas distintas, o intramolecular, si ambos forman parte de la misma cadena, llevando a un ciclación. Mrkvicková et al. <sup>[81]</sup> estudiaron la copolimerización del metacrilato de metilo con dimetacrilatos y observaron que la mayoría de los grupos colgantes son consumidos por reacciones intramoleculares. Haward et al. <sup>[82, 83]</sup> mostraron que incluso en el límite de conversión cero, cerca del diez por ciento de los dobles enlaces colgantes presentes en la cadena habían reaccionado formando ciclos. Por lo tanto, las redes obtenidas por polimerización radicalica convencional son de estructura poco homogénea, es decir, la distribución espacial de los puntos de entrecruzamiento a lo largo del material es bastante irregular.

---

### **2.7.2. Obtención de redes poliméricas por copolimerización de monómeros vinílicos/divinílicos en presencia de controladores ATRP, RAFT e INIFERTER.**

Las investigaciones acerca de los procesos de polimerización controlada han abarcado la obtención de redes poliméricas mediante estas técnicas, y han llevado a sugerir su uso para la síntesis de redes más homogéneas. Entre estas investigaciones podemos citar a Kannurpatti et al. <sup>[6]</sup>, quienes sintetizaron redes poliméricas mediante la homo y copolimerización y de dimetacrilatos, empleando técnicas iniferter, y observaron que el efecto de autoaceleración se ve dramáticamente reducido o ausente en algunos casos. También sugirieron que para estos sistemas, a medida que la densidad de entrecruzamiento se incrementa, se obtienen redes más heterogéneas <sup>[7, 8]</sup>. Por su parte, Azgarzadeh et al <sup>[9]</sup> emplearon un precursor difuncional para ATRP y mediante reacciones del precursor y el agente de entrecruzamiento obtuvo una red polimérica. Ward y Pepas <sup>[10]</sup>, utilizando la teoría de percolación, modelaron el proceso iniferter para determinar el efecto de la cinética sobre la estructura del polímero. Jiang et al. <sup>[11]</sup> estudiaron la copolimerización del metacrilato de 2-(N,N-dimetilamino)-etilo y dimetacrilato de etilén glicol mediante ATRP y compararon la red polimérica obtenida contra los geles formados mediante polimerización radicalica convencional, concluyendo que mediante el caso controlado se obtienen redes más homogéneas. Yu et al. <sup>[12]</sup> obtuvieron un gel de poli(metacrilato de etilén glicol) empleando ATRP, y observaron una lenta rapidez de reacción en comparación con la copolimerización convencional para este sistema. Reportaron además una importante pérdida del comportamiento viviente del sistema a altas conversiones, atribuyéndolo a la movilidad restringida de complejo ligando-catalizador debido a efectos difusionales, ocasionando un aumento en la concentración de Cu(II) y radicales poliméricos, incrementándose la terminación bimolecular. Crescenzi et al. <sup>[13]</sup> reportaron la síntesis de hidrogeles empleando agentes RAFT, indicando que no se observaba la presencia de microgeles, obteniéndose por tanto una red más homogénea, en comparación con las redes obtenidas por polimerización convencional. Señalaron además que a la misma conversión, el gel obtenido empleando agentes RAFT siempre se hinchaba más que el obtenido mediante el caso convencional, sugiriendo la posible aplicación de los primeros como materiales superabsorbentes. Barner et al. <sup>[14]</sup> injertaron poliestireno en poli(divinilbenceno) empleando un agente RAFT. Wang et al. <sup>[15]</sup> investigaron la copolimerización de metacrilato de metilo y dimetacrilato de etilén glicol, empleando ATRP, y observaron una autoaceleración en la rapidez de polimerización a altas conversiones, debido a una desactivación del radical controlada por difusión. El efecto de autoaceleración se presentaba a conversiones más bajas si se incrementaba la fracción del monómero divinílico. Mientras a bajas fracciones de dimetacrilato de etilén glicol no se presentó gelación, a altas fracciones de dicho monómero si se observó la formación de gel. Los datos obtenidos durante el periodo posgel concordaban con la teoría de Flory, lo que sugiere una muy reducida ciclación y por tanto una red homogénea con estructura controlada. Norisuye et al. <sup>[16]</sup> compararon la copolimerización convencional de estireno y divinilbenceno contra la copolimerización controlada por agentes RAFT, llegando a la conclusión que mediante el caso controlado se obtienen redes poliméricas más homogéneas.

---

### 2.7.3. Obtención de redes poliméricas a través de la polimerización radicalica mediada por nitroxidos.

Entre los estudios de redes poliméricas obtenidas mediante la polimerización radicalica, empleando nitroxidos como agentes controladores, podemos citar a Abrol et al. <sup>[17,18]</sup>, quienes presentaron el primer reporte de la síntesis de un microgel de ter-butil estireno y 1,4-divinilbenceno empleando NMRP. Ide y Fukuda <sup>[19,20]</sup> publicaron datos sobre la copolimerización de estireno con pequeñas cantidades de 4,4'-divinilbifenilo a 125°C, en presencia de un aducto oligomérico de poliestirilo con 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxilo (PS-TEMPO), y en base a sus resultados concluyeron que este sistema llevaba a un gel altamente homogéneo, reduciéndose la ciclación. El grupo de Fréchet <sup>[21,22]</sup> sintetizó poli(estireno-co-divinilbenceno) a partir de una copolimerización en solución, haciendo uso de varios agentes nitroxidos. Zetterlund et al. <sup>[23,24]</sup> efectuaron la copolimerización radicalica de estireno y divinilbenceno empleando NMRP en miniemulsión, utilizando un aducto PS-TEMPO como controlador. Ellos midieron la densidad de entrecruzamiento basados en el contenido de grupos vinílicos colgantes, determinados por <sup>1</sup>H-NMR, y compararon los datos obtenidos en masa y miniemulsión, concluyendo que el gel obtenido bajo miniemulsión presentaba una densidad de entrecruzamiento menor y una rapidez de polimerización mayor respecto a la efectuada en masa. Hirano et al. <sup>[25]</sup> estudiaron la polimerización de divinilbenceno en presencia de nitrobenceno como retardador, utilizando un exceso de dimetil-2,2-azobisisobutirato (MAIB) para promover la formación de estructuras hiper-ramificadas y determinaron que el grupo nitro del nitrobenceno puede actuar como un controlador de forma similar a los nitroxidos empleados en NMRP. Tuinman et al. <sup>[26]</sup> presentaron un estudio experimental de la copolimerización de estireno y divinilbenceno mediada por TEMPO a 120°C, empleando BPO como iniciador. Reportaron que no se observó un efecto de autoaceleración apreciable, y que se retardaba la aparición del punto de gelación, en comparación con una copolimerización convencional a la misma temperatura.

---

# Capítulo 3

## Desarrollo del modelo cinético



### 3.1. Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción para la copolimerización con entrecruzamiento por radicales libres mediada por nitroxidos empleado en este trabajo es una combinación del mecanismo propuesto por Vivaldo-Lima et al. [84] para la copolimerización por radicales libres convencional y el mecanismo de polimerización mediada por nitroxidos planteado por Bonilla et al [85]. El mecanismo de reacción empleado se presenta en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1. Mecanismo de reacción para la copolimerización por radicales libres con entrecruzamiento mediada por nitroxidos**

<b>Iniciación química</b>	$I \rightarrow 2 R_{in}^{\bullet}$	$k_d$
<b>Desactivación de la alcoxiamina (iniciación unimolecular)</b>	$NO_E \xrightarrow{\leftarrow} R_{in}^{\bullet} + \bullet ON_X$	$k_{a2}/k_{d2}$
<b>Dimerización</b>	$M_1 + M_1 \rightarrow D$	$k_{dim11}$
	$M_1 + M_2 \rightarrow D$	$k_{dim12}$
	$M_2 + M_1 \rightarrow D$	$k_{dim21}$
	$M_2 + M_2 \rightarrow D$	$k_{dim22}$
<b>Iniciación térmica</b>	$D + M_1 \rightarrow D^{\bullet} + R_{1,0,1}^{\bullet}$	$k_{thi1}$
	$D + M_2 \rightarrow D^{\bullet} + R_{0,1,2}^{\bullet}$	$k_{thi2}$
<b>Primera propagación</b>		
• <b>Por radicales primarios</b>	$M_1 + R_{in}^{\bullet} \rightarrow R_{1,0,1}^{\bullet}$	$k_i$
	$M_2 + R_{in}^{\bullet} \rightarrow R_{0,1,2}^{\bullet}$	$k_i$
• <b>Por radicales diméricos</b>	$M_1 + D^{\bullet} \rightarrow R_{1,0,1}^{\bullet}$	$k_i$
	$M_2 + D^{\bullet} \rightarrow R_{0,1,2}^{\bullet}$	$k_i$
• <b>Por radicales de agente de transferencia</b>	$M_1 + T^{\bullet} \rightarrow R_{1,0,1}^{\bullet}$	$k_i$
	$M_2 + T^{\bullet} \rightarrow R_{0,1,2}^{\bullet}$	$k_i$
<b>Propagación</b>	$R_{m,n,1}^{\bullet} + M_1 \rightarrow R_{m+1,n,1}^{\bullet}$	$k'_{11}$
	$R_{m,n,1}^{\bullet} + M_2 \rightarrow R_{m,n+1,2}^{\bullet}$	$k'_{12}$
	$R_{m,n,2}^{\bullet} + M_1 \rightarrow R_{m+1,n,1}^{\bullet}$	$k'_{21}$
	$R_{m,n,2}^{\bullet} + M_2 \rightarrow R_{m,n+1,2}^{\bullet}$	$k'_{22}$
	$R_{m,n,3}^{\bullet} + M_1 \rightarrow R_{m+1,n,1}^{\bullet}$	$k'_{31}$
	$R_{m,n,3}^{\bullet} + M_2 \rightarrow R_{m,n+1,2}^{\bullet}$	$k'_{32}$
	$R_{m,n,1}^{\bullet} + Z \rightarrow P_{m,n}$	$k'_{z1}$
<b>Inhibición</b>	$R_{m,n,2}^{\bullet} + Z \rightarrow P_{m,n}$	$k'_{z2}$
	$R_{m,n,3}^{\bullet} + Z \rightarrow P_{m,n}$	$k'_{z3}$
	<b>Desactivación reversible del radical polimérico</b>	
	$R_{m,n,1}^{\bullet} + \bullet ON_X \xrightarrow{\leftarrow} R_{m,n,1} ON_X$	$k'_{d11}/k'_{a11}$
	$R_{m,n,2}^{\bullet} + \bullet ON_X \xrightarrow{\leftarrow} R_{m,n,2} ON_X$	$k'_{d12}/k'_{a12}$
	$R_{m,n,3}^{\bullet} + \bullet ON_X \xrightarrow{\leftarrow} R_{m,n,3} ON_X$	$k'_{d13}/k'_{a13}$

**Tabla 3.1. (continuación)**

<b>Entrecruzamiento</b>		
• De polímero vivo a muerto	$R_{m,n,1}^{\bullet} + P_{r,s}^* \rightarrow R_{m+r,n+s,3}^{\bullet}$	$k_{p13}^*$
	$R_{m,n,2}^{\bullet} + P_{r,s}^* \rightarrow R_{m+r,n+s,3}^{\bullet}$	$k_{p23}^*$
	$R_{m,n,3}^{\bullet} + P_{r,s}^* \rightarrow R_{m+r,n+s,3}^{\bullet}$	$k_{p33}^*$
• De polímero vivo a durmiente	$R_{m,n,1}^{\bullet} + R_{r,s,i}^* ON_X \rightarrow R_{m+r,n+s,3}^{\bullet}$	$k_{p13}^*$
	$R_{m,n,2}^{\bullet} + R_{r,s,i}^* ON_X \rightarrow R_{m+r,n+s,3}^{\bullet}$	$k_{p23}^*$
	$R_{m,n,3}^{\bullet} + R_{r,s,i}^* ON_X \rightarrow R_{m+r,n+s,3}^{\bullet}$	$k_{p33}^*$
<b>Desactivación reversible de radicales pequeños</b>		
• De radicales diméricos	$D^{\bullet} + \cdot ON_X \xrightleftharpoons{\leftarrow} DON_X$	$k_{d3}/k_{a3}$
• De radicales de molécula pequeña	$T^{\bullet} + \cdot ONX \xrightleftharpoons{\leftarrow} TON_X$	$k_{d3}/k_{a3}$
<b>Transferencia</b>		
• Al iniciador	$R_{m,n,1}^{\bullet} + I \rightarrow P_{m,n} + R_{in}^{\bullet}$	$k'_{fin1}$
	$R_{m,n,2}^{\bullet} + I \rightarrow P_{m,n} + R_{in}^{\bullet}$	$k'_{fin2}$
	$R_{m,n,3}^{\bullet} + I \rightarrow P_{m,n} + R_{in}^{\bullet}$	$k'_{fin3}$
• Al monómero	$R_{m,n,1}^{\bullet} + M_1 \rightarrow P_{m,n} + R_{1,0,1}^{\bullet}$	$k'_{fm11}$
	$R_{m,n,1}^{\bullet} + M_2 \rightarrow P_{m,n} + R_{1,0,2}^{\bullet}$	$k'_{fm12}$
	$R_{m,n,2}^{\bullet} + M_1 \rightarrow P_{m,n} + R_{1,0,1}^{\bullet}$	$k'_{fm21}$
	$R_{m,n,2}^{\bullet} + M_2 \rightarrow P_{m,n} + R_{1,0,2}^{\bullet}$	$k'_{fm22}$
	$R_{m,n,3}^{\bullet} + M_1 \rightarrow P_{m,n} + R_{1,0,1}^{\bullet}$	$k'_{fm31}$
	$R_{m,n,3}^{\bullet} + M_2 \rightarrow P_{m,n} + R_{1,0,2}^{\bullet}$	$k'_{fm32}$
• Al dímero	$R_{m,n,1}^{\bullet} + D \rightarrow P_{m,n} + D^{\bullet}$	$k'_{id1}$
	$R_{m,n,2}^{\bullet} + D \rightarrow P_{m,n} + D^{\bullet}$	$k'_{id2}$
	$R_{m,n,3}^{\bullet} + D \rightarrow P_{m,n} + D^{\bullet}$	$k'_{id3}$
• Al polímero	$R_{m,n,1}^{\bullet} + P_{r,s} \rightarrow P_{m,n} + R_{r,s,1}^{\bullet}$	$k'_{fp11}$
	$R_{m,n,1}^{\bullet} + P_{r,s} \rightarrow P_{m,n} + R_{r,s,2}^{\bullet}$	$k'_{fp12}$
	$R_{m,n,2}^{\bullet} + P_{r,s} \rightarrow P_{m,n} + R_{r,s,1}^{\bullet}$	$k'_{fp21}$
	$R_{m,n,2}^{\bullet} + P_{r,s} \rightarrow P_{m,n} + R_{r,s,2}^{\bullet}$	$k'_{fp22}$
	$R_{m,n,3}^{\bullet} + P_{r,s} \rightarrow P_{m,n} + R_{r,s,1}^{\bullet}$	$k'_{fp31}$
	$R_{m,n,3}^{\bullet} + P_{r,s} \rightarrow P_{m,n} + R_{r,s,2}^{\bullet}$	$k'_{fp32}$
• A molécula pequeña	$R_{m,n,1}^{\bullet} + T \rightarrow P_{m,n} + T^{\bullet}$	$k'_{ft1}$
	$R_{m,n,2}^{\bullet} + T \rightarrow P_{m,n} + T^{\bullet}$	$k'_{ft2}$
	$R_{m,n,3}^{\bullet} + T \rightarrow P_{m,n} + T^{\bullet}$	$k'_{ft3}$

**Tabla 3.1. (continuación)**

<b>Terminación</b>		
• <b>Por desproporción</b>	$R_{m,n,1}^{\bullet} + R_{r,s,1}^{\bullet} \rightarrow P_{m,n} + P_{r,s}$	$k'_{td11}$
	$R_{m,n,1}^{\bullet} + R_{r,s,2}^{\bullet} \rightarrow P_{m,n} + P_{r,s}$	$k'_{td12}$
	$R_{m,n,1}^{\bullet} + R_{r,s,3}^{\bullet} \rightarrow P_{m,n} + P_{r,s}$	$k'_{td13}$
	$R_{m,n,2}^{\bullet} + R_{r,s,2}^{\bullet} \rightarrow P_{m,n} + P_{r,s}$	$k'_{td22}$
	$R_{m,n,2}^{\bullet} + R_{r,s,3}^{\bullet} \rightarrow P_{m,n} + P_{r,s}$	$k'_{td23}$
	$R_{m,n,3}^{\bullet} + R_{r,s,3}^{\bullet} \rightarrow P_{m,n} + P_{r,s}$	$k'_{td33}$
• <b>Por combinación</b>	$R_{m,n,1}^{\bullet} + R_{r,s,1}^{\bullet} \rightarrow P_{m+r,n+s}$	$k'_{tc11}$
	$R_{m,n,1}^{\bullet} + R_{r,s,2}^{\bullet} \rightarrow P_{m+r,n+s}$	$k'_{tc12}$
	$R_{m,n,1}^{\bullet} + R_{r,s,3}^{\bullet} \rightarrow P_{m+r,n+s}$	$k'_{tc13}$
	$R_{m,n,2}^{\bullet} + R_{r,s,2}^{\bullet} \rightarrow P_{m+r,n+s}$	$k'_{tc22}$
	$R_{m,n,2}^{\bullet} + R_{r,s,3}^{\bullet} \rightarrow P_{m+r,n+s}$	$k'_{tc23}$
	$R_{m,n,3}^{\bullet} + R_{r,s,3}^{\bullet} \rightarrow P_{m+r,n+s}$	$k'_{tc33}$
<b>Descomposición de la alcoxiamina</b>		
• <b>Alcoxiamina iniciadora</b>	$NO_E \rightarrow M_1 + HON_X$	$k_{decomp}$
• <b>Polimérica</b>	$R_{m,n,1}ON_X \rightarrow P_{m,n} + HON_X$	$k_{decomp}$
	$R_{m,n,2}ON_X \rightarrow P_{m,n} + HON_X$	$k_{decomp}$
	$R_{m,n,3}ON_X \rightarrow P_{m,n} + HON_X$	$k_{decomp}$
<b>Abstracción de hidrógeno del dímero por el nitróxido</b>	$D + \bullet ON_X \rightarrow D^{\bullet} + HON_X$	$k_{h3}$
<b>Consumo de TEMPO y BPO</b>	$I + \bullet ON_X \rightarrow R_{in}^{\bullet} + B + N$	$k_{pr}$
<b>Adición de TEMPO al monómero</b>	$M_1 + \bullet ON_X \rightarrow R^{\bullet}_{1,0,1}$	$k_{iNO}$
	$M_2 + \bullet ON_X \rightarrow R^{\bullet}_{0,1,2}$	$k_{iNO}$

En la tabla anterior, se emplea un apóstrofo en algunos coeficientes cinéticos. Éste se incluyó para poder diferenciar entre el valor intrínseco del coeficiente cinético y el valor de dicho coeficiente cuando se incorpore la teoría de volumen libre en la sección 3.2.1.

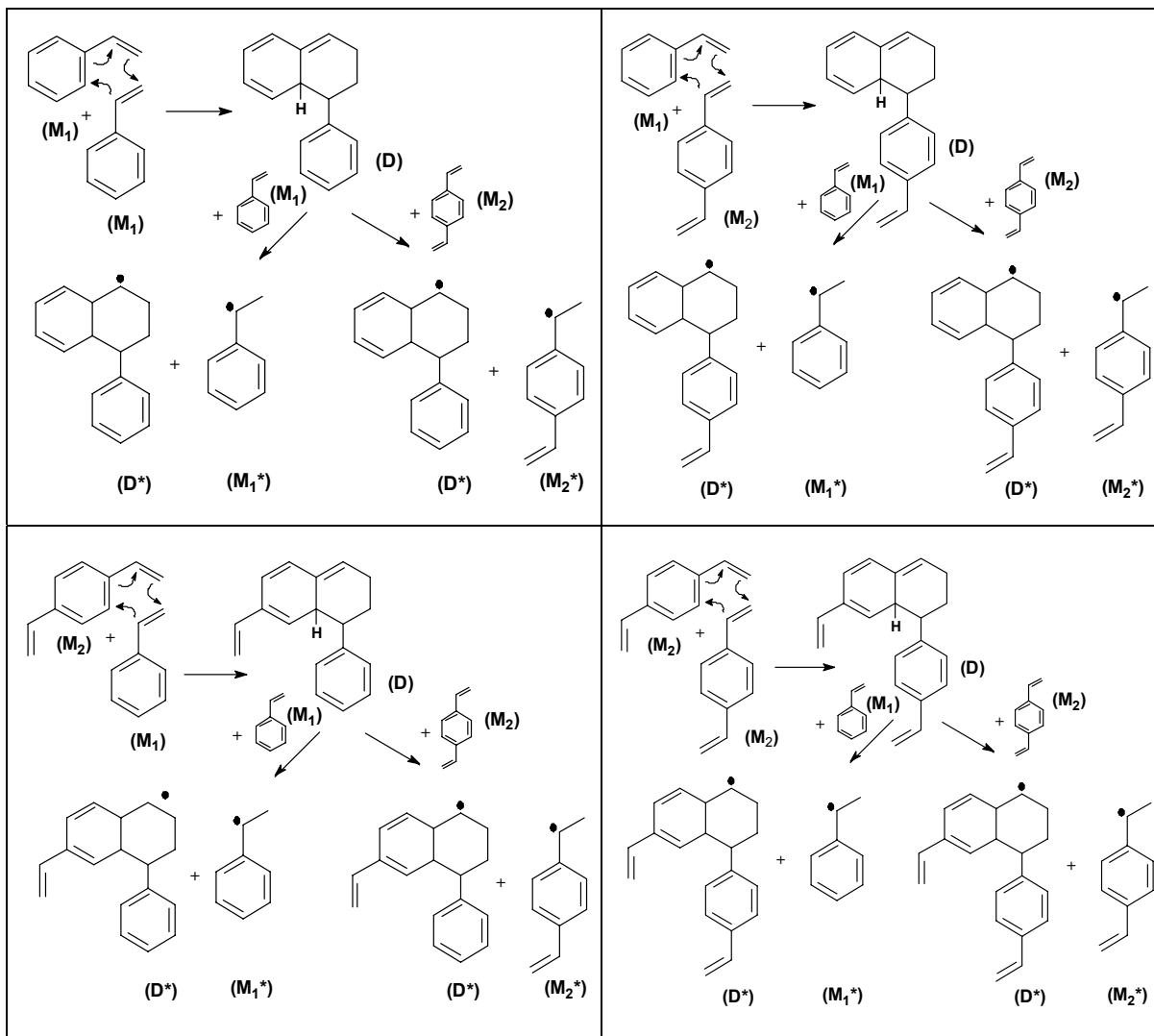
---

### 3.1.1. Reacciones básicas

Los pasos básicos que se incluyen en el mecanismo son los de iniciación química, dimerización de monómeros, iniciación térmica, propagación, desactivación reversible de la alcoxiamina (proceso de iniciación unimolecular), activación/desactivación reversible, entrecruzamiento, terminación y reacciones de transferencia de cadena al polímero y a moléculas de bajo peso molecular.

Debido a las elevadas temperaturas a las que se efectúa los procesos NMRP, la inclusión en el modelo de la reacción de dimerización de Mayo y su consiguiente iniciación térmica<sup>[86, 87]</sup> es considerada como fundamental. Hui et al.<sup>[88]</sup> presentaron una ecuación para la iniciación térmica de estireno con una dependencia de tercer orden respecto a la concentración de monómero, basándose en una suposición de estado estacionario para la concentración del dímero. La validez de esta dependencia de tercer orden para la autoiniciación de estireno ha sido cuestionada<sup>[89, 90]</sup>. Para el caso de la polimerización convencional de estireno iniciada térmicamente, el dímero alcanza el estado estacionario hasta después de cerca de 50 horas a 64°C y después de 10 horas a 90°C<sup>[91]</sup>. Sin embargo, la adición de TEMPO a sistemas similares causa un largo periodo de inducción de hasta 16 horas<sup>[92-94]</sup>. Esta alta inhibición ha sido explicada por Kothe et al.<sup>[95]</sup> en términos de las reacciones entre el dímero y TEMPO, sugiriendo que bajo estas condiciones el dímero presenta un estado estacionario, y asumiendo esto, estimaron el valor de la constante de dimerización. Saldivar-Guerra et al.<sup>[90]</sup> concluyeron que el estado estacionario para el dímero se retiene al menos durante el periodo de inducción. En el mecanismo de reacción empleado en este trabajo se considera de manera separada la formación del dímero y la iniciación térmica sin asumir estado estacionario para la concentración del dímero, tal como ha sido considerado por varios autores en otras modelaciones para NMRP<sup>[49, 85, 96, 97]</sup>. Se asume que el divinilbenceno puede experimentar dimerización de forma análoga a la que sucede con el estireno (Esquema 3.1).

Como se observa en el esquema 3.1, se considera que en presencia de estireno y divinilbenceno se pueden formar cuatro dímeros de estructura diferente mediante un mecanismo similar al propuesto por Mayo para la autoiniciación de estireno<sup>[48,49]</sup>. Por lo tanto, en el mecanismo de reacción mostrado en la tabla 3.1 se tienen cuatro reacciones para la dimerización, para distinguir el tipo de monómero que se ve involucrado en la formación del dímero. Sin embargo, por simplicidad no se hace diferencia en la estructura del dímero y todos son considerados como una sola especie. Así, en el mecanismo sólo se tienen dos tipos de reacciones de iniciación térmica.



**Esquema 3.1.** Mecanismo propuesto para las reacciones de dimerización e iniciación térmica de estireno y divinilbenceno, similar al descrito por Mayo para la autoiniciación de estireno <sup>[48,49]</sup>.

El modelo de Bonilla et al. <sup>[85]</sup> tiene la característica de poder ser aplicado en procesos NMRP con iniciación mono y bimolecular, mediante la manipulación de las condiciones iniciales y el valor de las constantes de activación-desactivación. Así, para modelar un proceso NMRP monomolecular, donde la iniciación se lleva a cabo por el radical primario  $R_{in}^{\bullet}$  producto de la activación reversible de la alcoxiamina, se necesitará alimentar al modelo del valor inicial de dicha alcoxiamina. Por otra parte, para modelar un proceso NMRP bimolecular, se debe proveer al modelo de los valores iniciales tanto del nitróxido estable como del iniciador, así como de hacer cero el valor de las constantes  $k_{a2}$  y  $k_{d2}$ . Si la iniciación es puramente térmica, el valor del iniciador se hace igual a cero.

Un paso fundamental para un proceso NMRP es la desactivación reversible de las cadenas poliméricas, en donde recae la propiedad de dar a la polimerización su característica de controlada/"viviente". Conceptualmente, los nitróxidos que se emplean en NMRP podrán desactivar todos los radicales libres centrados en carbono,

---

desactivando así no sólo los centros activos de las cadenas de polímero, sino también a radicales pequeños, como los radicales de monómero o dímero. Sin embargo, no se espera que los radicales nítróxido desactiven a los radicales de iniciador, ya que los nítróxidos no reaccionan con radicales libres centrados en oxígeno <sup>[98-100]</sup>. Por lo tanto, no se considera desactivación para los radicales de iniciadores provenientes de peróxidos, como los formados de la descomposición del BPO.

El esquema de reacción que se empleó para describir la reacción de copolimerización de los monómeros vinílicos ( $M_1$ ) y divinílicos ( $M_2$ ) está basado en el modelo último o terminal <sup>[101]</sup>, en el que la reactividad del polímero vivo frente a los diferentes monómeros está en función del tipo de monómero sobre el que está situado el radical libre y el tipo de monómero al que se adiciona. En el modelo empleado,  $R_{m,n,i}^*$  es un radical polimérico con  $m$  unidades de monómero tipo 1 ( $M_1$ ) y  $n$  unidades de monómero tipo 2 ( $M_2$ ) enlazados en la cadena y en el cual el radical libre activo está situado en el monómero tipo  $i$ ,  $P_{m,n}$  es una molécula de polímero muerto con  $m$  unidades de monómero tipo 1 y  $n$  unidades de monómero tipo 2 y  $R_{m,n,i}ON_x$  es un polímero durmiente con  $m$  unidades de monómero tipo 1,  $n$  unidades de monómero tipo 2 y que tiene desactivado su centro radical tipo  $i$ .

La reacción de entrecruzamiento es clave para modelar sistemas de polimerización en los que se ve involucrada la presencia de monómeros con doble grupo vinílico, en los cuales el ataque de las cadenas poliméricas a la doble ligadura colgante lleva a la formación de una red polimérica. Existen varios modelos desarrollados para describir el proceso de formación de un gel y pueden clasificarse básicamente en dos categorías, los que están basados en la teoría del campo medio <sup>[102-105]</sup> y los basados en la teoría de percolación <sup>[106-109]</sup>. Tobita et al. <sup>[104,105]</sup> desarrollaron un modelo cinético complejo para describir la formación de redes en una polimerización por radicales libres, que pertenece a los modelos de campo medio, y en el que se incluye el cálculo de la densidad de entrecruzamiento y considera las reacciones de ciclación. El modelo empleado en esta tesis está basado en el desarrollado por Vivaldo-Lima et al. <sup>[84]</sup>, que emplea el modelo de Tobita et al. <sup>[105]</sup> para modelar el periodo de pregelación, el cual ha mostrado ser útil para predecir adecuadamente el comportamiento de una copolimerización con entrecruzamiento efectuada en masa, solución y suspensión de estireno y divinilbenceno <sup>[84]</sup>, así como para la copolimerización en masa de metacrilato de metilo y dimetacrilato de etilén glicol <sup>[110]</sup>.

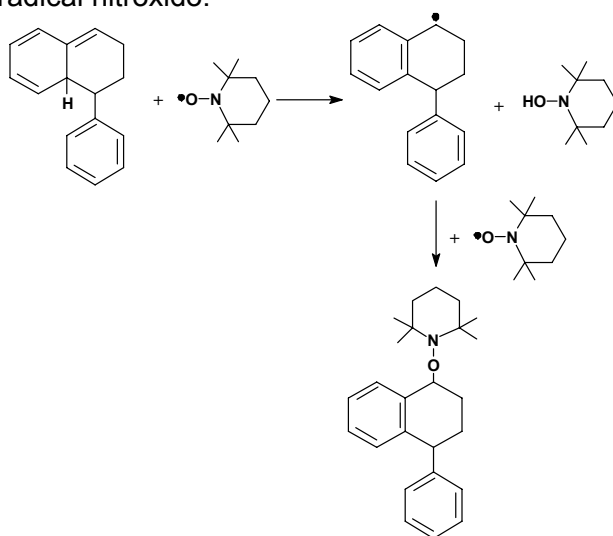
Aunque en una polimerización controlada las reacciones de transferencia y terminación se ven reducidas, éstas siempre están presentes. Por lo tanto, se incluye la transferencia de cadena hacia el iniciador, el monómero, el dímero, el polímero y hacia alguna molécula pequeña, tal como un agente de transferencia de cadena. La reacción de transferencia hacia una molécula pequeña se incluyó sólo para tener un modelo completo que pueda reproducir datos para el caso de polimerización convencional. Un agente de transferencia de cadena no es empleado en polimerización radicalica controlada/"viviante", debido a que el tamaño de las cadenas que se obtienen es en sí bajo, y su inclusión resulta innecesaria. El paso de inhibición también se incluyó en el modelo por las mismas razones. En el mecanismo, se considera terminación tanto por combinación como por desproporción.

En el mecanismo anterior se asume la existencia de cadenas poliméricas con características de monoradical y monoespecie. El carácter monoradical implica que los radicales poliméricos sólo pueden tener un centro radical activo a la vez. Zhu et al. <sup>[111]</sup>

investigaron la validez de esta suposición empleando modelación matemática y encontraron que el carácter monoradical se retiene al menos durante el periodo de pre-gelación. Bajo el carácter de mono-especie se asume que las cadenas poliméricas sólo se comportarán como un tipo de especie a la vez, es decir, que sólo tendrán características de polímero vivo, muerto o durmiente. Así, no se consideran especies que tengan un radical activo y a la vez sean durmientes. Por lo tanto, durante la reacción de entrecruzamiento de un polímero vivo hacia un polímero durmiente se considera que se produce un nuevo radical vivo.

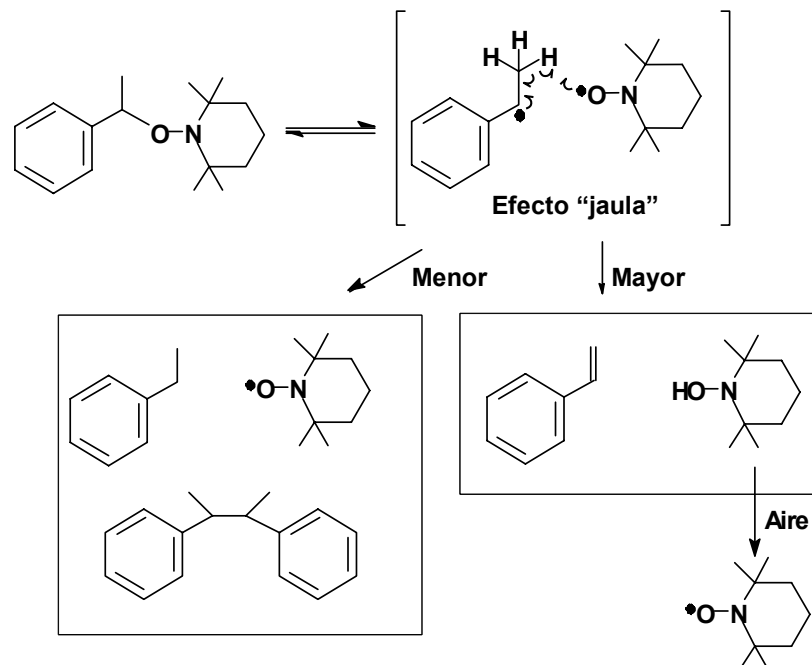
### 3.1.2. Reacciones laterales

Se ha sugerido que adicionalmente a los pasos anteriores, ocurren otras reacciones de importancia. Moad et al. <sup>[112]</sup> reportaron que los radicales nitróxidos, tales como TEMPO, a 100°C y en presencia de estireno desaparecen mucho más rápido de lo esperado. Un análisis cuantitativo de productos los llevó a sugerir el mecanismo de reacción mostrado en el esquema 3.2, que se basa en la abstracción de hidrógeno del dímero por parte del radical nitróxido.

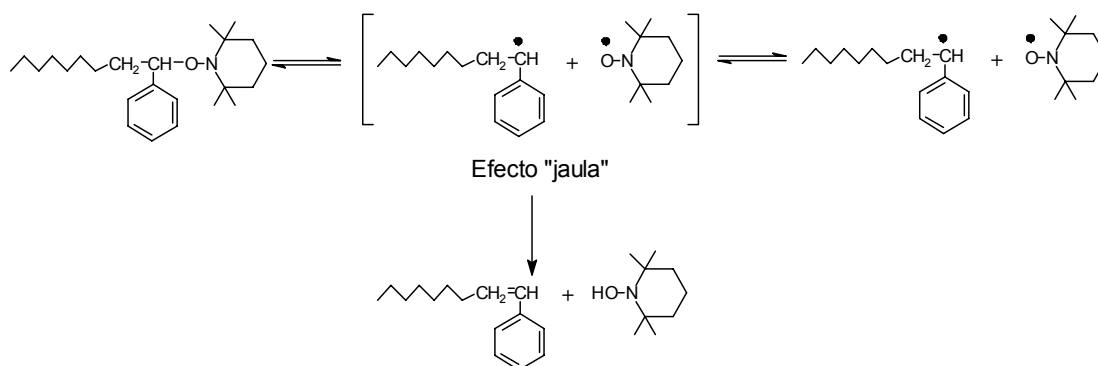


**Esquema 3.2.** Mecanismo propuesto para la reacción entre el dímero de estireno y TEMPO <sup>[112]</sup>.

Li et al. <sup>[113]</sup> concluyeron que las alcoxiaminas de bajo peso molecular, tal como el S-TEMPO, sufren una descomposición y propusieron el mecanismo mostrado en el esquema 3.3. Además sugirieron que las alcoxiaminas poliméricas experimentan una descomposición similar (esquema 3.4).



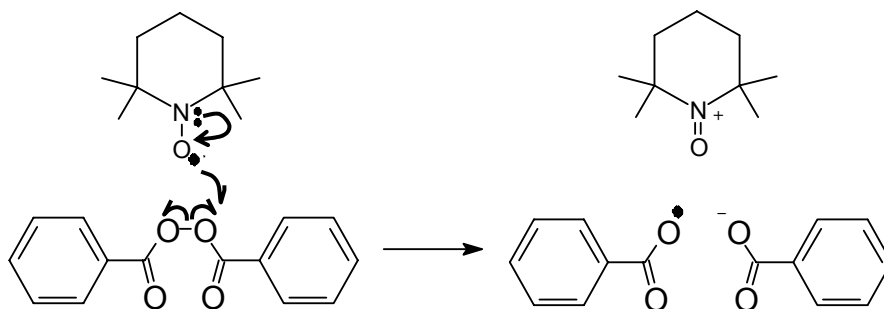
**Esquema 3.3.** Mecanismo propuesto para la descomposición de S-TEMPO <sup>[113]</sup>.



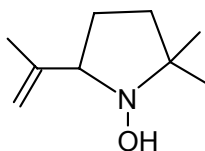
**Esquema 3.4.** Descomposición de una alcoxiamina polimérica por la abstracción de un hidrógeno  $\beta$  <sup>[45]</sup>.

En un proceso bimolecular, cuando se emplea BPO como iniciador se presenta un rápido consumo de TEMPO. Moad et al. <sup>[114]</sup> propusieron un modelo para la reacción entre estos dos compuestos, en el que se forma un radical benzoiloxi junto con intermediarios que sugirieron ser un anión benzoato y un catión de TEMPO (Esquema 3.5). Se propuso además que los intermediarios reaccionan para dar ácido benzoico y nitrona (figura 3.1). Basados en este mecanismo, Veregin et al. <sup>[115]</sup> estudiaron esta reacción y realizaron una estimación de la energía de activación de esta reacción.



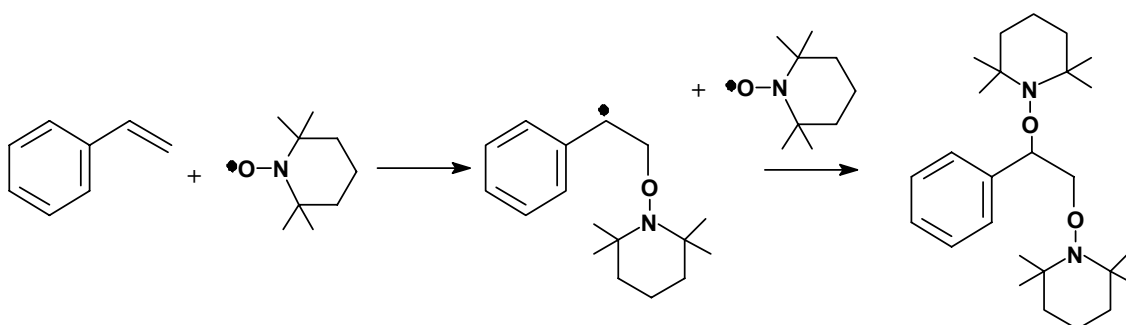


**Esquema 3.5.** Mecanismo propuesto para la reacción entre BPO y TEMPO <sup>[114]</sup>.



**Figura 3.1.** Estructura de la nitrona.

Moad et al. <sup>[112]</sup> detectaron la presencia de aductos de bis-TEMPO con estireno, lo que sugiere que el radical nitróxido puede adicionarse a la doble ligadura del estireno, produciendo un radical que a su vez puede desactivarse con otra molécula de TEMPO (esquema 3.6). Otros grupos han observado la existencia de este aducto <sup>[92,116]</sup>.



**Esquema 3.6.** Adición de TEMPO al estireno con la posterior desactivación <sup>[112]</sup>.

El hecho que las reacciones anteriores se hayan clasificado en forma separada de las reacciones consideradas como básicas no implica que tengan poca influencia en la cinética de los procesos NMRP. Muchas de las características del comportamiento de este proceso se explican en base a la presencia de estos mecanismos. Sin embargo, aunque muchas especies formadas en estas reacciones han sido identificadas, se tienen pocos datos confiables a cerca de los valores de los coeficientes cinéticos. Algunos datos sólo se tienen reportados para una cierta temperatura, a la vez que ciertos de ellos se han utilizado como factor de ajuste en modelos cinéticos <sup>[90, 96, 97]</sup>.

---

## 3.2. Elementos del modelo matemático

En los párrafos anteriores se presentaron las reacciones de las que se parte para desarrollar las expresiones cinéticas que permitan modelar matemáticamente la reacción de copolimerización radicalica mediada por nitróxidos para monómeros vinílicos y divinílicos. Como se ha mencionado anteriormente, el modelo matemático empleado en la presente tesis está basado en el modelo desarrollado por Vivaldo-Lima et al.<sup>[84]</sup>, el cual emplea el modelo de Tobita-Hamielec<sup>[105]</sup> para la cinética de entrecruzamiento en el periodo de pre-gelación. Utiliza además una versión mejorada del modelo de Marten-Hamielec<sup>[117]</sup> para describir los efectos difusionales, en donde incorpora el uso de diferentes constantes de terminación (promedio en número y en masa), tal como lo propusieron Zhu et al.<sup>[118]</sup>. Las características y las expresiones de las ecuaciones empleadas en el modelo matemático se presentan a continuación.

### 3.2.1. Inclusión de efectos difusionales

Para describir los fenómenos físicos relacionados con la difusión de varias especies químicas reactivas, se incorporó en el modelo la presencia de efectos difusionales, los cuales juegan un papel importante en el desarrollo de una reacción de polimerización. Por ejemplo, en una polimerización por radicales libres, a medida que la reacción procede, la viscosidad de la mezcla de reacción se incrementa varios órdenes de magnitud. Este incremento en la viscosidad ocasiona una reducción en la movilidad de las cadenas poliméricas debido a limitaciones difusionales de éstas para acercarse y reaccionar. Cuando esto sucede, se presenta un decremento en la rapidez de terminación de cadena, originando un aumento en la rapidez de polimerización o “autoaceleración”. Las reacciones de polimerización también pueden verse controladas por difusión a medida que el polímero se aproxima a su temperatura de transición vítrea<sup>[34]</sup>.

En el modelo desarrollado, se incluyeron efectos difusionales en las reacciones de propagación, inhibición, entrecruzamiento, activación, desactivación, transferencia al iniciador, monómero, dímero, polímero y agente de transferencia y en la terminación biradical, en las cuales se ven involucradas las cadenas poliméricas. También se consideró la reducción de la eficiencia del iniciador. Los efectos difusionales son modelados de acuerdo a la teoría de volumen libre<sup>[119,120]</sup>. Las expresiones empleadas para este propósito se muestran en las ecuaciones (3.1) a (3.17). En éstas,  $V_f$  representa el volumen libre y  $V_{f0}$  el volumen libre a las condiciones iniciales. Los coeficientes  $\beta$  son parámetros de volumen libre para cada tipo de reacción, cuya magnitud indica la extensión en la reducción en la movilidad de las moléculas, debido a restricciones difusionales. Así, un alto valor del parámetro  $\beta$  para el coeficiente cinético de alguna reacción, indica una fuerte presencia de efectos difusionales para dicha reacción. Este parámetro también toma en cuenta la separación de las moléculas, una vez que las moléculas están próximas entre sí, pero no han reaccionado aún<sup>[120]</sup>.

A medida que la reacción procede y la viscosidad se incrementa, el espacio disponible para que las moléculas se muevan disminuye, es decir, el volumen libre del sistema disminuye. Por tanto, al emplear la teoría de volumen libre, se considera que, a una temperatura dada, los coeficientes cinéticos no son constantes, sino que varían con el avance de la reacción, dado que el volumen libre va cambiando, tal como lo indican las expresiones (3.2) a (3.15), en donde el valor de los coeficientes cinéticos se va

reduciendo gradualmente de acuerdo a una función exponencial negativa. Como se mencionó anteriormente, se considera una reducción similar para el caso de la eficiencia del iniciador, expresada de acuerdo a la ecuación (3.1), en donde la eficiencia inicial del iniciador químico,  $f_0$ , se va reduciendo. La eficiencia es una medida de la presencia del efecto “jaula” presente durante la disociación del iniciador, en donde parte de los radicales de iniciador reaccionan y forman subproductos antes de difundirse en el medio y adicionarse a un monómero para iniciar una cadena de radicales poliméricos <sup>[34]</sup>. A medida que el medio de reacción se vuelve más viscoso, es probable que la difusión de los radicales primarios del iniciador fuera de la “jaula” esté más restringida, y de ahí que se considere que la eficiencia disminuya.

Eficiencia del iniciador:

$$f = f_0 \exp \left[ -\beta_i \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (3.1)$$

Propagación:

$$k_{ij} = k'_{ij} \exp \left[ -\beta_p \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (3.2)$$

Inhibición:

$$k_{zi} = k'_{zi} \exp \left[ -\beta_z \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (3.3)$$

Ataque a la doble ligadura:

$$k_{pi3}^* = k'_{pi3}^* \exp \left[ -\beta_p^* \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (3.4)$$

Activación:

$$k_{a1i} = k'_{a1i} \exp \left[ -\beta_a \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (3.5)$$

Desactivación:

$$k_{d1i} = k'_{d1i} \exp \left[ -\beta_d \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (3.6)$$

---

Transferencia al iniciador:

$$k_{fin,i} = k'_{fin,i} \exp \left[ -\beta_{fin} \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (3.7)$$

Transferencia al monómero:

$$k_{fm,ij} = k'_{fm,ij} \exp \left[ -\beta_{fm} \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (3.8)$$

Transferencia al dímero:

$$k_{fD,i} = k'_{fD,i} \exp \left[ -\beta_{fD} \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (3.9)$$

Transferencia al polímero:

$$k_{fp,ij} = k'_{fp,ij} \exp \left[ -\beta_{fp} \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (3.10)$$

Transferencia a molécula pequeña:

$$k_{fT,i} = k'_{fT,i} \exp \left[ -\beta_{fT} \left( \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right) \right] \quad (3.11)$$

El tratamiento para los efectos difusionales en las reacciones de terminación es un poco más complejo que el empleado en las reacciones anteriores. Adicionalmente a los efectos relacionados con la difusión de las cadenas poliméricas para que los centros activos se aproximen y orienten para reaccionar (difusión traslacional y segmental), la reacción de terminación puede verse afectada por el fenómeno de difusión-reacción, en donde el movimiento del centro activo de una cadena se debe a la propagación, que origina que ésta crezca y cambie su posición en el espacio.

Además, la reacción de terminación involucra a dos macrorradicales de longitudes totales  $n$  y  $m$ , con constantes de terminación  $k_t(n,m)$ , respectivamente. Así, el valor para la constante de terminación puede depender de la longitud de las cadenas que reaccionan. Para tomar en cuenta la dependencia de la longitud de cadena en la reacción de terminación, se emplean dos valores promedio para las constantes de terminación, uno en número y otro en masa.

Con base en lo anterior, las expresiones para las constantes de terminación estarán dadas por las ecuaciones (3.12) a (3.15).

Terminación por combinación en número:

$$\overline{k_{tcn\ ij}} = k'_{tc\ ij} \exp\left[-\beta_t \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}}\right)\right] + \frac{1}{2} k_{trd} \quad (3.12)$$

Terminación por combinación en masa:

$$\overline{k_{tcw\ ij}} = k'_{tc\ ij} \left[\frac{\overline{P}_n}{\overline{P}_w}\right]^x \exp\left[-\beta_t \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}}\right)\right] + \frac{1}{2} k_{trd} \quad (3.13)$$

Terminación por desproporción en número:

$$\overline{k_{tdn\ ij}} = k'_{td\ ij} \exp\left[-\beta_t \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}}\right)\right] + \frac{1}{2} k_{trd} \quad (3.14)$$

Terminación por desproporción en masa:

$$\overline{k_{tdw\ ij}} = k'_{td\ ij} \left[\frac{\overline{P}_n}{\overline{P}_w}\right]^x \exp\left[-\beta_t \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}}\right)\right] + \frac{1}{2} k_{trd} \quad (3.15)$$

donde  $x$  es la conversión,  $\overline{P}_n$  y  $\overline{P}_w$  son el tamaño de cadena promedio en número y masa respectivamente, correspondientes para cada valor de conversión, y  $k_{trd}$  representa el valor total para la constante de terminación por difusión-reacción, cuyo valor está dado por (3.16), y se presenta tanto para la desproporción como para la combinación.

$$k_{trd} = C_{rd}^0 k_p (1-x) \quad (3.16)$$

En la ecuación (3.16),  $C_{rd}^0$  es una constante de difusión-reacción inicial y  $k_p$  es la pseudo-constante cinética para la propagación, que se definirá más adelante.

Se asume que la difusión-reacción afecta por igual tanto a la reacción de terminación por desproporción como por combinación, por lo que se incluye el factor de 1/2 para  $k_{trd}$  en las ecuaciones (3.12) a (3.15).

El volumen libre  $V_f$  que se emplea en las ecuaciones (3.1)-(3.15) se calcula mediante la ecuación (3.17):

$$V_f = \sum_{i=1}^N \left[ 0.025 + \alpha_i (T - T_{gi}) \right] \frac{V_i}{V_t} \quad (3.17)$$

donde  $T$  es la temperatura de reacción y  $T_{gi}$  es la temperatura de transición vítrea para el componente  $i$  (monómero tipo 1, monómero tipo 2, polímero, disolvente, agente de transferencia, inhibidor, iniciador convencional, alcoxiamina iniciadora, nitróxido estable),  $\alpha_i$  es el coeficiente de expansión para la especie  $i$ ,  $V_i$  es el volumen de la especie  $i$  y  $V_t$  el volumen total del sistema.  $N$  representa el número de componentes.

Para tomar en cuenta la contribución de volumen de monómero y polímero en el sistema de reacción, se emplea la ecuación (3.18) para la contracción de volumen.

$$V_{m-p} = V_0 \left[ 1 + \left( \frac{\rho_m - \rho_p}{\rho_p} \right) x \right] \quad (3.18)$$

donde  $\rho_m$  y  $\rho_p$  son las densidades de monómero y polímero, respectivamente. En el tratamiento anterior, se considera que todo el monómero que se consume se convierte en polímero, ya sea éste vivo, muerto o durmiente.

### 3.2.2. Implementación del método de las pseudo-constantes cinéticas.

Con el fin de simplificar el tratamiento para la reacción de copolimerización, se emplea el método de las pseudo-constantes cinéticas, desarrollado por Hamielec y McGregor <sup>[121]</sup>, que permite reducir las expresiones cinéticas de la reacción de copolimerización, expresándolas como si se tratara de una reacción de homopolimerización, mientras se conservan las diferentes reactividades de las especies que se ven involucradas en las reacciones.

Para emplear este método, se requiere de la concentración de los radicales tipo 1, 2 y 3, en donde la concentración de cada uno de éstos estará dada por la suma de la concentración de los radicales de todos los tamaños de cadena en los cuales el centro activo es del mismo tipo.

$$[R^{\bullet}_1] = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} [R^{\bullet}_{m,n,1}] \quad (3.19)$$

$$[R^{\bullet}_2] = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} [R^{\bullet}_{m,n,2}] \quad (3.20)$$

$$[R^{\bullet}_3] = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} [R^{\bullet}_{m,n,3}] \quad (3.21)$$

La concentración total de radicales poliméricos está dada por la suma de la concentración de los tres tipos de radicales.

$$[R^\bullet] = [R^\bullet_1] + [R^\bullet_2] + [R^\bullet_3] \quad (3.22)$$

En base a lo anterior, las fracciones de los diferentes tipos de radicales estará dado por:

$$\varphi_i^\bullet = \frac{[R^\bullet_i]}{[R^\bullet]} \quad (3.23)$$

Dado que se tiene tres tipos de radicales, al momento de desactivarse por acción de los nitróxidos se formarán tres tipos de polímeros durmientes, que al activarse producirán el tipo de radical del cual se formaron. La concentración de los tres tipos de polímeros durmientes está dada por las ecuaciones (3.24), (3.25) y (3.26).

$$[R_1ON_X] = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} [R_{m,n,1}ON_X] \quad (3.24)$$

$$[R_2ON_X] = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} [R_{m,n,2}ON_X] \quad (3.25)$$

$$[R_3ON_X] = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} [R_{m,n,3}ON_X] \quad (3.26)$$

La concentración de polímero durmiente total está dada por:

$$[RON_X] = [R_1ON_X] + [R_2ON_X] + [R_3ON_X] \quad (3.27)$$

Así, la fracción de polímero durmiente, cuyo radical tipo "i" se encuentra desactivado, estará dado por la ecuación (3.28):

$$\gamma_i = \frac{[R_iON_X]}{[RON_X]} \quad (3.28)$$

De igual forma, se requiere de las fracciones molares de la concentración de monómero vinílico ( $M_1$ ) y divinílico ( $M_2$ ) presentes en el medio de reacción, las cuales están dadas por la ecuación (3.29):

$$f_i = \frac{[M_i]}{[M]} \quad (3.29)$$

en donde:

$$[M] = [M_1] + [M_2] \quad (3.30)$$

En base en las fracciones anteriores, las pseudo-constantes cinéticas para un sistema de M monómeros diferentes (2 en este caso) y R tipos de radicales (3 para este caso) serán las siguientes:

Dimerización:

$$k_{\text{dim}} = k_{\text{dim11}} f_1^2 + \frac{1}{2} k_{\text{dim12}} f_1 f_2 + \frac{1}{2} k_{\text{dim21}} f_2 f_1 + k_{\text{dim22}} f_2^2 \quad (3.31)$$

Iniciación térmica

$$k_{\text{thi}} = \sum_{j=1}^M k_{\text{thi}j} f_j \quad (3.32)$$

Propagación

$$k_p = \sum_{i=1}^R \sum_{j=1}^M k_{ij} \varphi_i \cdot f_j \quad (3.33)$$

Inhibición

$$k_z = \sum_{i=1}^R k_{zi} \varphi_i \cdot \quad (3.34)$$

Entrecruzamiento

$$k_p^* = (\bar{F}_2 - \bar{\rho}_a - \bar{\rho}_c) k_p^{\circ} \quad (3.35)$$

donde:

$$k_p^{\circ} = \sum_{i=1}^R k_{Pi3} \varphi_i \cdot \quad (3.36)$$

Desactivación

$$k_{d1} = \sum_{i=1}^R k_{d1i} \varphi_i \cdot \quad (3.37)$$

Activación

$$k_{a1} = \sum_{i=1}^R k_{a1i} \gamma_i \quad (3.38)$$

Transferencia al iniciador

$$k_{\text{fin}} = \sum_{i=1}^R k_{\text{fin}i} \varphi_i \cdot \quad (3.39)$$

Transferencia al monómero

$$k_{\text{fm}} = \sum_{i=1}^R \sum_{j=1}^M k_{\text{fm}ij} \varphi_i \cdot f_j \quad (3.40)$$



Transferencia al dímero

$$k_{fD} = \sum_{i=1}^R k_{fD_i} \varphi_i \cdot \quad (3.41)$$

Transferencia al polímero

$$k_{fP} = \sum_{i=1}^R k_{fP_{ij}} \varphi_i \cdot F_j \quad (3.42)$$

Transferencia a molécula pequeña

$$k_{fT} = \sum_{i=1}^R k_{fT_i} \varphi_i \cdot \quad (3.43)$$

Terminación por desproporción en número

$$\overline{k_{tdn}} = \sum_{i=1}^R \sum_{j=1}^R \overline{k_{tdnij}} \varphi_i \cdot \varphi_j \cdot \quad (3.44)$$

Terminación por desproporción en masa

$$\overline{k_{tdw}} = \sum_{i=1}^R \sum_{j=1}^R \overline{k_{tdwij}} \varphi_i \cdot \varphi_j \cdot \quad (3.45)$$

Terminación por combinación en número

$$\overline{k_{tcn}} = \sum_{i=1}^R \sum_{j=1}^R \overline{k_{tcij}} \varphi_i \cdot \varphi_j \cdot \quad (3.46)$$

Terminación por combinación en masa

$$\overline{k_{tcw}} = \sum_{i=1}^R \sum_{j=1}^R \overline{k_{tcwij}} \varphi_i \cdot \varphi_j \cdot \quad (3.47)$$

En la ecuación (3.35),  $\overline{F_2}$  es la fracción acumulada de monómero tipo 2 incorporado en el polímero,  $\overline{\rho_a}$  y  $\overline{\rho_c}$  son la densidad promedio de entrecruzamiento adicional y ciclación, respectivamente.

El valor de las pseudo-constantes cinéticas anteriores depende de fracciones molares de varias especies y, por lo tanto, este valor cambiará en el curso de la reacción.

Por lo tanto, una de las partes fundamentales para emplear el método de las pseudo-constantes cinéticas es el cálculo de las fracciones de los diferentes tipos de radicales.

Se asume que la reacción de desactivación reversible no modifica la distribución de los tipos de radicales en las cadenas poliméricas. Por tanto, las fracciones de los tres tipos de radicales presentes en las cadenas activas se pueden calcular tras resolver el siguiente conjunto de ecuaciones algebraicas simultáneas <sup>[84, 122]</sup>.

$$k_{12}f'_2 \varphi_1^\bullet - (k_{21}f'_1 + k_{23}f'_3)\varphi_2^\bullet + k_{32}f'_2 \varphi_3^\bullet = 0 \quad (3.48)$$

$$(k_{12}f'_2 + k_{13}f'_3)\varphi_1^\bullet - k_{21}f'_1 \varphi_2^\bullet - k_{31}f'_1 \varphi_3^\bullet = 0 \quad (3.49)$$

$$\varphi_1^\bullet + \varphi_2^\bullet + \varphi_3^\bullet = 1 \quad (3.50)$$

donde

$$f'_1 = \frac{f_1(1-x)}{1-x + (\overline{F}_2 - \overline{\rho}_a - \overline{\rho}_c)x} \quad (3.51)$$

$$f'_2 = \frac{f_2(1-x)}{1-x + (\overline{F}_2 - \overline{\rho}_a - \overline{\rho}_c)x} \quad (3.52)$$

$$f'_3 = \frac{(\overline{F}_2 - \overline{\rho}_a - \overline{\rho}_c)x}{1-x + (\overline{F}_2 - \overline{\rho}_a - \overline{\rho}_c)x} \quad (3.53)$$

Se puede considerar que la distribución de los tres tipos de radicales que se encuentran desactivados en el polímero durmiente es igual a la distribución que se tiene de radicales activos en las cadenas de polímero vivo. Por lo tanto:

$$\gamma_i = \varphi_i^\bullet \quad (3.54)$$

Las fracciones de monómero tipo 1 y 2 en el sistema de reacción a lo largo del tiempo se obtienen mediante la ecuación (3.55) <sup>[123]</sup>:

$$\frac{df_2}{dt} = \left( \frac{f_2 - F_2}{1-x} \right) \frac{dx}{dt} \quad (3.55)$$

donde  $F_2$  es la fracción molar instantánea de monómero tipo 2 (divinílico) incorporado en el polímero, y se calcula mediante la ecuación (3.56) <sup>[84, 122]</sup>.

$$F_2 = \frac{(k_{12} \varphi_1^\bullet + k_{22} \varphi_2^\bullet + k_{32} \varphi_3^\bullet) f_2}{(k_{11} \varphi_1^\bullet + k_{21} \varphi_2^\bullet + k_{31} \varphi_3^\bullet) f_1 + (k_{12} \varphi_1^\bullet + k_{22} \varphi_2^\bullet + k_{32} \varphi_3^\bullet) f_2} \quad (3.56)$$

Para el cálculo de la pseudo-constante de entrecruzamiento mostrada en la ecuación (3.35) y en las ecuaciones (3.51) a (3.53) se requiere del valor de  $\overline{F}_2$ , que se calcula mediante la ecuación (3.57) <sup>[84, 122]</sup>:

$$\overline{F}_2 = \frac{f_{20} - f_2(1-x)}{x} \quad (3.57)$$

En (3.35) se requiere también de los valores acumulados de las densidades de entrecruzamiento adicional y de ciclación. Tobita et al. <sup>[105]</sup> obtuvieron una expresión que permite calcular el valor acumulado de la densidad de entrecruzamiento  $\bar{\rho}$ , en función de la fracción acumulada de monómero divinílico y las densidades de entrecruzamiento adicional y de ciclación, mostrada en la ecuación (3.58). (Véase apéndice A).

$$\frac{d[x \bar{\rho}(x)]}{dt} = \frac{2 k_p^* \circ [ \bar{F}_2(x) - \bar{\rho}_a(x) - \bar{\rho}_c(x) ] x}{k_p (1-x)} \frac{dx}{dt} \quad (3.58)$$

donde la densidad de ciclación  $\bar{\rho}_c$  es la suma de las densidades de ciclación primaria y secundaria  $\bar{\rho}_{cp}(x)$  y  $\bar{\rho}_{cs}(x)$ , que se definen de acuerdo a las ecuaciones (3.59) y (3.60) <sup>[105]</sup>.

$$\bar{\rho}_{cp}(x) = k_{cp} \bar{F}_2(x) \quad (3.59)$$

$$\bar{\rho}_{cs,a}(x) = k_{cs} \bar{\rho}_a(x) \quad (3.60)$$

se obtiene:

$$\frac{d[x \bar{\rho}(x)]}{dt} = \frac{k_p^* \circ [ 2 \bar{F}_2(x) (1 - k_{cp}) - \bar{\rho}(x) (1 + k_{cs}) ] x}{k_p (1-x)} \frac{dx}{dt} \quad (3.61)$$

### 3.2.2.1. Esquema de reacción simplificado.

Con la ayuda de las pseudo-constantes cinéticas, ahora es posible expresar el mecanismo de copolimerización como el de una homopolimerización, tal como se muestra en la tabla 3.2.

En dicho mecanismo,  $P_r$  representa una molécula de polímero muerto de tamaño  $r$ , en los que las  $m$  unidades de monómero tipo 1 y las  $n$  unidades de monómero 2 suman  $r$ .  $R_r^*$  es un radical de tamaño de cadena  $r$ , que posee cualquiera de los tres tipos de radicales, y en el que las  $m$  unidades de monómero tipo 1 y las  $n$  unidades de monómero 2 suman  $r$ . Por su parte  $R_r ON_x$  representa una molécula de polímero durmiente, con cualquiera de los tres tipos de radicales desactivado, cuyas  $m$  unidades de monómero tipo 1 y  $n$  unidades de monómero tipo 2 suman  $r$ .

Tabla 3.2. *Mecanismo de reacción simplificado.*

<b>Iniciación química</b>	$I \rightarrow 2R_{in}^{\bullet}$	$k_d$
<b>Desactivación de la alcoxiamina (iniciación unimolecular)</b>	$NO_E \xrightarrow{\leftarrow} R_{in}^{\bullet} + \bullet ON_X$	$k_{a2}/k_{d2}$
<b>Dimerización</b>	$M + M \rightarrow D$	$k_{dim}$
<b>Iniciación térmica</b>	$D + M \rightarrow D^{\bullet} + R^{\bullet}_1$	$k_{thi}$
<b>Primera propagación</b>		
• Por radicales primarios	$M + R_{in}^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet}_1$	$k_i$
• Por radicales diméricos	$M + D^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet}_1$	$k_i$
• Por radicales de agente de transferencia	$M + T^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet}_1$	$k_i$
<b>Propagación</b>	$R^{\bullet}_r + M \rightarrow R^{\bullet}_{r+1}$	$k_p$
<b>Inhibición</b>	$R^{\bullet}_n + Z \rightarrow P_n$	$k_z$
<b>Desactivación reversible del radical polimérico</b>	$R^{\bullet}_r + \bullet ON_X \xrightarrow{\leftarrow} R_r ON_X$	$k_{d1}/k_{a1}$
<b>Entrecruzamiento</b>		
• De polímero vivo a muerto	$R^{\bullet}_r + P_s^* \rightarrow R^{\bullet}_{r+s}$	$k_p^*$
• De polímero vivo a durmiente	$R^{\bullet}_r + R_s^* ON_X \rightarrow R^{\bullet}_{r+s}$	$k_p^*$
<b>Desactivación reversible de radicales pequeños</b>		
• De radicales diméricos	$D^{\bullet} + \bullet ON_X \xrightarrow{\leftarrow} DON_X$	$k_{d3}/k_{a3}$
• De radicales de molécula pequeña	$T^{\bullet} + \bullet ON_X \xrightarrow{\leftarrow} TON_X$	$k_{d3}/k_{a3}$
<b>Transferencia</b>		
• Al iniciador	$R^{\bullet}_r + I \rightarrow P_r + R_{in}^{\bullet}$	$k_{fin}$
• Al monómero	$R^{\bullet}_r + M \rightarrow P_r + R^{\bullet}_1$	$k_{fm}$
• Al dímero	$R^{\bullet}_r + D \rightarrow P_r + D^{\bullet}$	$k_{fD}$
• Al polímero	$R^{\bullet}_r + P_s \rightarrow P_r + R^{\bullet}_s$	$k_{fp}$
• A molécula pequeña	$R^{\bullet}_n + T \rightarrow P_n + T^{\bullet}$	$k_{fT}$
<b>Terminación</b>		
• Por desproporción	$R^{\bullet}_r + R^{\bullet}_s \rightarrow P_r + P_s$	$k_{td}$
• Por combinación	$R^{\bullet}_r + R^{\bullet}_s \rightarrow P_{r+s}$	$k_{tc}$
<b>Descomposición de la alcoxiamina</b>		
• Alcoxiamina iniciadora	$NO_E \rightarrow M + HON_X$	$k_{decomp}$
• Polimérica	$R_r ON_X \rightarrow P_r + HON_X$	$k_{decomp}$
<b>Abstracción de hidrógeno del dímero por el nitróxido</b>	$D + \bullet ON_X \rightarrow D^{\bullet} + HON_X$	$k_{h3}$
<b>Consumo de TEMPO y BPO</b>	$I + \bullet ON_X \rightarrow R_{in}^{\bullet} + B + N$	$k_{pr}$
<b>Adición de TEMPO al monómero</b>	$M + \bullet ON_X \rightarrow R^{\bullet}_1$	$k_{iNO}$

### 3.2.3. Momentos de la distribución de las especies poliméricas.

El modelo considera tres tipos de especies poliméricas: el polímero vivo, el muerto y el durmiente. Con el fin de poder describir la evolución de los pesos moleculares promedio y la polidispersidad, se hace uso del método de momentos <sup>[38, 124]</sup>. La definición de los momentos para cada especie polimérica se muestra en las ecuaciones (3.62), (3.63) y (3.64).

Polímero vivo

$$Y_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i [R_r \cdot] \quad (3.62)$$

Polímero muerto

$$Q_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i [P_r] \quad (3.63)$$

Polímero durmiente

$$S_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i [R_r \text{ONX}] \quad (3.64)$$

### 3.2.4. Ecuaciones de balance.

Haciendo uso del esquema de reacción simplificado se obtienen las siguientes ecuaciones de balance para especies poliméricas y no poliméricas.

#### 3.2.4.1. Ecuaciones de balance para moléculas no poliméricas.

Consumo de iniciador (proceso bimolecular)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[I])}{dt} = -k_d[I] - k_{fi}[I] Y_0 - k_{pr}[I] [\cdot \text{ONX}] \quad (3.65)$$

Conversión

$$\frac{dx}{dt} = 2k_{dim}(1-x)^2 + k_{thi}[D](1-x) + k_i [D \cdot + R_{in} \cdot + T \cdot] (1-x) + (k_p + k_{fm})(1-x) Y_0 - k_{decomp} [NO_E] + k_{iNO} [ \cdot NO_x ] (1-x) \quad (3.66)$$

donde x se define como:

$$x = \frac{V_0 [M]_0 - V[M]}{V_0 [M]_0} \quad (3.67)$$

siendo V es el volumen total del sistema y M la concentración total de monómero tipo 1 y 2. El subíndice cero indica que los valores son considerados a las condiciones iniciales.

Balance de masa para el dímero

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[D])}{dt} = k_{dim}[M]^2 - k_{thi}[D][M] - k_{fd}[D]Y_0 - k_{h3}[D][\bullet NOX] \quad (3.68)$$

Balance de masa para el agente de transferencia de cadena

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[T])}{dt} = -k_{ft}[\bullet R][T] \quad (3.69)$$

Balance de masa para los radicales de iniciador (radicales primarios)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[R_{in}\bullet])}{dt} = 2f k_d[I] - k_i[M][R_{in}\bullet] - k_{d2}[R_{in}\bullet][\bullet ONX] + k_{a2}[NOE] - k_{fi}[I]Y_0 + f k_{pr}[I][\bullet ONX] \quad (3.70)$$

Balance de masa para los radicales del dímero

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[D\bullet])}{dt} = k_{thi}[D][M] - k_i[D\bullet][M] - k_{d3}[D\bullet][\bullet ONX] + k_{a3}[DONX] + k_{fd}Y_0[D] + k_{h3}[D][\bullet ONX] \quad (3.71)$$

Balance de masa para los radicales de agente de transferencia de cadena

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[T\bullet])}{dt} = k_{ft}Y_0[T] - k_i[T\bullet][M] - k_{d3}[T\bullet][\bullet ONX] + k_{a3}[TONX] \quad (3.72)$$

Balance de masa para los radicales nitróxido

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V[\bullet ONX])}{dt} = & k_{a1}[S_0] - k_{d1}[\bullet ONX]Y_0 \\ & + k_{a2}[NOE] - k_{d2}[R_{in}\bullet][\bullet ONX] \\ & + k_{a3}[DONX] - k_{d3}[\bullet ONX][D\bullet] \\ & + k_{a3}[TONX] - k_{d3}[\bullet ONX][T\bullet] \\ & - k_{h3}[D][\bullet ONX] - k_{pr}[I][\bullet ONX] - k_{INO}[\bullet NO_x](1-x) \end{aligned} \quad (3.73)$$

Balance de masa para la alcoxiamina iniciadora (proceso unimolecular)

$$\frac{1}{V} \frac{d(V [\text{NOE}])}{dt} = k_{d2} [\text{R}_{\text{NOE}} \cdot] [\cdot \text{ONX}] - k_{a2} [\text{NOE}] - k_{\text{decomp}} [\text{NOE}] \quad (3.74)$$

Consumo de inhibidor

$$\frac{1}{V} \frac{d(V [Z])}{dt} = -k_z [Z] Y_0 \quad (3.75)$$

Balance de masa para los radicales de dímero desactivados

$$\frac{1}{V} \frac{d(V [\text{DONX}])}{dt} = k_{d3} [\text{D} \cdot] [\cdot \text{ONX}] - k_{a3} [\text{DONX}] \quad (3.76)$$

Balance de masa para los radicales de molécula pequeña desactivados

$$\frac{1}{V} \frac{d(V [\text{TONX}])}{dt} = k_{d3} [\text{T} \cdot] [\cdot \text{ONX}] - k_{a3} [\text{TONX}] \quad (3.77)$$

### 3.2.4.2. Ecuaciones de balance para moléculas poliméricas: Ecuaciones de momentos.

Después de formular las ecuaciones de balance sobre una cadena de polímero de tamaño  $r$  para los tres tipos de especies poliméricas consideradas, es decir, polímero vivo, muerto y durmiente, y tras aplicar el método de momentos <sup>[86]</sup>, se llega a las expresiones (3.78), (3.79) y (3.80).

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V Y_i)}{dt} = & k_{\text{thi}} [\text{D}] [\text{M}] + k_i ([\text{D} \cdot] + [\text{R}_{\text{in}} \cdot] + [\text{T} \cdot]) [\text{M}] \\ & + k_{\text{fm}} Y_0 [\text{M}] + k_p [\text{M}] \sum_{j=0}^{i-1} \binom{i}{j} Y_j - k_z [Z] Y_i \\ & - k_{d1} [\cdot \text{ONX}] Y_i + k_{a1} S_i - (\bar{k}_{\text{tc}} + \bar{k}_{\text{td}}) Y_0 Y_i \\ & - (k_{\text{fm}} [\text{M}] + k_{\text{fi}} [\text{I}] + k_{\text{fD}} [\text{D}] + k_{\text{fT}} [\text{T}]) Y_i \\ & + k_p^* \sum_{j=1}^i \binom{i}{j} Q_{j+1} Y_{i-j} + k_p^* \sum_{j=1}^i \binom{i}{j} S_{j+1} Y_{i-j} \\ & + k_{\text{fp}} (Q_{i+1} + S_{i+1}) Y_0 - k_{\text{fp}} Y_i (Q_1 + S_1) \end{aligned} \quad (3.78)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V Q_i)}{dt} = & (k_z [Z] + k_{\text{fm}} [\text{M}] + k_{\text{fT}} [\text{T}] + k_{\text{fi}} [\text{I}] + k_{\text{fD}} [\text{D}]) Y_i \\ & + (k_{\text{td}} Y_0 + k_{\text{fp}} (Q_1 + S_1)) Y_i + k_{\text{decomp}} S_i \\ & + \frac{1}{2} \bar{k}_{\text{tc}} \sum_{j=0}^i \binom{i}{j} Y_j Y_{i-j} - (k_{\text{fp}} + k_p^*) Q_{i+1} Y_0 \end{aligned} \quad (3.79)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V S_i)}{dt} = +k_{d1a} Y_i [\cdot \text{ONX}] - k_{a1a} S_i - (k_{\text{fp}} + k_{p(a)}^*) S_{i+1} Y_0 - k_{\text{decomp}} S_i \quad (3.80)$$

Para calcular los valores del peso molecular promedio en número y en masa se requiere calcular por lo menos hasta los momentos de orden dos. Para los momentos de orden cero y uno, se emplean constantes de terminación en número. Para los momentos de orden dos, se emplea la constante de terminación en masa.

Después de desarrollar las expresiones (3.78)-(3.80) para los índices 0,1 y 2, se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V Y_0)}{dt} = & k_{thi} [D][M] + k_i ([D^\bullet] + [R_{in}^\bullet] + [T^\bullet]) [M] \\ & - k_z [Z] Y_0 \\ & - k_{d1} [\bullet ONX] Y_0 + k_{a1} S_0 - (\bar{k}_{tcn} + \bar{k}_{tdn}) Y_0 Y_0 \\ & - (k_{fi} [I] + k_{fD} [D] + k_{fT} [T]) Y_0 \end{aligned} \quad (3.81)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V Y_1)}{dt} = & k_{thi} [D][M] + k_i ([D^\bullet] + [R_{in}^\bullet] + [T^\bullet]) [M] \\ & + k_{fm} Y_0 [M] + k_p [M] Y_1 - k_z [Z] Y_1 \\ & - k_{d1} [\bullet ONX] Y_1 + k_{a1} S_1 - (\bar{k}_{tcn} + \bar{k}_{tdn}) Y_0 Y_1 \\ & - (k_{fm} [M] + k_{fi} [I] + k_{fD} [D] + k_{fT} [T]) Y_0 \\ & + (k_{fp} + k_p^*) (Q_2 + S_2) Y_0 \\ & - k_{fp} Y_1 (Q_1 + S_1) \end{aligned} \quad (3.82)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V Y_2)}{dt} = & k_{thi} [D][M] + k_i ([D^\bullet] + [R_{in}^\bullet] + [T^\bullet]) [M] \\ & + k_{fm} Y_0 [M] + k_p [M] (Y_0 + 2Y_1) - k_z [Z] Y_1 \\ & - k_{d1} [\bullet ONX] Y_2 + k_{a1} S_2 - (\bar{k}_{tcw} + \bar{k}_{tdw}) Y_0 Y_2 \\ & - (k_{fm} [M] + k_{fi} [I] + k_{fD} [D] + k_{fT} [T]) Y_2 \\ & + 2k_p^* (Q_2 + S_2) Y_1 + k_p^* (Q_3 + S_3) Y_0 \\ & + k_{fp} (Q_3 + S_3) Y_0 - k_{fp} Y_2 (Q_1 + S_1) \end{aligned} \quad (3.83)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V Q_0)}{dt} = & (k_z [Z] + k_{fm} [M] + k_{fT} [T] + k_{fi} [I] + k_{fD} [D]) Y_0 \\ & + (k_{td} Y_0 + k_{fp} (Q_1 + S_1)) Y_0 + k_{decomp} S_0 \\ & + \frac{1}{2} \bar{k}_{tcn} Y_0 Y_0 - (k_{fp} + k_p^*) Q_1 Y_0 \end{aligned} \quad (3.84)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V Q_1)}{dt} = & (k_z [Z] + k_{fm} [M] + k_{fT} [T] + k_{fi} [I] + k_{fD} [D]) Y_1 \\ & + (k_{td} Y_0 + k_{fp} (Q_1 + S_1)) Y_1 + k_{decomp} S_1 \\ & + \bar{k}_{tcn} Y_0 Y_1 - (k_{fp} + k_p^*) Q_2 Y_0 \end{aligned} \quad (3.85)$$



$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V Q_2)}{dt} = & (k_z[Z] + k_{fm}[M] + k_{fT}[T] + k_{fi}[I] + k_{fD}[D])Y_2 \\ & + (k_{td}Y_0 + k_{fp}(Q_1 + S_1))Y_2 + k_{decomp}S_2 \\ & + \bar{k}_{tcw}(Y_0Y_2 + Y_1Y_1) - (k_{fp} + k_p^*)Q_{i+1}Y_0 \end{aligned} \quad (3.86)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V S_0)}{dt} = +k_{d1a}Y_0[\bullet ONX] - k_{a1a}S_0 - (k_{fp} + k_{p(a)^*})S_1Y_0 - k_{decomp}S_0 \quad (3.87)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V S_1)}{dt} = +k_{d1a}Y_1[\bullet ONX] - k_{a1a}S_1 - (k_{fp} + k_{p(a)^*})S_2Y_0 - k_{decomp}S_1 \quad (3.88)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(V S_2)}{dt} = +k_{d1a}Y_2[\bullet ONX] - k_{a1a}S_2 - (k_{fp} + k_{p(a)^*})S_3Y_0 - k_{decomp}S_2 \quad (3.89)$$

Para los casos del polímero muerto y durmiente se presentan problemas de cerradura, es decir, cada expresión de orden  $i$  está en función de un momento de un orden  $i+1$ . Para solucionar este problema, se hace uso de las siguientes relaciones:

$$Q_3 = 2 \frac{Q_2^2}{Q_1} - \frac{Q_2 \times Q_1}{Q_0} \quad (3.90)$$

$$S_3 = 2 \frac{S_2^2}{S_1} - \frac{S_2 \times S_1}{S_0} \quad (3.91)$$

Las longitudes de cadena promedio en número ( $\bar{P}_n$ ) y en masa ( $\bar{P}_w$ ) para la población total de polímero se pueden calcular a partir de los tres primeros momentos de las distribuciones, mediante las ecuaciones (3.92) y (3.93).

$$\bar{P}_n = \frac{Y_1 + Q_1 + S_1}{Y_0 + Q_0 + S_0} \quad (3.92)$$

$$\bar{P}_w = \frac{Y_2 + Q_2 + S_2}{Y_1 + Q_1 + S_1} \quad (3.93)$$

El índice de polidispersidad será la relación de las longitudes de cadena promedio anteriores:

$$PD = \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} \quad (3.94)$$

### 3.2.5. Rapidez de reacción y parámetros cinéticos adimensionales.

Algunos parámetros que describen el comportamiento de las reacciones de polimerización pueden ser expresados en forma adimensional con la ayuda de los valores de rapidez de las reacciones involucradas. Por ejemplo, la cinética de la homopolimerización lineal ha sido descrita empleando los parámetros adimensionales  $\tau$  y  $\beta$  <sup>[125]</sup>, cuyas expresiones son:

$$\tau = \frac{R_{td} + R_f}{R_p} \quad (3.95)$$

$$\beta = \frac{R_{tc}}{R_p} \quad (3.96)$$

donde  $R_p$ ,  $R_f$ ,  $R_{td}$  y  $R_{tc}$  se refieren a la rapidez de propagación, transferencia, terminación por desproporción y terminación por combinación, respectivamente. Para el caso de la homopolimerización mediada por nitroxidos, tras varias suposiciones se pueden obtener expresiones adimensionales similares, llegando a las expresiones (3.97) y (3.98) (Véase apéndice B):

$$\tau = \frac{R_{td} + R_f}{R_p + R_a} \quad (3.97)$$

$$\beta = \frac{R_{tc} + R_d}{R_p + R_a} \quad (3.98)$$

en cuyo caso:

$$R_p = k_p [R^\bullet][M] \quad (3.99)$$

$$R_d = k_{d1} [R^\bullet][\bullet ONX] \quad (3.100)$$

$$R_a = k_{a1} [RONX] \quad (3.101)$$

$$R_{td} = k_{td} [R^\bullet]^2 \quad (3.102)$$

$$R_{tc} = k_{tc} [R^\bullet]^2 \quad (3.103)$$

$$R_f = R_{fin} + R_{fm} + R_{fD} + R_{fp} + R_{fT} \quad (3.104)$$

en donde:

$$R_{fin} = k_{fin} [R^{\bullet}] [I] \quad (3.105)$$

$$R_{fm} = k_{fm} [R^{\bullet}] [M] \quad (3.106)$$

$$R_{fD} = k_{fD} [R^{\bullet}] [D] \quad (3.107)$$

$$R_{fp} = k_{fp} [R^{\bullet}] \left( \sum_{s=1}^{\infty} s [P_s] + \sum_{s=1}^{\infty} s [R_s ONX] \right) \quad (3.108)$$

$$R_{fT} = k_{fT} [R^{\bullet}] [T] \quad (3.109)$$

### 3.2.6. Periodo pregel

En una polimerización que experimenta gelación,  $P_w$  diverge de  $P_n$  y crece indefinidamente. Cuando esto ocurre, se dice que se alcanzó el punto de gelación. El periodo de reacción comprendido entre el inicio de la reacción y la formación de un gel se conoce como periodo pregel. Para evaluar la cinética de la copolimerización en la fase de pregelación, será necesario resolver las ecuaciones diferenciales ordinarias (3.55), (3.61), (3.65), (3.66), (3.68)-(3.77) y (3.81)-(3.89) simultáneamente, a la vez de resolver el sistema de ecuaciones algebraicas (3.48)-(3.50) en cada paso de integración.

### 3.2.7. Periodo postgel

El polímero obtenido después de alcanzar la gelación se caracteriza por no disolverse en ningún disolvente, hinchándose de dicho solvente únicamente. Así, en el periodo postgel existirá una fase aún soluble o fase sol y una insoluble, o fase gel. Para calcular la fracción soluble, se emplea la ecuación de Flory-Stockmayer<sup>[126, 127]</sup>:

$$w_s(x) = (\tau + \beta) \int_1^{\infty} (1 - \rho w_g)^r \left[ r \tau + \frac{\beta}{2} (\tau + \beta) r^2 \right] e^{-(\tau + \beta)r} dr \quad (3.110)$$

cuya solución analítica es<sup>[126, 127]</sup>:

$$w_s(x) = \frac{(\tau + \beta)(1 - \rho w_g) e^{-(\tau + \beta)}}{[\text{Ln}(1 - \rho w_g) - (\tau + \beta)]^3} \left[ \beta(\tau + \beta) [\text{Ln}(1 - \rho w_g) - \tau + \beta - 1] + \right. \\ \left. [\text{Ln}(1 - \rho w_g) - (\tau + \beta)] \tau - [\text{Ln}(1 - \rho w_g) - (\tau + \beta)]^2 \left[ \tau + \frac{\beta}{2} (\tau + \beta) \right] \right] \quad (3.111)$$

donde  $\rho = \rho(x)$  es la densidad de entrecruzamiento,  $\tau$  y  $\beta$  están dados por las expresiones (3.97) y (3.98) y  $w_g = w_g(x) = 1 - w_s(x)$ . Por lo tanto, la ecuación (3.111) es implícita en  $w_s$ , y deberá ser resuelta numéricamente en cada paso de integración.

Para calcular la longitud de cadena promedio en número y en masa para la fracción soluble durante el periodo postgel, se emplean las siguientes expresiones <sup>[105]</sup>:

$$\overline{P}_n^{\text{sol}}(x) = \frac{\overline{P}_{np}^{\text{sol}}(x)}{2 - \overline{\rho}^{\text{sol}}(x) \overline{P}_{np}^{\text{sol}}(x)} \quad (3.112)$$

$$\overline{P}_w^{\text{sol}}(x) = \frac{\overline{P}_{wp}^{\text{sol}}(x)}{1 - \overline{\rho}^{\text{sol}}(x) \overline{P}_{wp}^{\text{sol}}(x)} \quad (3.113)$$

donde

$$\overline{P}_{np}^{\text{sol}}(x) = \frac{\overline{w}_s(x)}{HG_1 \left[ \tau + \frac{\beta}{2} HG_1 \right]} \quad (3.114)$$

$$\overline{P}_{wp}^{\text{sol}}(x) = \frac{HU}{\overline{w}_s(x)} [LG_2 + HVG_1G_3] \quad (3.115)$$

$$H = L + V \quad (3.116)$$

$$L = \frac{\tau}{\tau + \beta + \overline{\rho}(x) \overline{w}_g(x)} \quad (3.117)$$

$$V = \frac{\beta}{\tau + \beta + \overline{\rho}(x) \overline{w}_g(x)} \quad (3.118)$$

$$U = \frac{G_1}{\tau + \beta + \overline{\rho}(x) \overline{w}_g(x)} \quad (3.119)$$

$$G_i = i - \overline{\rho}(x) \overline{w}_g(x) \quad (3.120)$$

Como se mencionó anteriormente, una vez que ocurre la gelación se tienen dos fases presentes en el sistema de reacción. Por lo tanto, se requeriría un tratamiento de la cinética de reacción para cada fase por separado. En el modelo se asume una sola expresión para todas reacciones involucradas, excepto para la reacción de terminación, donde se considera la contribución a la reacción en cada fase, mediante la inclusión de factores de peso para cada fase.

De las ecuaciones (3.12)-(3.15) se observa que a medida que las contribuciones difusionales crecen, la contribución translacional en la reacción de terminación decrece. Una vez que se alcanza el punto de gelación en una copolimerización convencional con entrecruzamiento, la única forma en que un centro radical puede desplazarse a través de la mezcla de reacción es por la adición de moléculas de monómero, dado que el

---

movimiento de las cadenas está sumamente restringido. Así, después del punto de gelación, el coeficiente de terminación estará definido por el valor del coeficiente de terminación por difusión-reacción (es decir,  $k_t \approx k_{trd}$ ), dado por la ecuación (3.121) <sup>[84]</sup>.

$$k_{trd} = \left[ C_{rd}^{gp} (x w_{sol})^x + C_{rd}^0 (x w_{gel})^x \right] k_p (1-x) \quad (3.121)$$

donde  $C_{rd}^{gp}$  es el coeficiente de difusión-reacción en el punto de gelación, dado por:

$$C_{rd}^{gp} = \frac{k_{tw}|_{xgp}}{k_p|_{xgp} (1-x|_{xgp})} \quad (3.122)$$

Sin embargo, en la copolimerización con entrecruzamiento no parece ser tan drástica la contribución difusional para la reacción de terminación, por lo que se continuaron calculando los coeficientes de terminación por combinación y desproporción, de acuerdo a las ecuaciones (3.12)-(3.15), empleando la ecuación (3.121) para evaluar el coeficiente de terminación-reacción ( $k_{trd}$ ).

---

# **Capítulo 4**

## **Análisis y discusión de resultados**

---

#### 4.1. Implementación matemática

Las ecuaciones cinéticas desarrolladas para modelar las reacciones de copolimerización controlada por radicales nitróxidos se presentaron en el capítulo anterior. Éstas conforman un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, integrado por 12 ecuaciones diferenciales para moléculas pequeñas y 9 ecuaciones diferenciales para los momentos de la distribución de las cadenas poliméricas. Además, se requiere de una ecuación diferencial para el cálculo de la fracción de monómero divinílico en el sistema de reacción y de una ecuación diferencial para el cálculo de la densidad de entrecruzamiento, dando un total de 23 ecuaciones diferenciales ordinarias por resolver. Asimismo, se debe resolver un sistema de tres ecuaciones algebraicas simultáneas para el cálculo de las fracciones de los tres tipos de radicales considerados, cuya estimación permite obtener el valor de las pseudo-constantes cinéticas empleadas en el esquema de reacción simplificado. Adicionalmente, durante el periodo postgel, se debe obtener la solución a la ecuación de Flory-Stockmayer, de naturaleza implícita, para evaluar la fracción soluble presente.

Las ecuaciones descritas anteriormente fueron implementadas en un código en Fortran con el fin de resolverlas de forma numérica y así evaluar el comportamiento cinético de este tipo de reacción. En la solución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias se utilizó la rutina LSODE, que emplea dos tipos de métodos numéricos, el método de Adams-Moulton y el método de Gear. El método de Adams-Moulton mostró ser eficiente para la solución de las ecuaciones diferenciales cuando se modeló la homopolimerización y copolimerización convencional, sin embargo, no mostró buen resultado para los casos controlados por nitróxidos, presentándose problemas de convergencia. El empleo del método de Gear para los casos controlados produjo resultados consistentes. Por lo tanto, en todos los cálculos concernientes a los casos mediados por nitróxidos se empleó el método de Gear. En todos los casos, el tamaño de paso utilizado fue de 1 segundo. Para los casos convencionales, el valor de la tolerancia relativa empleada en los cálculos fue de  $1 \times 10^{-8}$ , mientras que el valor de la tolerancia absoluta fue de  $1 \times 10^{-12}$ . Para el caso de la homopolimerización controlada, se empleó un valor de  $1 \times 10^{-5}$  para la tolerancia relativa y  $1 \times 10^{-12}$  para la tolerancia absoluta, mientras que para la copolimerización controlada, se utilizaron valores de  $1 \times 10^{-12}$  y  $1 \times 10^{-8}$  para las tolerancias relativas y absolutas, respectivamente. La elección de estos valores permitió resolver el sistema sin que se presentaran problemas de convergencia y en un tiempo razonable (desde 30 minutos hasta 6 horas para algunos casos).

Para la solución del sistema de ecuaciones algebraicas se empleó el método híbrido de Powell <sup>[128]</sup>. Estas ecuaciones se resuelven en cada paso de integración empleando una tolerancia de  $1 \times 10^{-15}$ . Como valor inicial se toma 1 para la fracción de radical tipo uno, siendo cero las dos fracciones restantes. Para resolver la ecuación de Flory-Stockmayer, de naturaleza implícita, se empleó el método de Newton-Raphson, calculando la derivada de la función mediante incrementos de  $1 \times 10^{-4}$ .

El criterio para definir el punto de gelación fue que la longitud de cadena promedio en masa alcanzara un valor de  $1 \times 10^{10}$  para el caso de la copolimerización convencional y  $1 \times 10^7$  para el caso de la copolimerización controlada. Se redujo este límite para la copolimerización controlada debido a que con valores mayores se presentaban problemas de divergencia. Una vez alcanzado este punto, sólo se calculan los pesos moleculares para la parte soluble (Ecuaciones 3.12 y 3.13).

---

## 4.2. Parámetros empleados.

### 4.2.1. Coeficientes cinéticos

La tabla 4.1 muestra los coeficientes cinéticos empleados en el modelo. La mayoría de los valores fueron tomados de la literatura. El resto fue ajustado empleando los valores experimentales de nuestro grupo de trabajo <sup>[26]</sup>. Dichos datos fueron tomados como referencia dado que reportan datos experimentales sobre un amplio intervalo de conversión para la copolimerización de estireno y divinilbenceno controlada por nitróxidos, a la vez que presentan datos para reacciones de homopolimerización convencional, copolimerización convencional con entrecruzamiento y homopolimerización controlada por nitróxidos. Estos casos más sencillos sirvieron en una etapa previa para ajustar algunas constantes y parámetros. La estimación de parámetros se realizó por prueba y error, dado el gran consumo de tiempo que representaría implementar un método refinado de ajuste numérico. Uno de los valores ajustados fue la eficiencia del iniciador, dado que este valor parece ser dependiente de la temperatura <sup>[129]</sup>. Para el caso del Trigonox B, o peróxido de diterbutilo (DTBP), se emplearon valores de 0.7 para 120°C y 0.71 para 125°C. En este trabajo se emplearon valores de 0.548 (T=120°C), 0.549 (T=125°C), 0.55 (T=127.5°C) y 0.551 (T=130°C). Belincanta et al. <sup>[96]</sup> determinaron los valores para los factores preexponenciales y energías de activación de las reacciones de formación del dímero e iniciación térmica, mediante un ajuste de su modelo a distintas temperaturas. En este trabajo se emplearon éstos valores sólo para estimar el coeficiente de la reacción de iniciación térmica ( $k_{thi}$  en la nomenclatura empleada a lo largo de esta tesis), mientras que para calcular el coeficiente de reacción para la dimerización ( $k_{dim}$ ) se emplearon los datos reportados por Kothe et al. <sup>[95]</sup>. Sin embargo, se decidió no reajustar los valores para la iniciación térmica y emplear los valores reportados por Belincanta et al. <sup>[96]</sup>. (Saldivar et al. <sup>[90]</sup> emplearon el valor reportado por Kothe et al. <sup>[95]</sup> para el coeficiente de dimerización  $k_{dim}$  y un valor de  $1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para  $k_{thi}$  a 125°C, el cual es del mismo orden de magnitud que el obtenido cuando se emplean los valores reportados por Belincanta et al. <sup>[96]</sup> a la misma temperatura, cuyo valor es  $5.156 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). El valor para la constante de reacción entre el dímero y el agente controlador TEMPO también fue ajustado y se utilizaron valores de  $0.049 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (T=120°C),  $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (T=125°C),  $0.06 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (T=127.5°C) y  $0.07 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (T=130°C). Otro parámetro que tuvo que ajustarse con el fin de predecir adecuadamente el punto de gelación fue el de la constante de entrecruzamiento  $k_p^*$ . Para el caso de la copolimerización convencional de estireno y divinilbenceno, Vivaldo-Lima et al. <sup>[84]</sup> obtuvieron las relaciones mostradas en la tabla 4.3 para las reactividades del doble enlace colgante en una copolimerización convencional. Para la mezcla de isómeros de divinilbenceno empleados por Tuinman et al <sup>[26]</sup> (aproximadamente una relación meta/para de 60/40), se tiene que  $k_p^*_{13}/k'_{11} = k_p^*_{23}/k'_{11} = 0.2$ . Mediante un ajuste a datos experimentales para el caso de la copolimerización controlada por nitróxidos, se determinó que la reactividad del doble enlace colgante era de  $k_p^*_{13}/k'_{11} = k_p^*_{23}/k'_{11} = 0.7$ . Esta variación en la reactividad aparente del doble enlace colgante se discutirá más adelante.



**Tabla 4.1. Coeficientes cinéticos empleados.**

Parámetro	Unidades	Valor o funcionalidad	Comentarios	Referencia
$k_d$ (BPO)	$s^{-1}$	$6.94 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{29229}{RT}\right)$	R en cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> T en K	[130]
$k_d$ (DTBP)	$s^{-1}$	$4.2 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{36675.2}{RT}\right)$	R en cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> T en K	[131]
$f_0$ (BPO)		0.549 - 0.551	Dependiente de la temperature, valor ajustado	Este trabajo
$f_0$ (DTBP)		0.7-0.71	Dependiente de la temperature, valor ajustado	Este trabajo
$k'_{da,ij}$	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$5.03 \times 10^9 \exp\left(-\frac{3722}{RT}\right)$	R en cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> T en K	[96]
$k'_{a,ij}$	$s^{-1}$	$2.0 \times 10^3 \exp\left(-\frac{29683}{RT}\right)$	R en cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> T en K	[96]
$k_{da2}$	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$5.03 \times 10^9 \exp\left(-\frac{3722}{RT}\right)$	$k_{da2}$ sólo para el caso unimolecular, para casos bimoleculares se hace cero	[96]
$k_{a2}$	$s^{-1}$	$2.0 \times 10^3 \exp\left(-\frac{29683}{RT}\right)$	$k_{a2}$ sólo para el caso unimolecular, para casos bimoleculares se hace cero	[96]

**Tabla 4. 1. Coeficientes cinéticos empleados  
(continuación).**

Parámetro	Unidades	Valor o funcionalidad	Comentarios	Referencia
$k_{da3}$	$L mol^{-1} s^{-1}$	$5.03 \times 10^9 \exp\left(-\frac{3722}{RT}\right)$	R en cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> T en K	[96]
$k_{a3}$	$s^{-1}$	$2.0 \times 10^3 \exp\left(-\frac{29683}{RT}\right)$	R en cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> T en K	[96]
$k_{dim, ij}$	$L mol^{-1} s^{-1}$	$2.51184 \times 10^4 \exp\left(-\frac{22347}{RT}\right)$	R en cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> T en K	[95]
$k_{thi, i}$	$L mol^{-1} s^{-1}$	$6.359 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{36598.55}{RT}\right)$	R en cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> T en K	[96]
$k_i^\circ$	$L mol^{-1} s^{-1}$	$4.27 \times 10^7 \exp\left(-\frac{7767.13}{RT}\right)$	R en cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> T en K	[96]
$k'_{11}$	$L mol^{-1} s^{-1}$	$4.27 \times 10^7 \exp\left(-\frac{7767.13}{RT}\right)$	R en cal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> T en K	[96]
$k'_{22}$	$L mol^{-1} s^{-1}$	$1.32 k'_{11}$	Para la mezcla usada	Este trabajo
$r_1 (=k'_{11}/k'_{12})$	$L mol^{-1} s^{-1}$	0.295	Para la mezcla usada	Este trabajo
$r_2 (=k'_{22}/k'_{21})$	$L mol^{-1} s^{-1}$	1.388	Para la mezcla usada	Este trabajo

**Tabla 4. 1. Coeficientes cinéticos empleados  
(continuación).**

Parámetro	Unidades	Valor o funcionalidad	Comentarios	Referencia
$k'_{31}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$0.045 k'_{11}$	Para la mezcla usada	Este trabajo
$k'_{32}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$0.064 k_{11}$	Para la mezcla usada	Este trabajo
$k'_{p^*_{13}}, k'_{p^*_{23}}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$0.2 k_{11}$	Para la mezcla usada, caso convencional	Este trabajo
$k'_{p^*_{13}}, k'_{p^*_{23}}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$0.7 k_{11}$	Para la mezcla usada, caso controlado, valor ajustado	Este trabajo
$k'_{p^*_{33}}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0.0		[84]
$k'_{z,i}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0.0	Inhibidor no empleado	---
$k'_{fn,i}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0.0	Despreciada	Este trabajo
$k'_{fm,ij}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2.31 \times 10^6 \exp\left(-\frac{27440}{RT}\right)$	R en $\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ T en K	[132]
$k'_{fD,i}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0.0	Despreciada	Este trabajo
$k'_{fp,ij}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0.0	Despreciada	Este trabajo

**Tabla 4.1. Coeficientes cinéticos empleados  
(continuación).**

Parámetro	Unidades	Valor o funcionalidad	Comentarios	Referencia
$k'_{ft,i}$	$L mol^{-1} s^{-1}$	0.0	Agente de transferencia no presente	---
$k'_{tc,ij}$	$L mol^{-1} s^{-1}$	$3.8186 \times 10^9 \exp\left(-\frac{1903.35}{RT}\right)$		[84]
$k'_{td,ij}$	$L mol^{-1} s^{-1}$	$2.19 \times 10^5 \exp\left(-\frac{27440.5}{RT}\right)$		[132]
$k_{decomp}$	$s^{-1}$	$5.7 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{36552.2}{RT}\right)$	R en $cal mol^{-1} K^{-1}$ T en K	[133]
$k_{h3}$	$L mol^{-1} s^{-1}$	0.04-0.07	Valores ajustados	Este trabajo
$k_{pr}$	$L mol^{-1} s^{-1}$	$4.7342 \times 10^4 \exp\left(-\frac{9560}{RT}\right)$	R en $cal mol^{-1} K^{-1}$ T en K	[115]
$k_{iNO}$	$L mol^{-1} s^{-1}$	$6 \times 10^{-7}$		[90]

Los valores para los cocientes de reactividad mostrados en la tabla 4.1 corresponden a la mezcla de isómeros utilizada por Tuinman et al. [26]. Dichos cocientes de reactividad se obtuvieron usando las relaciones mostradas en la tabla 4.2, que se basan en una regla de mezclado para los isómeros meta y para del divinilbenceno, los cuales presentan diferente reactividad [84]. Para el cálculo de la reactividad del doble enlace colgante para el caso convencional se emplearon las relaciones mostradas en la tabla 4.3. Como se aprecia, la reactividad del doble enlace es función de la fracción inicial de monómero divinílico. Para el caso de la copolimerización controlada con agentes nitróxidos, la reactividad aparente del doble enlace se asumió constante. Dicha suposición pareció ser válida a las condiciones estudiadas.

**Tabla 4.2. Cocientes de reactividad del copolímero.**

Parámetro	Unidades	Valor o funcionalidad	Referencia
$k'_{22}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\left(\frac{k'_{22}}{k'_{11}}\right)_m = 0.95$ $\left(\frac{k'_{22}}{k'_{11}}\right)_p = 1.9$	[84]
$(r_1)_m$	adimensional	$\left(\frac{k'_{11}}{k'_{12}}\right)_m = 0.4$	[84]
$(r_2)_m$	adimensional	$\left(\frac{k'_{22}}{k'_{21}}\right)_m = 1.0$	[84]
$(r_1)_p$	adimensional	$\left(\frac{k'_{11}}{k'_{12}}\right)_p = 0.13$	[84]
$(r_2)_p$	adimensional	$\left(\frac{k'_{22}}{k'_{21}}\right)_p = 2.0$	[84]
$(r_1)_{\text{mezcla}}$ $(r_2)_{\text{mezcla}}$	adimensional	$(r_i)_{\text{mezcla}} = \frac{n^0_{p\text{DVB}} (r_i)_p + n^0_{m\text{DVB}} (r_i)_m}{n^0_{p\text{DVB}} + n^0_{m\text{DVB}}}$	[84]
$k'_{31}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\left(\frac{k'_{31}}{k'_{11}}\right)_m = 0.0067$ $\left(\frac{k'_{31}}{k'_{11}}\right)_p = 0.109$	[84]
$k'_{32}$	$L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\left(\frac{k'_{32}}{k'_{31}}\right)_m = r_2$	[84]

**Tabla 4.3. Constantes cinéticas para macromonómeros\*.**

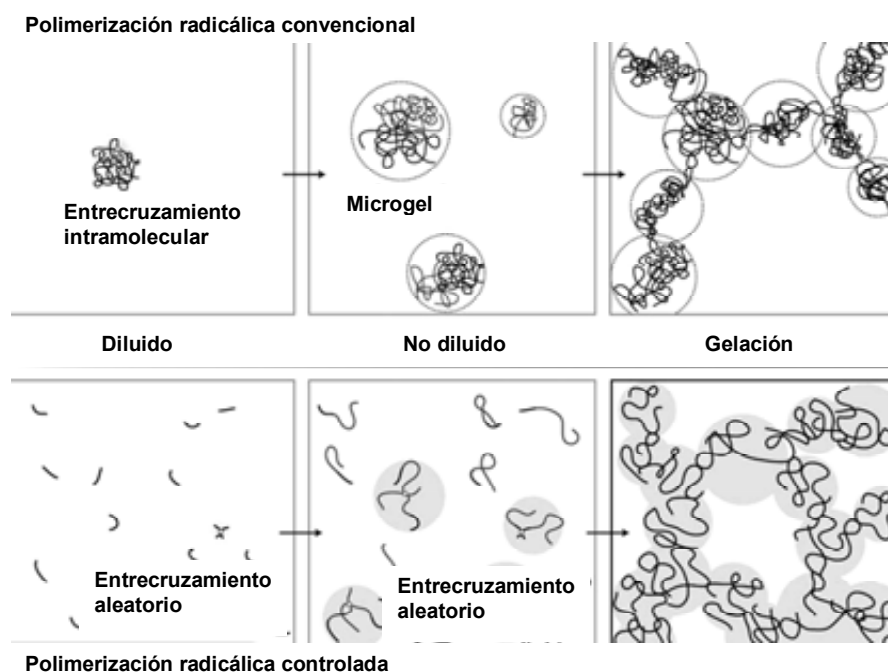
Parámetro	Unidades	Valor o funcionalidad	Referencia
$k'_{p^*3i}$	$L mol^{-1} s^{-1}$	$\left(\frac{k'_{p^*3i}}{k'_{11}}\right)_m = 2 \left(\frac{k'_{p^*3i}}{k'_{11}}\right)_p$ $\left(\frac{k'_{p^*3i}}{k'_{11}}\right)_p = 0.0626 + \frac{1.245 \times 10^{-3}}{f_{20}}$	[84]
$(k'_{p^*3i})_{mezcla}$	$L mol^{-1} s^{-1}$	$(k'_{p^*3i})_{mezcla} = \frac{n^0_{pDVB} (k'_{p^*3i})_p + n^0_{mDVB} (k'_{p^*3i})_m}{n^0_{pDVB} + n^0_{mDVB}}$	[84]
$k'_{p^*33}$	$L mol^{-1} s^{-1}$	0.0	[84]

\* Relaciones empleadas sólo para la copolimerización convencional. Para el caso controlado se asume un valor constante.

#### 4.2.2. Parámetros de volumen libre y ciclación

En la tabla 4.4 se muestran los parámetros de ciclación y en la tabla 4.5 los parámetros de volumen libre y propiedades físicas empleadas en este trabajo. Tal como se indica en las tablas, algunos valores tuvieron que ser reajustados. En el caso de la copolimerización convencional en masa, se asignó un valor de 0.25 para el parámetro de ciclación primaria, tal como fue reportado por Vivaldo-Lima et al <sup>[84]</sup>. Sin embargo, se asumió un valor de 0.05 para la copolimerización controlada, considerando que la ciclación se ve reducida para las copolimerizaciones controladas que llevan a la formación de una red polimérica, tal como se ha reportado en la literatura <sup>[13,15,19,20]</sup>. En la sección 4.11 se discute más sobre este término. Una explicación que ofrecen Ide y Fukuda <sup>[20]</sup> para entender esta menor ciclación en las redes poliméricas obtenidas mediante el caso controlado es la siguiente: en el sistema convencional, se forma polímero muerto con tamaños de cadena elevados desde el inicio de la reacción, y se tiene una baja concentración de especies crecientes o propagantes, las cuales formarán preferentemente entrecruzamientos intramoleculares o ciclaciones durante las primeras etapas de la polimerización, cuando las cadenas aún se encuentran diluidas en el medio de reacción. A medida que la reacción procede, y el número de cadenas se incrementa, el entrecruzamiento intermolecular ocurrirá con mayor frecuencia y ocasionará que estas cadenas se hagan mucho más largas. Una vez que las cadenas grandes se formen, éstas se entrecruzarán con mayor efectividad con otras cadenas en comparación con lo que lo harán las cadenas aún cortas, produciéndose así cadenas de tamaño macroscópico, es decir, microgeles, incluso a bajas conversiones. A una conversión más alta, (conversión crítica), estos microgeles se enlazarán formando una enorme molécula, formándose así una red polimérica de tamaño prácticamente infinito. Bajo esta concepción, el gel formado a través de una polimerización convencional es esencialmente una colección de microgeles, siendo altamente heterogéneo. Por otro lado, en un sistema viviente, la concentración de cadenas crecientes es alta y constante desde el inicio de la reacción,

favoreciéndose el entrecruzamiento intermolecular, con una reducida ciclación. Los entrecruzamientos se efectuarán de forma casi aleatoria durante el transcurso de la polimerización, formando una red altamente homogénea (Esquema 4.1).



**Esquema 4.1.** Representación esquemática de las reacciones de entrecruzamiento para la polimerización convencional y controlada, de acuerdo a Ide y Fukuda <sup>[20]</sup>.

El parámetro de volumen libre para el entrecruzamiento se hizo cero. Aunque seguramente la reacción de entrecruzamiento se ve afectada por efectos difusionales, dado que involucra a dos moléculas poliméricas, aquí se atribuyeron los efectos difusionales para esta reacción al valor aparente del coeficiente cinético de la reacción de entrecruzamiento.

**Tabla 4.4. Parámetros de ciclación.**

Parámetro	Unidades	Valor o funcionalidad	Comentarios	Referencia
$k_{cp}$	adimensional	0.25	Copolimerización convencional	[84]
$k_{cp}$	adimensional	0.05	Copolimerización controlada, (valor supuesto)	Este trabajo

**Tabla 4.5. Parámetros de volumen libre y propiedades físicas.**

Parámetro	Unidades	Valor o funcionalidad	Comentarios	Referencia
$\beta_i$	adimensional	0.001		[84]
$\beta_p$	adimensional	0.1		[84]
$\beta_z$	adimensional	0.0	Inhibidor no empleado	---
$\beta^*_p$	adimensional	0.0	Efectos difusionales atribuidos al valor aparente de $k^*_p$	Este trabajo
$\beta_a$	adimensional	0.1		Este trabajo
$\beta_d$	adimensional	a) 0.1 b) 0.3	a) Para homopolimerización b) para copolimerización	Este trabajo
$\beta_{fin}$	adimensional	0.0	Transferencia al iniciador no considerada	Este trabajo
$\beta_{fm}$	adimensional	0.0	Efectos difusionales despreciados	Este trabajo
$\beta_{fD}$	adimensional	0.0	Transferencia al dímero no considerada	Este trabajo
$\beta_{fp}$	adimensional	0.0	Transferencia al dímero no considerada	Este trabajo



**Tabla 4.5. Parámetros de volumen libre y propiedades físicas  
(continuación).**

Parámetro	Unidades	Valor o funcionalidad	Comentarios	Referencia
$\beta_{FT}$	adimensional	0.0	Agente de transferencia no empleado	---
$\beta_t$	adimensional	a) 0.2 b) 0.465	a) Homopolimerización controlada b) Homo y copolimerización convencional y controlada	a) Este trabajo b) [84]
$C_{rd}$	L mol <sup>-1</sup>	135.0		[84]
$T_{g_{Estireno}}$	K	167.15		[84]
$T_{g_{DVB}}$	K	183.15		[84]
$T_{g_{Poliestireno}}$	K	366.65	Se asume la misma para el copolímero con DVB vivo, muerto o durmiente.	[84]
$T_{g_{INI}}$	K	173.15	Valor supuesto	Este trabajo
$T_{g_z}$	K	0.0	Inhibidor no empleado	---
$T_{g_T}$	K	0.0	Agente de transferencia no empleado	---

**Tabla 4.5. Parámetros de volumen libre y propiedades físicas  
(continuación).**

Parámetro	Unidades	Valor o funcionalidad	Comentarios	Referencia
T <sub>gONX</sub>	K	173.15	Valor supuesto	Este trabajo
α <sub>Estireno</sub>	K <sup>-1</sup>	0.001		[84]
α <sub>DVB</sub>	K <sup>-1</sup>	0.0008		[84]
α <sub>Poliestireno</sub>	K <sup>-1</sup>	4.8×10 <sup>-4</sup>	Se asume la misma para el copolímero con DVB vivo, muerto o durmiente.	[84]
α <sub>Z</sub>	K <sup>-1</sup>	0.0	Inhibidor no empleado	---
α <sub>T</sub>	K <sup>-1</sup>	0.0	Agente de transferencia no empleado	---
α <sub>INI</sub>	K <sup>-1</sup>	0.007	Valor supuesto	Este trabajo
α <sub>NOX</sub>	K <sup>-1</sup>	0.007	Valor supuesto	Este trabajo
ρ <sub>Estireno</sub>	Kg L <sup>-1</sup>	0.924 - 9.16×10 <sup>-4</sup> (T)	T en °C	[84]
ρ <sub>DVB</sub>	Kg L <sup>-1</sup>	0.9651 - 9.898×10 <sup>-4</sup> (T)	T en °C	[84]

**Tabla 4.5. Parámetros de volumen libre y propiedades físicas  
(continuación).**

<b>Parámetro</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor o funcionalidad</b>	<b>Comentarios</b>	<b>Referencia</b>
PM <sub>Estireno</sub>	g mol <sup>-1</sup>	104.15		
PM <sub>DVB</sub>	g mol <sup>-1</sup>	131.2		
PM <sub>BPO</sub>	g mol <sup>-1</sup>	242.23		
PM <sub>DTBP</sub>	g mol <sup>-1</sup>	146.2		
PM <sub>TEMPO</sub>	g mol <sup>-1</sup>	156.25		

### **4.3. Modelación para casos simplificados**

Aunque el motivo principal de esta tesis es el desarrollo e implementación de un método matemático que permita predecir la cinética para la copolimerización radicalica con entrecruzamiento de monómeros vinílicos y divinílicos para el caso controlado/“vivo”, empleando radicales tipo nitróxido como especie mediadora, se realizaron modelaciones para casos mas sencillos con el fin de verificar la capacidad de reproducir los datos experimentales disponibles en la literatura y probar la efectividad del modelo. Por lo tanto, se realizaron modelaciones para los casos de homo y copolimerización convencional de estireno, y para la homopolimerización de estireno mediada por nitróxidos. Los resultados se presentan a continuación.

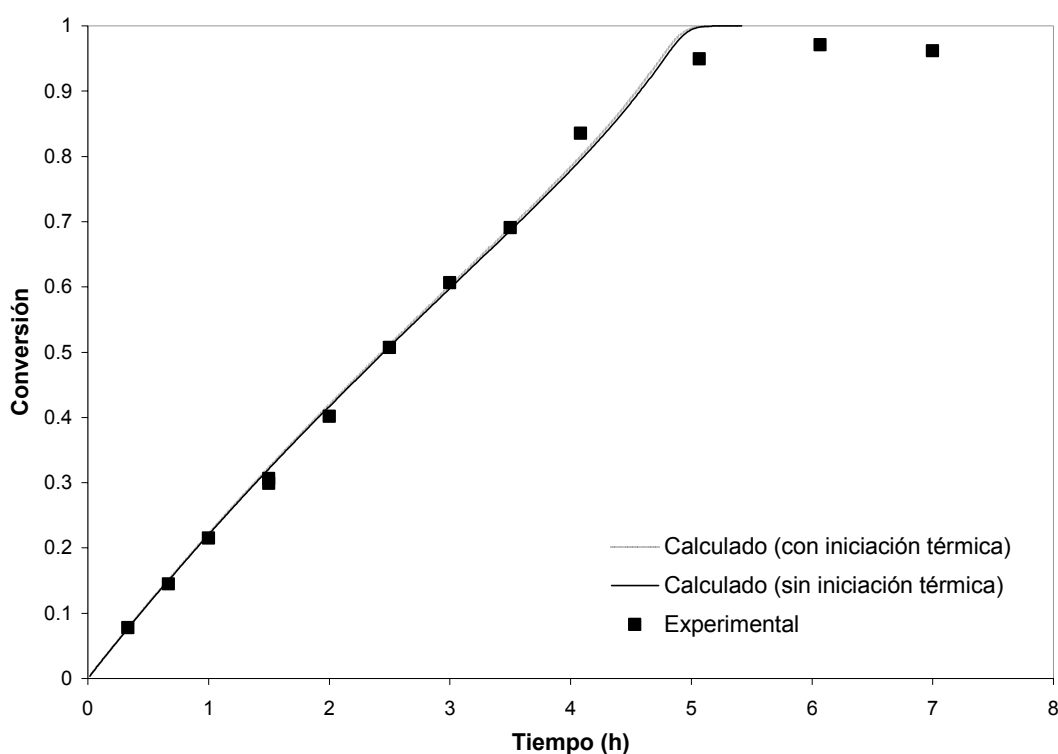
#### **4.3.1. Modelación de la homopolimerización de estireno**

Para evaluar las predicciones del modelo para el caso de la homopolimerización convencional de estireno, se tomaron como referencia los datos experimentales generados por Tuinman et al. <sup>[26]</sup> para esta reacción efectuada en masa. Las condiciones de polimerización empleadas se resumen en la tabla 4.6. En la figura 4.1 se comparan los resultados obtenidos con el modelo y los datos experimentales para la conversión en función del tiempo. Se observa un buen ajuste durante prácticamente todo el tiempo de reacción, incluso a altas conversiones, lo que indica que el modelo es capaz de predecir

correctamente la presencia de autoaceleración, la cual es una característica importante para estos sistemas de polimerización, principalmente a altas conversiones <sup>[134]</sup>.

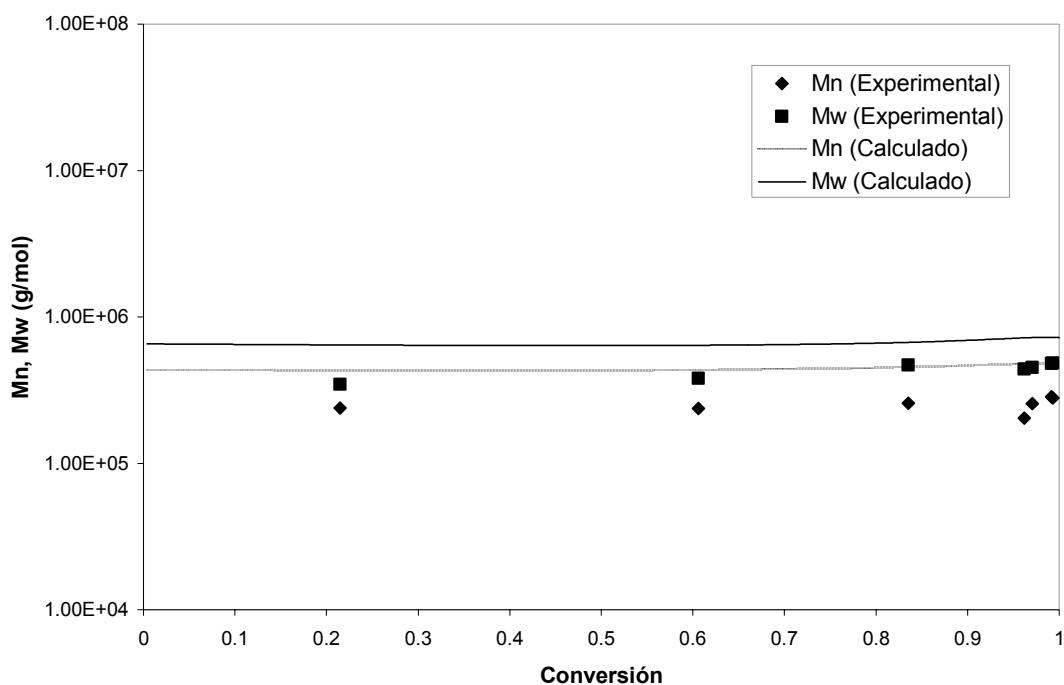
**Tabla 4.6. Condiciones de reacción empleados en las figuras 4.1-4.3 (Condiciones de Tuinman et al. <sup>[26]</sup>)**

Propiedad	Valor
Concentración inicial de monómero	8.7 M
Concentración inicial de DTBP	0.006 M
Temperatura	125 °C

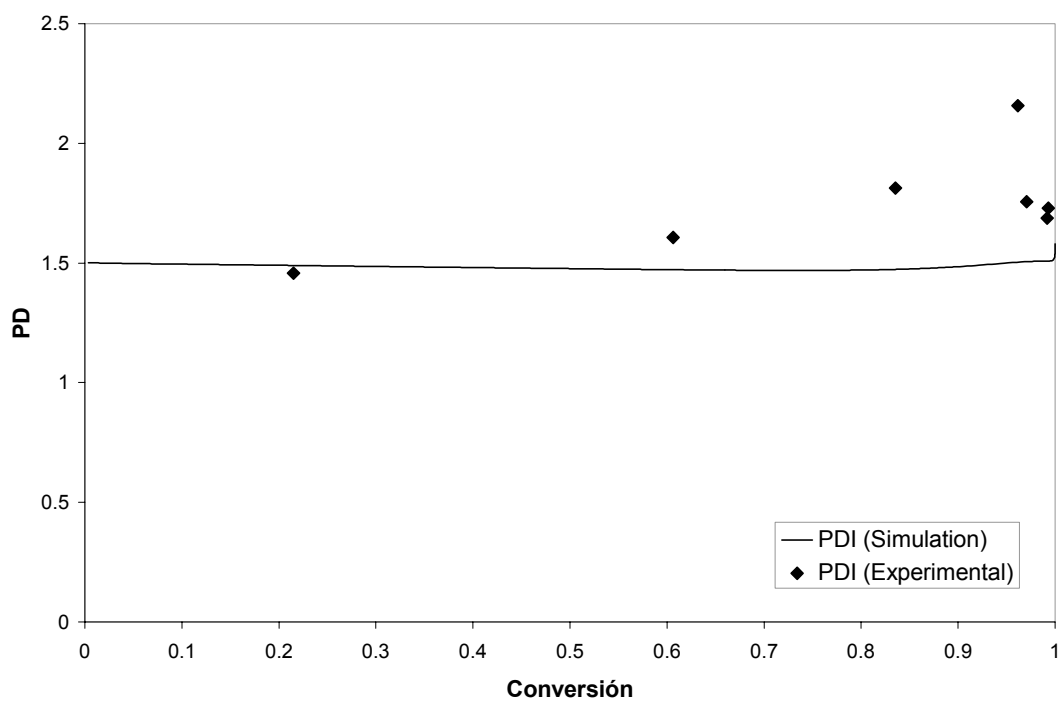


**Figura 4.1. Conversión contra tiempo para la polimerización en masa de estireno en las condiciones mostradas en la tabla 4.6. Se comparan los datos calculados con y sin la inclusión de la iniciación térmica. Datos experimentales de Tuinman et al <sup>[26]</sup>.**

Las predicciones para los pesos moleculares promedio en número y masa se muestran en la figura 4.2. Aunque los valores obtenidos son ligeramente mayores que los datos experimentales, estos valores muestran una tendencia aceptable. En la figura 4.3 se muestran los datos obtenidos para el índice de polidispersidad obtenido bajo estas condiciones. El valor calculado se mantiene cercano a 1.5 durante todo el periodo de reacción, aunque el valor experimental crece alcanzando un máximo de alrededor de 2.0 para después descender. En éste caso, ni los pesos moleculares ni la polidispersidad varían ante la presencia de iniciación térmica, por lo que no se presentan comparaciones para estos casos.



**Figura 4.2.** Comparación de los datos experimentales y calculados para los pesos moleculares promedio en número y en masa para la polimerización en masa de estireno en las condiciones mostradas en la tabla 4.6. Datos experimentales de Tuinman et al<sup>[26]</sup>.



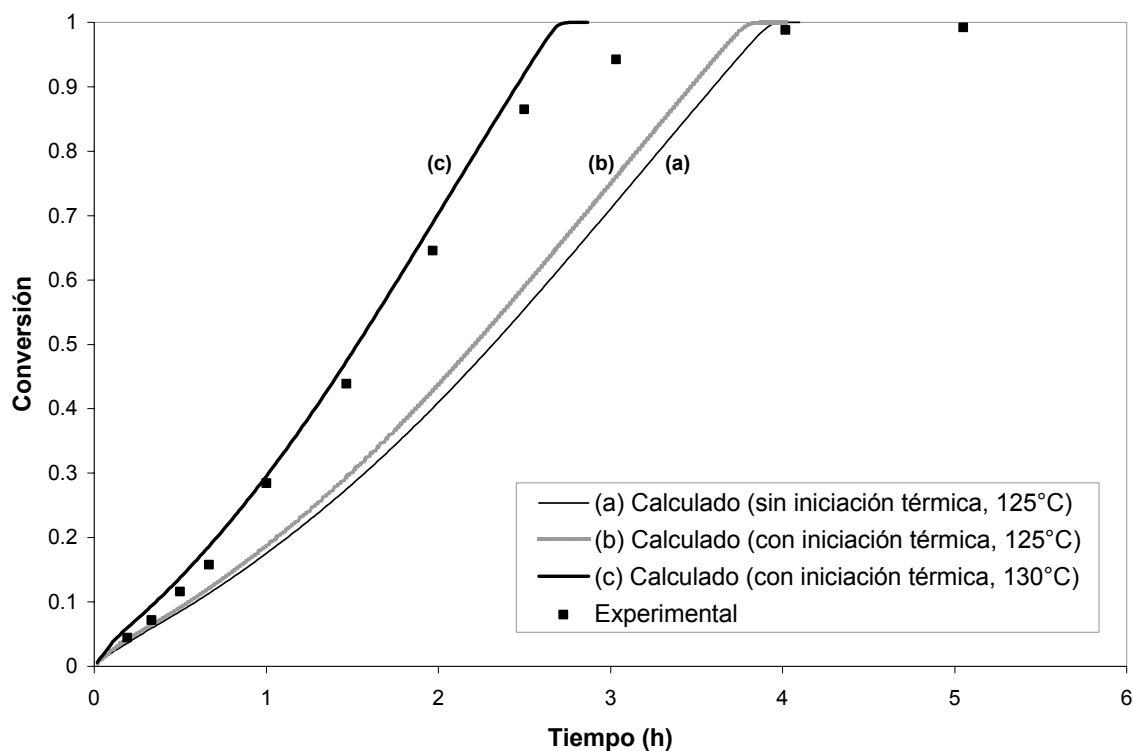
**Figura 4.3.** Índice de polidispersidad experimental y calculada para la polimerización en masa de estireno en las condiciones mostradas en la tabla 4.6. Datos experimentales de Tuinman et al<sup>[26]</sup>.

### 4.3.2. Modelación de la copolimerización convencional de estireno y divinilbenceno

Para validar la efectividad del modelo en su predicción de la cinética de copolimerización, se compararon los datos obtenidos mediante el modelo y los datos experimentales generados por Tuinman et al. <sup>[26]</sup> para el caso de la copolimerización convencional de estireno y divinilbenceno efectuada en masa. Las condiciones de polimerización empleadas se resumen en la tabla 4.7. Los datos para la conversión de monómero se muestran en la figura 4.4.

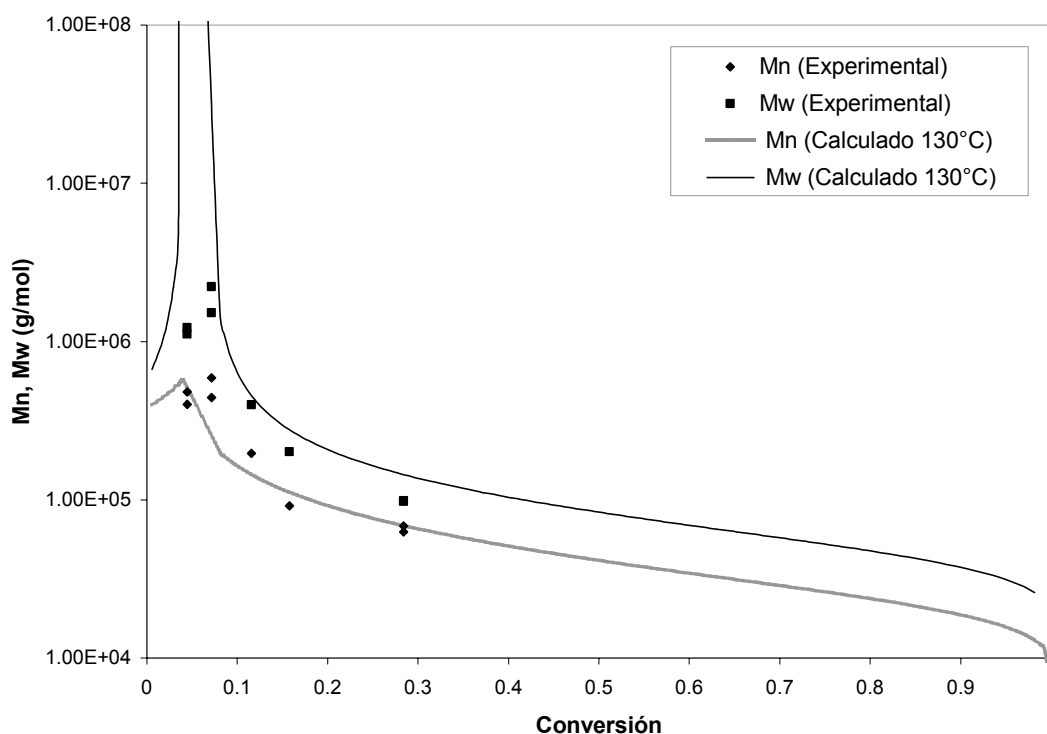
**Tabla 4.7. Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.4-4.6 (Condiciones de Tuinman et al. <sup>[26]</sup>)**

Propiedad	Valor
Concentración inicial de monómero (Estireno y DVB)	8.7 M
Fracción inicial de divinilbenceno	0.01
Concentración inicial de DTBP	0.006 M
Temperatura	125°C



**Figura 4.4.** Conversión contra tiempo para la copolimerización de estireno y divinilbenceno en masa, bajo las condiciones mostradas en la tabla 4.7. Datos experimentales de Tuinman et al <sup>[26]</sup>.

El perfil (a) se obtuvo sin considerar iniciación térmica, produciendo un estimado de la rapidez de reacción considerablemente bajo, respecto a los datos experimentales. Cuando se incluyó el paso de iniciación térmica en el mecanismo se obtuvo el perfil (b), que predice valores de conversión ligeramente más altos respecto al caso anterior, sin embargo, como se observa, en ninguno de estos dos casos se predice adecuadamente la rapidez de la reacción. Zhu et al. <sup>[135]</sup> demostraron que para el caso en reacciones de polimerización donde se obtiene un gel, aún cuando se logre mantener isotérmicamente el exterior de la ampollita en la que se efectúa la reacción, se presenta la dificultad de homogeneizar la temperatura en el interior debido al medio altamente viscoso que ocasiona problemas de transferencia de energía, originándose un perfil de temperatura que se incrementa considerablemente en el centro, de alrededor de 5 a 10°C mayor que el del exterior. Con base en lo anterior, se modeló la reacción empleando una temperatura de 130°C, obteniéndose el perfil (c), que describe adecuadamente la rapidez de la reacción, comprobándose que los efectos térmicos son de suma importancia para describir una reacción de polimerización que lleva a la formación de una red polimérica.

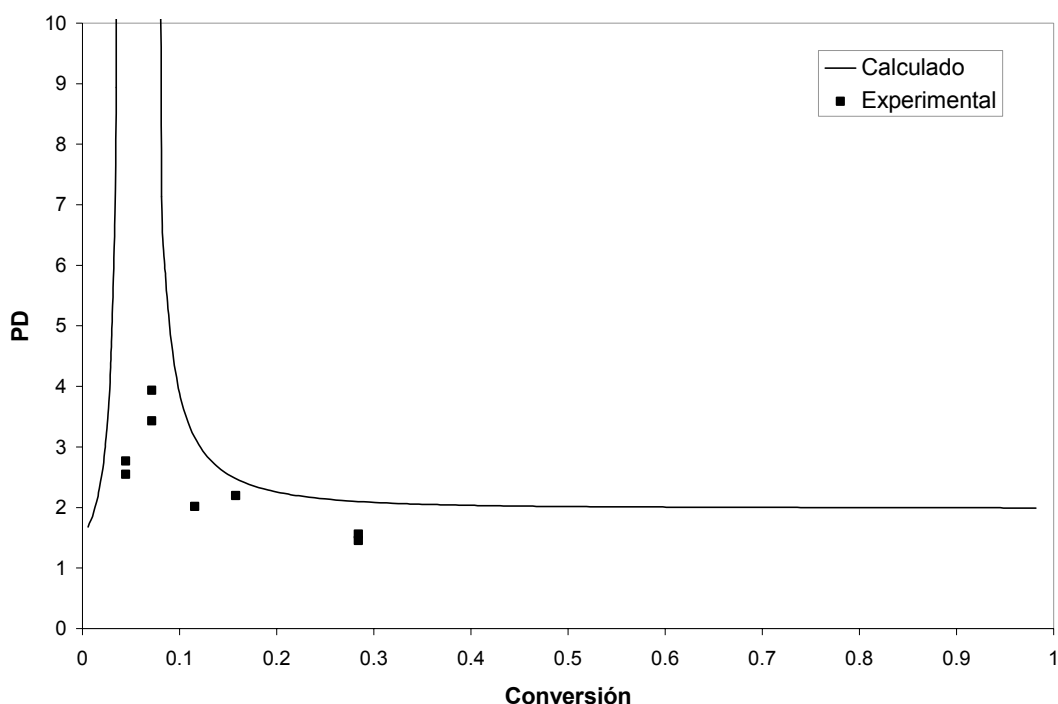


**Figura 4.5.** Comparación de los datos experimentales y calculados para los pesos moleculares promedio en número y en masa para la copolimerización de estireno y divinilbenceno, en las condiciones mostradas en la tabla 4.7, excepto por la temperatura, considerando un incremento de 5°C. Datos experimentales de Tuinman et al <sup>[26]</sup>.

Los pesos moleculares promedio en número y masa, así como la polidispersidad no se afectan significativamente al considerar el incremento en la temperatura. Los resultados para éstos se muestran en las figuras 4.5 y 4.6, incluyendo sólo los perfiles obtenidos al incluir el incremento de 5°C en la temperatura. Después del punto de gelación, los datos experimentales y calculados muestran valores de Mn, Mw y polidispersidad, sólo para la parte soluble. En la figura 4.5 se observa cómo ambos pesos

moleculares crecen al inicio de la reacción. Sin embargo  $M_w$  rápidamente diverge y crece indefinidamente en las cercanías del punto de gelación, alcanzado a muy baja conversión. Durante el periodo postgel, ambos pesos moleculares disminuyen gradualmente. En las cercanías a este punto, la polidispersidad alcanza valores muy altos, dado el elevado valor de  $M_w$ , para después caer y mantenerse en un valor cercano a 2.0 en la fase soluble.

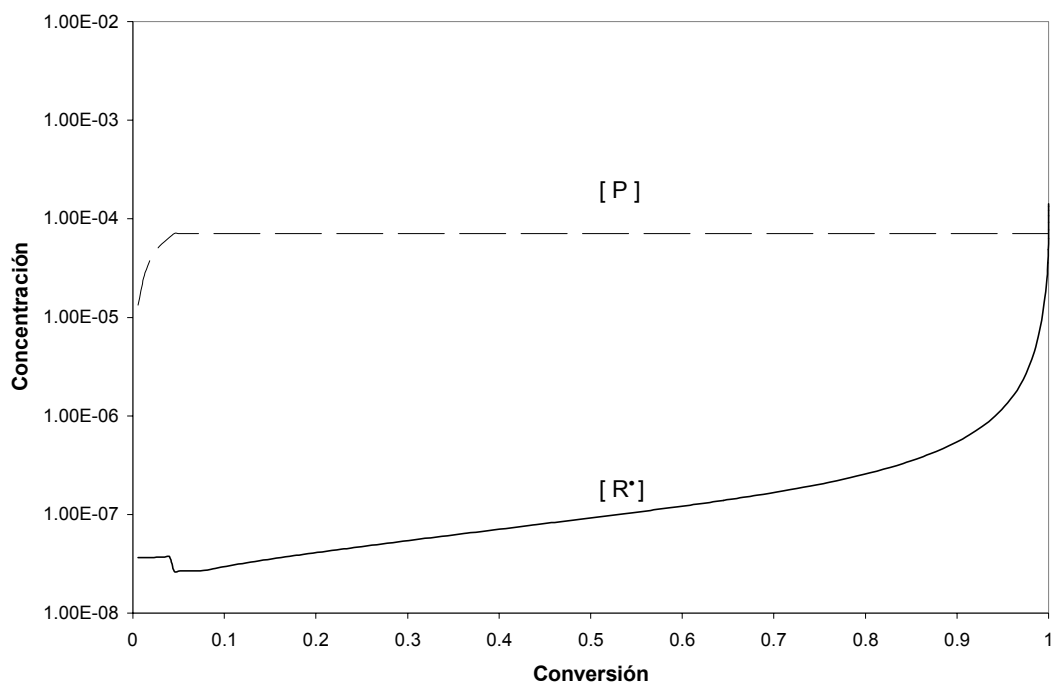
El modelo predice que el punto de gelación se obtiene a una conversión de 0.043 bajo las condiciones consideradas, que corresponde a un tiempo de reacción de aproximadamente 7 minutos. Esta conversión tan baja a la cual se alcanza el punto de gelación es debido a la alta temperatura a la cual se efectuó experimentalmente la reacción de copolimerización ( $125^{\circ}\text{C}$ ), a diferencia del resto de los datos experimentales reportados para este tipo de reacción, los cuales se efectúan a temperaturas más bajas, de alrededor de  $70^{\circ}\text{C}$  [84]. Por tanto, las condiciones de reacción reportadas por Tuinman et al. [26] permiten analizar la reacción de copolimerización convencional a altas temperaturas.



**Figura 4.6.** Índice de polidispersidad experimental y calculada para la copolimerización de estireno y divinilbenceno en masa, en las condiciones mostradas en la tabla 4.7, pero empleando  $T=130^{\circ}\text{C}$ . Datos experimentales de Tuinman et al [26].

La figura 4.7 muestra las predicciones del modelo para las especies presentes en la copolimerización bajo las condiciones mostradas en la tabla 1. El polímero muerto es la especie predominante durante casi todo el transcurso de la reacción, manteniéndose a una concentración prácticamente constante. La concentración de polímero vivo es varios órdenes de magnitud más bajo que la del polímero muerto al inicio de la polimerización, pero tiene un crecimiento constante desde bajas conversiones tras el establecimiento del punto de gelación. A altas conversiones la concentración de polímero vivo se incrementa drásticamente, superando a la concentración de polímero muerto.





**Figura 4.7.** Concentración de las especies presentes en la copolimerización convencional: polímero vivo ( $R'$ ) y polímero muerto ( $P$ ).

#### 4.3.3. Modelación de la homopolimerización de estireno mediada por TEMPO

A continuación se presentan los resultados obtenidos para el caso de la homopolimerización del estireno controlada por agentes nitróxidos. Se emplean los datos reportados por Tuinman et al. <sup>[26]</sup> para la reacción de polimerización de estireno controlada por TEMPO. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 4.8.

**Tabla 4.8. Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.8-4.11 (Condiciones de Tuinman et al. <sup>[26]</sup>)**

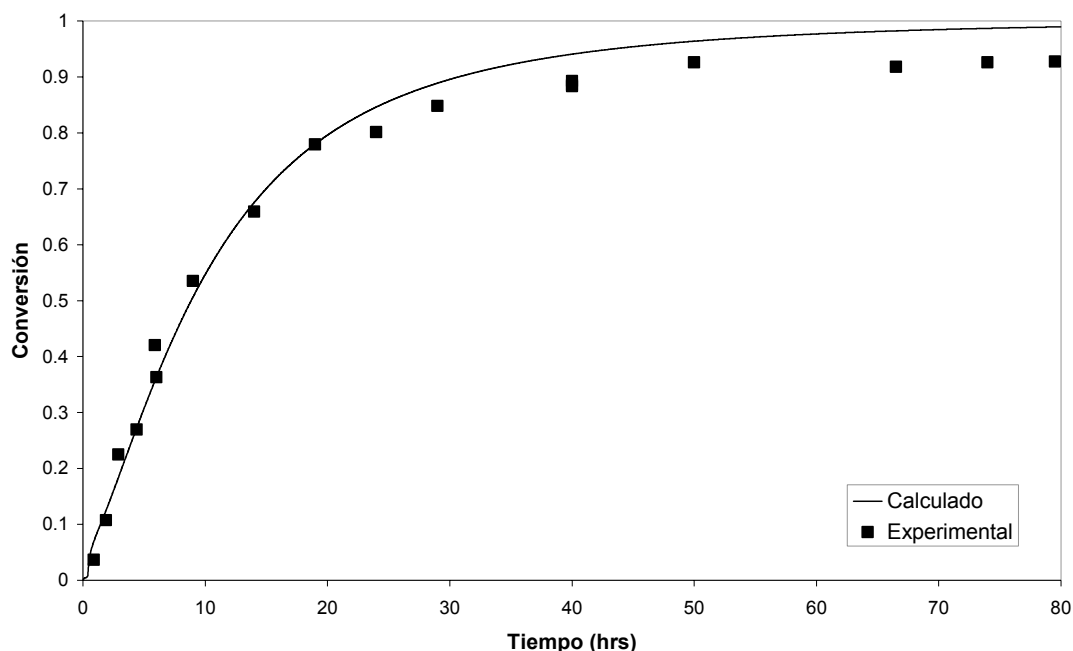
Propiedad	Valor
Concentración inicial de monómero	8.7278 M
Concentración inicial de BPO	0.0355 M
Concentración inicial de TEMPO	0.0396 M
Temperatura	120 °C

---

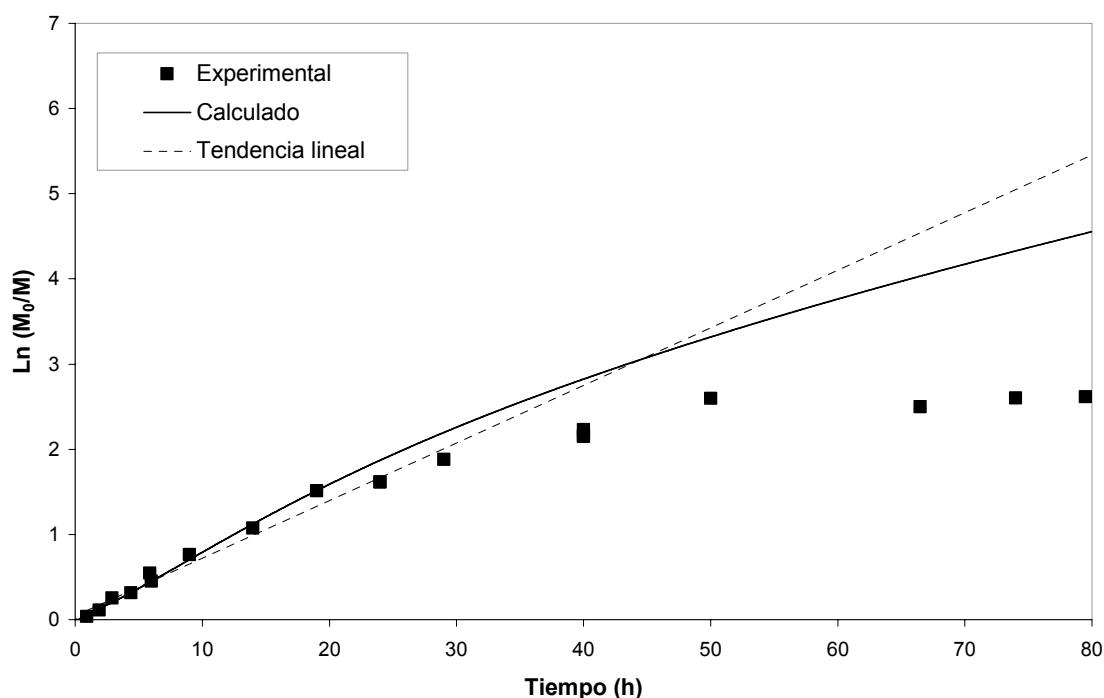
Aunque esta reacción ha sido objeto de múltiples investigaciones, tanto experimentales como teóricas, aún se requiere de más estudios para lograr un completo entendimiento de esta reacción. Por ejemplo, la reacción entre TEMPO y BPO ha mostrado ser un paso importante que consume ambas especies. Veregin et al.<sup>[115]</sup> midieron el consumo de TEMPO en presencia de BPO, reportando un coeficiente cinético de  $0.089 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para esta reacción a  $95^\circ\text{C}$  y una energía de activación de  $40 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ , de donde se calculó el factor preexponencial para esta reacción, presentado en la tabla 4.1. Sin embargo, como los mismos autores indican, estos valores sólo representan una ligera aproximación, ya que varios valores se ajustaban a las ecuaciones del modelo que obtuvieron. La reacción de descomposición de la alcoxiamina es otra reacción lateral presente en estos sistemas. Ohno et al.<sup>[133]</sup> reportaron el valor del coeficiente cinético de la descomposición del PS-TEMPO, que se presenta en la tabla 4.1. Bonilla et al.<sup>[85]</sup>, Belincanta et al.<sup>[96]</sup> y Roa et al.<sup>[97]</sup> incluyeron en su modelo sólo la descomposición de alcoxiaminas monoméricas, sin considerar la descomposición de alcoxiaminas poliméricas, que representa la mayor concentración de alcoxiaminas en el sistema. Otra reacción de importancia es la reacción entre el dímero de estireno y el controlador TEMPO, de la cual no existen reportes experimentales en la literatura. Algunos autores<sup>[85],[90],[96],[97]</sup> han empleado este valor como parámetro de ajuste en su modelo, reportando un intervalo de valores que varían desde 0.001 hasta  $1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dada la incertidumbre de estos valores y las diferencias entre dichos modelos y el desarrollado en este trabajo, este valor fue empleado de nuevo como factor de ajuste del modelo, obteniéndose un valor de 0.05. Roa et al.<sup>[97]</sup> presentaron un análisis de la importancia de los efectos difusionales en este sistema de reacción, empleando valores de 0.465, 0.1, 0.01 y 0.1 para los parámetros de volumen libre de terminación, propagación, activación y desactivación, respectivamente. Los valores empleados en el presente trabajo difieren para la terminación y activación, utilizándose valores de 0.2 y 0.1, respectivamente. La diferencia entre los valores reportados por Roa et al.<sup>[97]</sup> y los empleados en este modelo pueden deberse a que el presente modelo incluye las ecuaciones 3.13 y 3.15 para la dependencia del tamaño de cadena en la terminación y a la inclusión de algunas reacciones laterales no incluidas en su análisis.

Una vez reajustado el modelo, se obtuvo el perfil de conversión contra tiempo, mostrado en la figura 4.8a. Se observa un razonable ajuste a bajas conversiones, pero a moderadas y altas conversiones, el modelo sobreestima el valor de la conversión. Al graficar  $\ln([M]/[M]_0)$  contra tiempo (figura 4.8b) se observa que la reacción sigue un comportamiento de primer orden sólo al inicio de la reacción, desviándose hacia valores menores respecto al comportamiento ideal. La incorporación de las reacciones laterales en el mecanismo permite modelar en cierto grado esta desviación, aunque no completamente.

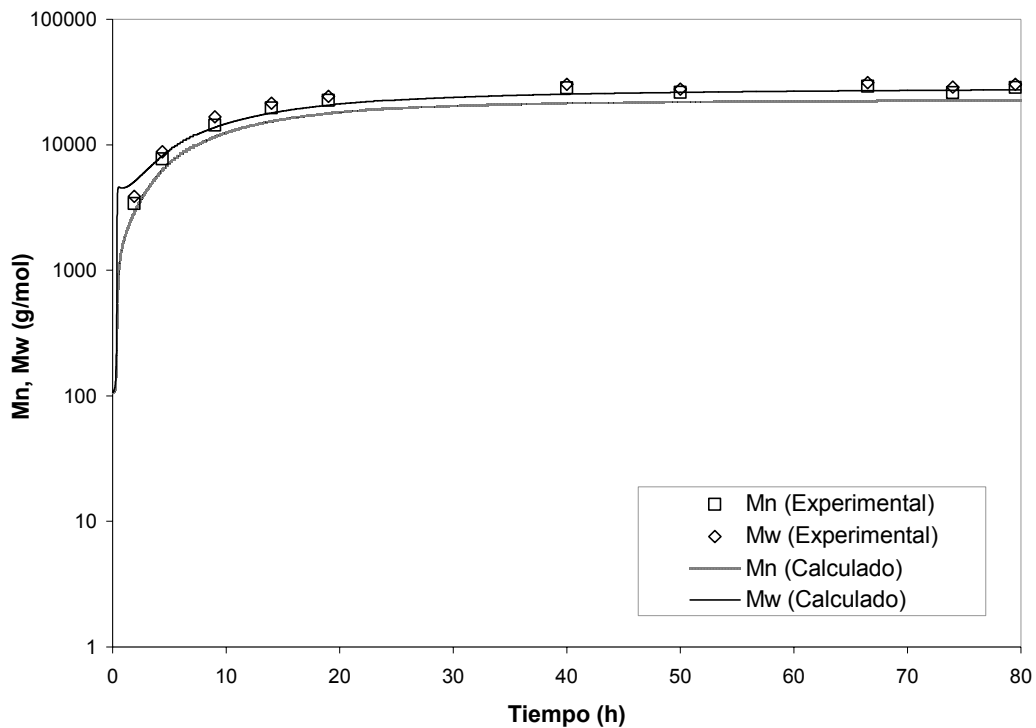
La evolución de pesos moleculares se muestra en la figura 4.9 Como se observa, se obtiene una buena predicción para dichas respuestas. Al graficar los pesos moleculares contra conversión, se obtiene una tendencia lineal, indicio del carácter viviente del sistema, aunque los valores calculados son ligeramente menores a los experimentales, tal como se muestra en la figura 4.10.



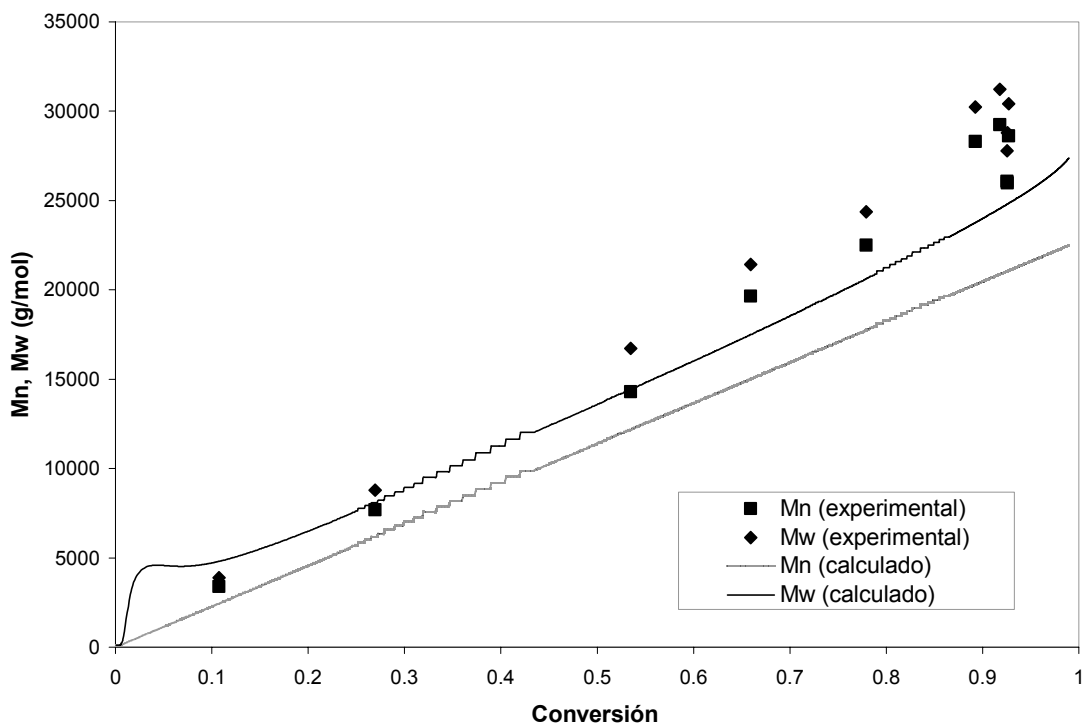
**Figura 4.8a.** Conversión contra tiempo para la polimerización de estireno en masa, empleando TEMPO como agente controlador, a las condiciones mostradas en la tabla 4.8. Datos experimentales de Tuinman et al <sup>[26]</sup>.



**Figura 4.8b.** Desviación del comportamiento de una cinética de primer orden respecto a la concentración de monómero. A medida que avanza la reacción, los datos experimentales se desvían de la tendencia lineal, calculada en la gráfica a partir de los datos experimentales al inicio de la reacción. El modelo puede predecir esta desviación, pero no se logra un ajuste completo.

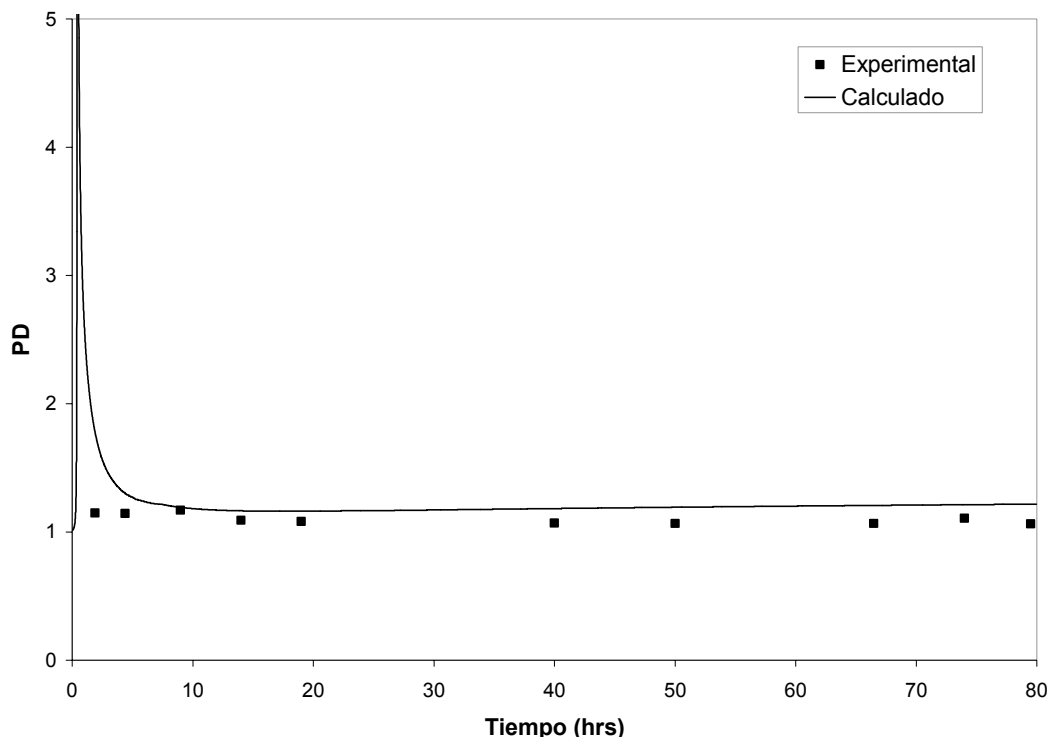


**Figura 4.9.** Comparación de los datos experimentales y calculados para los pesos moleculares promedio en número y en masa para la polimerización de estireno controlada con el agente nitróxido TEMPO, en las condiciones mostradas en la tabla 4.8. Datos experimentales de Tuinman et al <sup>[26]</sup>.



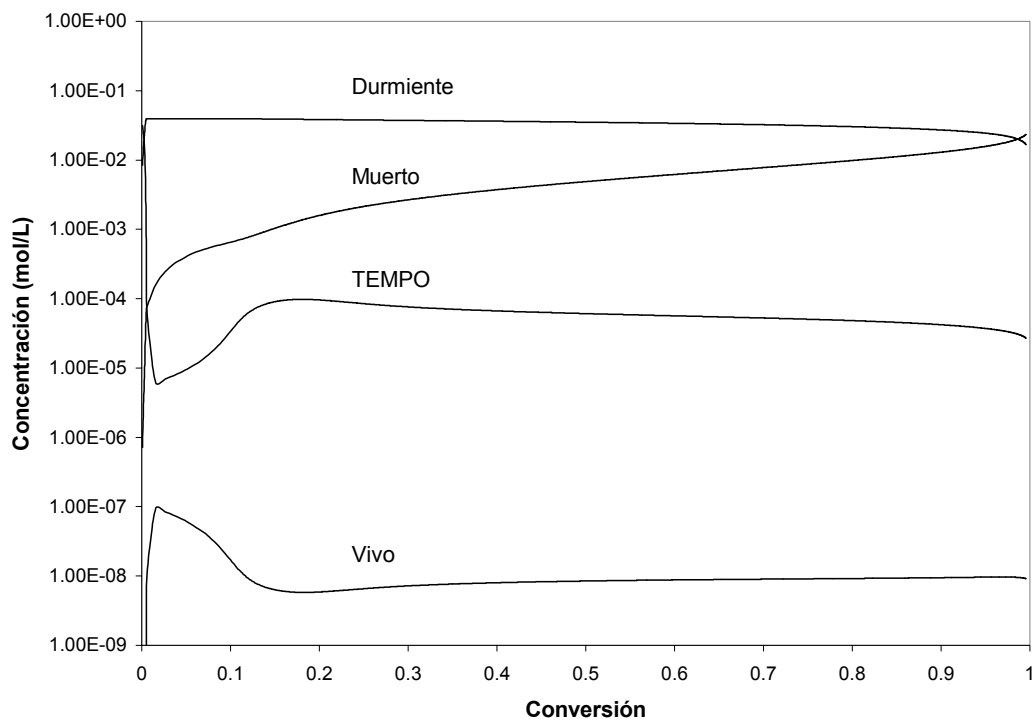
**Figura 4.10.** Pesos moleculares promedio en número y masa contra conversión. Datos experimentales de Tuinman et al <sup>[26]</sup>.

El índice de polidispersidad de muestra en la figura 4.11. Como se muestra en dicha figura, la polidispersidad presenta valores muy altos a muy bajas conversiones, tal como ha sido obtenido por Belincanta et al <sup>[96]</sup>. Después de este incremento, la polidispersidad se mantiene en valores muy cercanos a 1.2 durante todo el resto de la reacción, lo cual es otro indicio del carácter viviente del sistema.

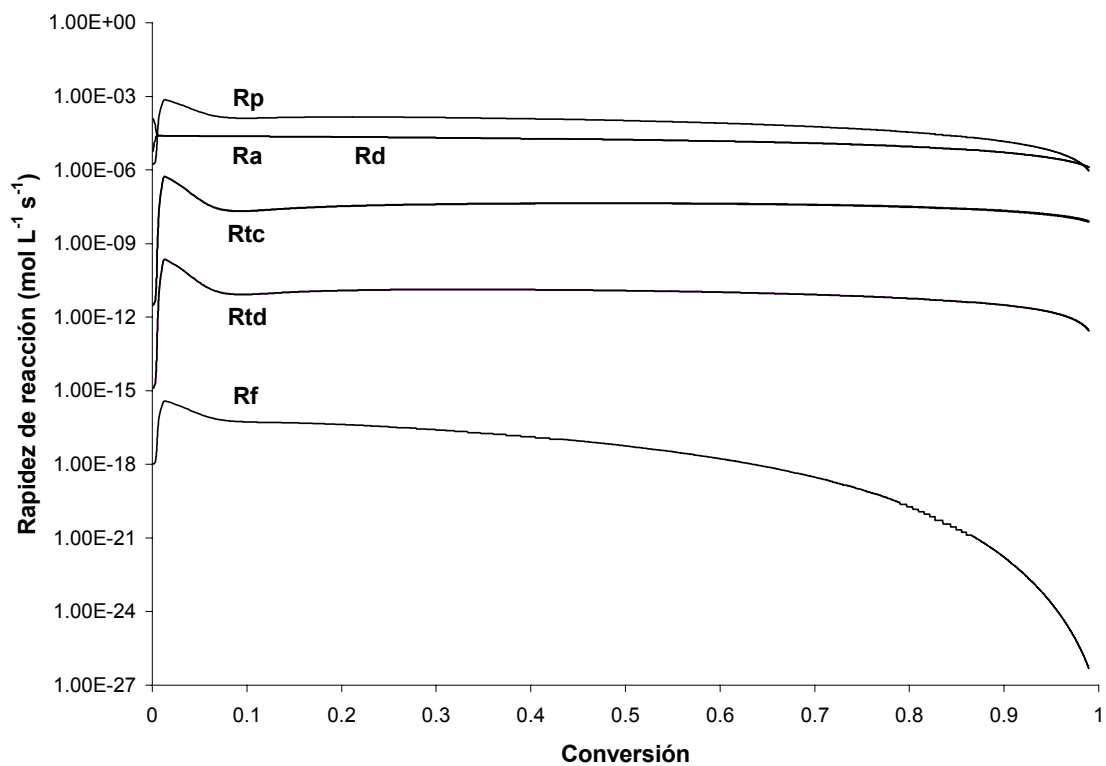


**Figura 4.11.** Índice de polidispersidad experimental y calculada para la polimerización controlada de estireno, en las condiciones mostradas en la tabla 4.8. Datos experimentales de Tuinman et al <sup>[26]</sup>.

En la figura 4.12 se muestran las concentraciones predichas por el modelo para las principales especies en este sistema de reacción, es decir, el polímero vivo, muerto, dormiente y el agente controlador, TEMPO en este caso. Se aprecia como la concentración de polímero dormiente aumenta rápidamente para alcanzar un valor constante a lo largo de toda la reacción, siendo la especie predominante en el sistema durante prácticamente todo el curso de la reacción. La gráfica permite entender más claramente como es que se manifiesta el efecto del radical persistente: la alta concentración de agente controlador favorece una alta rapidez de desactivación, en comparación con la rapidez de terminación, que es de segundo orden respecto a la concentración de radicales, la cual es muy baja. Los perfiles de rapidez de reacción se muestran en la figura 4.13. Se observa que tanto la rapidez de terminación como la de transferencia de cadena son muy bajas. Los perfiles de rapidez de activación y desactivación resultan sobrepuestos desde muy bajas conversiones, indicando que rápidamente se alcanza el equilibrio entre ambas reacciones.



**Figura 4.12.** Concentración de las principales especies presentes en la polimerización de estireno, empleando TEMPO como agente controlador.



**Figura 4.13.** Perfiles calculados de rapidez de las principales reacciones presentes en la polimerización controlada de estireno.

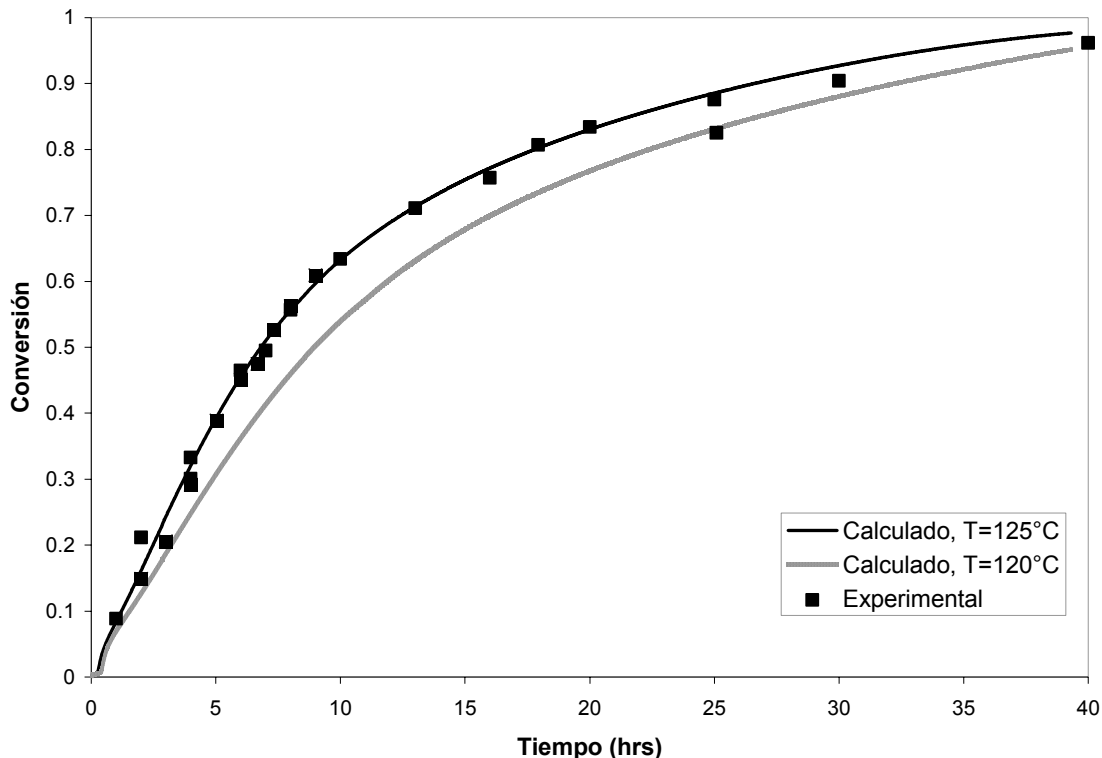
---

#### 4.4. Modelación de la copolimerización del estireno y divinilbenceno mediada por TEMPO

Los casos anteriores sirvieron para ajustar algunos términos en el modelo, como el coeficiente cinético entre el agente controlador TEMPO y el dímero, y verificar el valor de los parámetros de volumen libre. Además, servirán para comparar algunas características de la reacción de copolimerización controlada con agentes nitróxido contra las de los casos más sencillos. Los datos reportados por Tuinman et al. <sup>[26]</sup> para la copolimerización de estireno y divinilbenceno se emplearon aquí como sistema de referencia para ajustar algunos parámetros en el modelo. Aunque se reportó que la reacción fue llevada a cabo de manera isotérmica, tuvo que elevarse ligeramente la temperatura en la simulación para lograr un buen ajuste, lo cual también fue necesario para la copolimerización convencional. La figura 4.14 muestra los perfiles de conversión que predice el modelo para las condiciones de reacción mostradas en la tabla 4.9. Se comparan las predicciones para la conversión cuando la temperatura se mantiene a 120°C contra los valores que predice cuando se incrementa la temperatura 5°C.

**Tabla 4.9. Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.14-4.17 (Condiciones de Tuinman et al. <sup>[26]</sup>)**

Propiedad	Valor
Concentración inicial de monómero	8.7 M
Fracción inicial de divinilbenceno	0.01
Concentración inicial de BPO	0.03605 M
Relación $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$	1.1
Temperatura	120°C



**Figura 4.14.** Conversión contra tiempo para la copolimerización de estireno y divinilbenceno en masa, empleando TEMPO como agente controlador, a las condiciones mostradas en la tabla 4.9. Datos experimentales de Tuinman et al.<sup>[26]</sup>

Dicho incremento no fue requerido para los casos de las homopolimerizaciones (ya sea convencional o controlada). Las muy altas viscosidades que se alcanzan en una copolimerización con entrecruzamiento parecer ser la explicación de la presencia de estos problemas de transferencia de energía, tal como lo sugirieron Zhu et al.<sup>[135]</sup> para el caso de la copolimerización en masa del metacrilato de metilo con dimetacrilato de etilén glicol, para las cuales observaron incrementos de temperatura de hasta 10°C cuando la reacción era efectuada en ampollitas de vidrio de 5 mm, similares a las empleadas por Tuinman et al.<sup>[26]</sup>. Zhu et al.<sup>[135]</sup> observaron además que se tenía un control de temperatura más pobre a medida que la temperatura de reacción era más alta, alejándose de las condiciones isotérmicas.

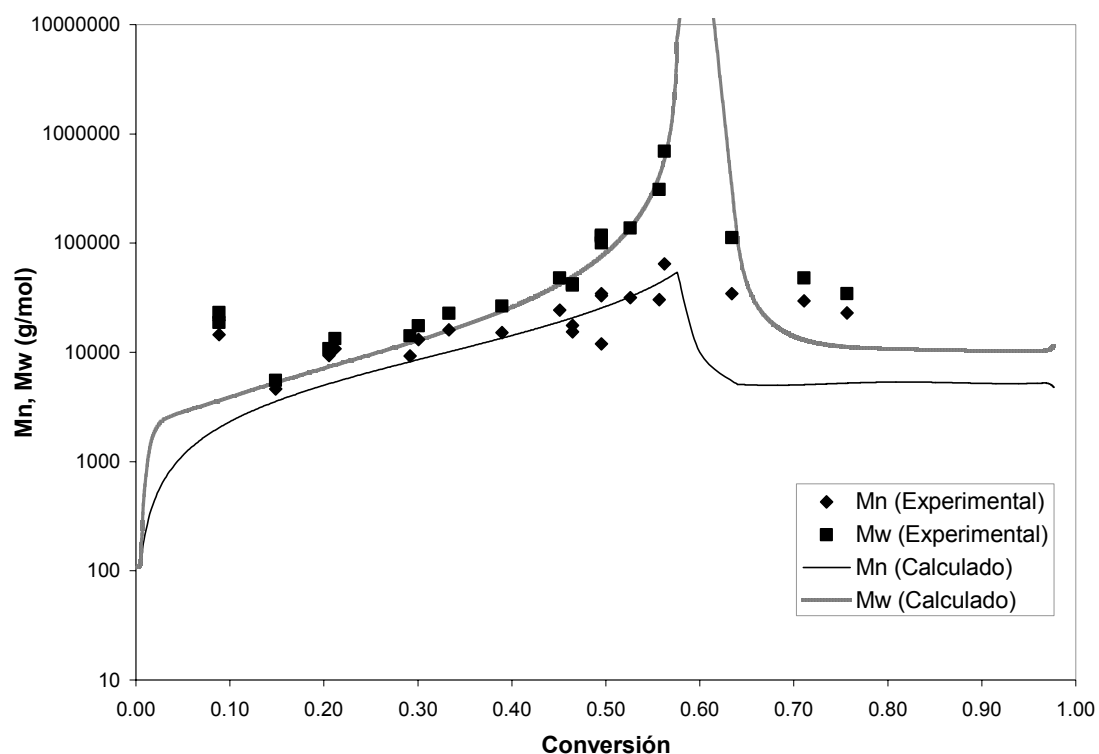
Los valores para los parámetros de volumen libre tuvieron que ser reajustados. Se mantuvieron los mismos valores que se obtuvieron en el caso de la homopolimerización controlada para la propagación y activación, ambos de 0.1, pero el valor para el caso de la terminación se incrementó de 0.2 a 0.465, cuyo valor es característico para la terminación en reacciones de polimerización convencional por radicales libres<sup>[84]</sup>. Este incremento en la resistencia difusional para la terminación puede entenderse en términos de la movilidad de las cadenas. Mientras que para la homopolimerización controlada se tienen cadenas de tamaño corto y por tanto reducidos efectos difusionales en la terminación, para la copolimerización controlada con entrecruzamiento estos efectos se manifestarán de forma más apreciable, debido a la formación de una red polimérica, lo cual ocasiona una más reducida movilidad de las cadenas y por tanto, la terminación se verá más limitada. Un caso similar sucede para el caso de la desactivación, cuyo valor tuvo que ser incrementado de 0.1 para la homopolimerización controlada hasta 0.3 para la



---

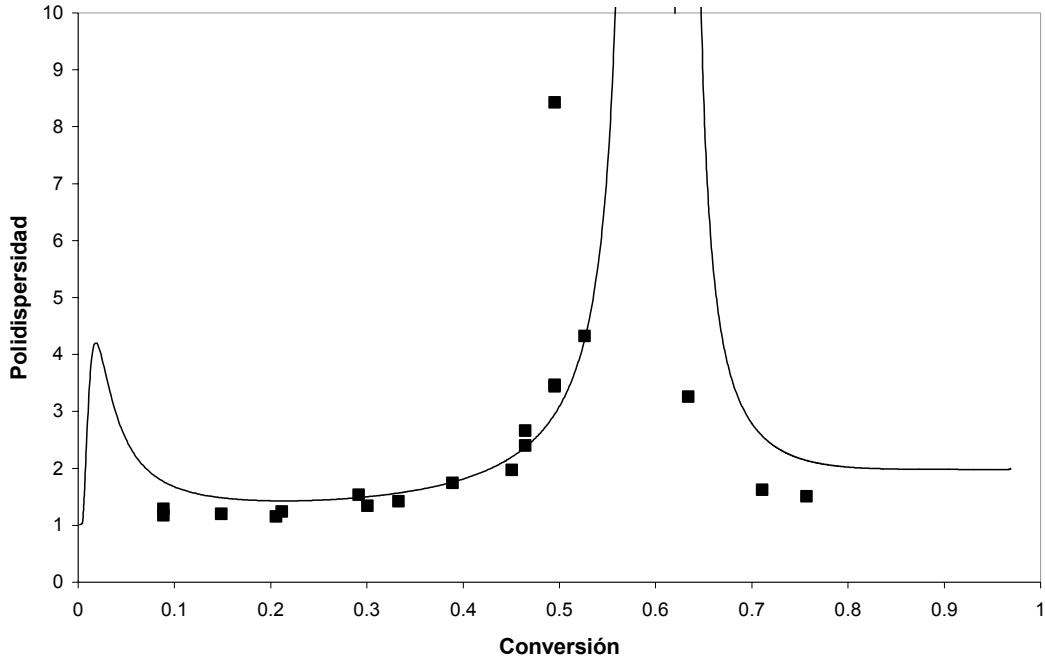
copolimerización controlada. En este caso, es posible que la reducción en la movilidad de las cadenas ocasione que la reacción entre los centros activos del polímero y el radical de agente controlador se vea afectada, ocasionando una reducción en la rapidez de desactivación. El aumento del parámetro de volumen libre para la desactivación es menor que para la terminación, quizás debido a que la terminación involucra el acercamiento de dos macroradicales, mientras que la desactivación involucra el acercamiento de un macroradical con un radical pequeño. A pesar de este aumento en los valores de volumen libre, que indica un aumento en los efectos difusionales, no se presenta una autoaceleración considerable. Para entender esta reducida autoaceleración, considérese lo siguiente. Para el caso de la copolimerización convencional, a medida que los efectos difusionales se incrementan, como consecuencia del aumento en la viscosidad, la reacción de terminación se reduce dramáticamente, originando que la concentración de radicales activos se incremente, lo cual lleva a un aumento en la rapidez de propagación, y por tanto se manifiesta un pronunciado efecto de autoaceleración. Sin embargo, para el caso de la copolimerización controlada, la terminación se ve reducida desde el inicio, debido a que la presencia del controlador causa una baja concentración de radicales activos. A medida que las cadenas crecen y el sistema se aproxima al punto de gelación, la terminación, al igual que en el caso convencional, se irá reduciendo. Sin embargo, en el caso controlado, esta reducción no será tan drástica, dado que la terminación se ve disminuida desde el inicio de la reacción, a la vez que la rapidez de propagación no será muy alta, debido a la desactivación de las cadenas por parte del agente controlador. Por lo anterior, la presencia del efecto de autoaceleración para el caso controlado se ve seriamente reducida.

Otro parámetro que tuvo que reajustarse fue el asociado a la reactividad del grupo colgante. Para la mezcla de isómeros de divinilbenceno empleada por Tuinman et al.<sup>[26]</sup> en la copolimerización convencional se tiene un valor para  $k_p^* i_3 / k_{11}$  de 0.2. Dado que utilizaron una mezcla de isómeros de la misma composición para la copolimerización controlada, uno podría esperar que la razón de reactividad del grupo colgante fuese la misma. Sin embargo, para predecir correctamente la evolución de pesos moleculares y el punto de gelación, dicho valor tuvo que ajustarse, utilizándose la relación  $k_p^* i_3 / k_{11} = 0.7$ , la cual es 3.5 veces mayor. Tobita et al.<sup>[136]</sup> observaron que la reactividad aparente del doble enlace era menor para el caso de la polimerización en emulsión que para la polimerización en masa, y explicaron esta diferencia en términos del tamaño de las cadenas obtenidas, siendo mayor en la polimerización en emulsión que en masa. Así, la reacción de entrecruzamiento en la polimerización en emulsión experimentará de forma más pronunciada los efectos difusionales e impedimentos estéricos, lo que se manifestará como una reactividad del doble enlace colgante menor. Esta misma explicación puede aplicarse para este caso. En la figura 4.15 se muestra la evolución de pesos moleculares. Se aprecia que los valores para los pesos moleculares promedio en número caen dentro del intervalo de  $1 \times 10^4$  a  $1 \times 10^5$  antes de llegar al punto de gelación, los cuales son considerablemente más pequeños que los obtenidos en una copolimerización convencional, donde rápidamente se llega a valores de entre  $1 \times 10^5$  a  $1 \times 10^6$ . Por lo tanto, en una copolimerización convencional, donde se tienen cadenas más largas, se presentarán más fuertemente los efectos difusionales con la consecuente menor reactividad del doble enlace colgante en relación a una copolimerización controlada. Tal como se aprecia en la figura 4.15, los valores predichos por el modelo para los pesos moleculares son menores a los experimentales durante el inicio de la reacción, pero para conversiones intermedias las predicciones son adecuadas. Después de alcanzarse el punto de gelación, los pesos moleculares calculados son de nuevo considerablemente menores que los experimentales.



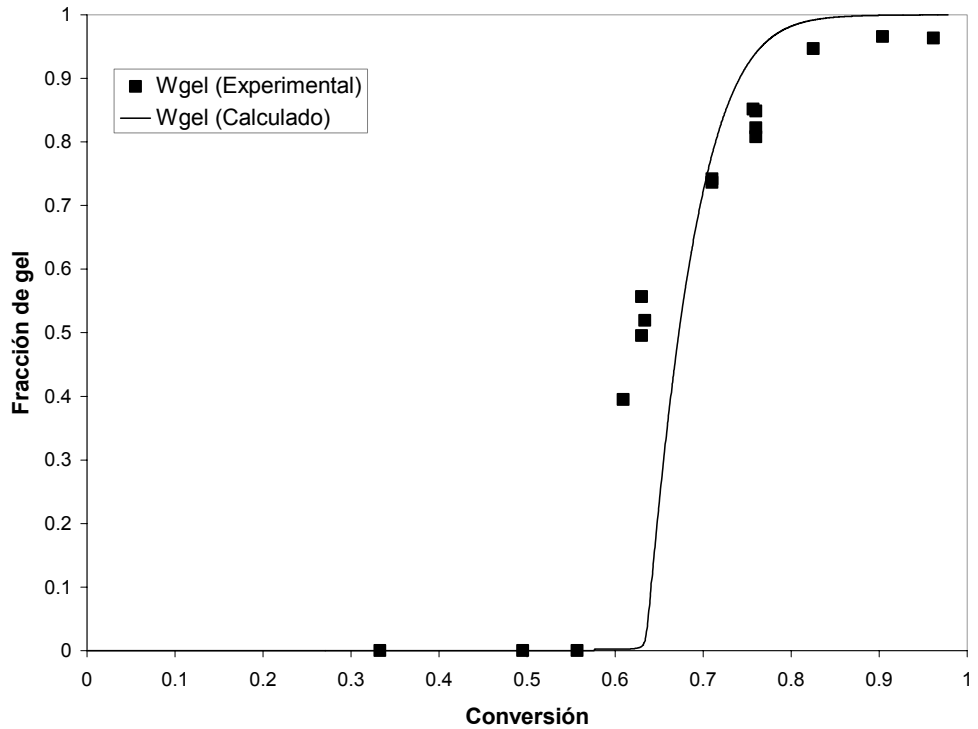
**Figura 4.15.** Pesos moleculares promedio en número y masa, a las condiciones mostradas en la tabla 4.9. Datos experimentales de Tuinman et al.<sup>[26]</sup>

En la figura 4.16 se compara el índice de polidispersidad calculado con el modelo contra los valores experimentales. El modelo predice un incremento en el valor de la polidispersidad a muy bajas conversiones, el cual cae y se mantiene en valores bajos, cercanos a 1.2, y en el punto de gelación vuelve a incrementarse dramáticamente. Después del punto de gelación, las predicciones para la polidispersidad en la fase soluble son mayores que los valores experimentales.



**Figura 4.16.** *Polidispersidad experimental y calculada, a las condiciones mostradas en la tabla 4.9. Datos experimentales de Tuinman et al<sup>[26]</sup>.*

La evolución de la fracción gel se muestra en la figura 4.17. Aunque no se logra un ajuste muy bueno, el modelo predice razonablemente bien las tendencias que se presentan para este caso.

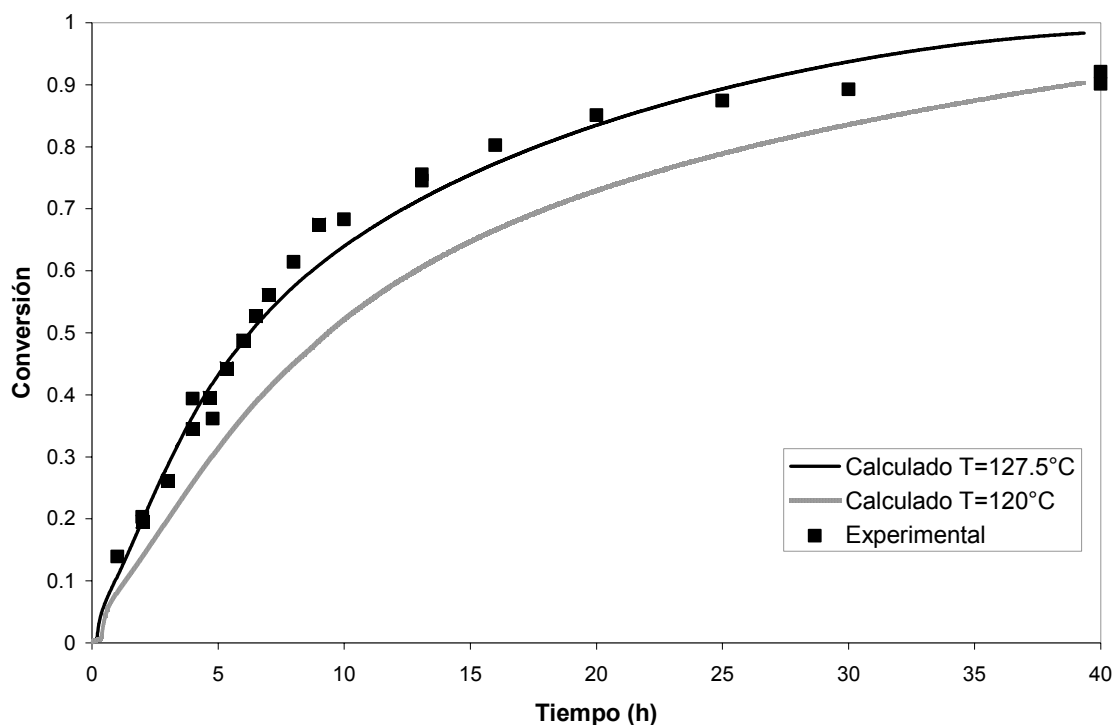


**Figura 4.17.** *Fracción de gel contra conversión para la reacción a las condiciones mostradas en la tabla 4.9. Datos experimentales de Tuinman et al<sup>[26]</sup>.*

En la figura 4.18 se presenta el perfil de conversión para la reacción de copolimerización controlada a las condiciones mostradas en la tabla 4.10. En este caso, en la modelación tuvo que elevarse 7.5°C la temperatura para lograr un mejor ajuste. Dado que la fracción de monómero divinílico es mayor, es probable la red polimérica presente más problemas de transferencia de energía que para el caso anterior.

**Tabla 4.10. Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.18-4.21 (Condiciones de Tuinman et al. [26])**

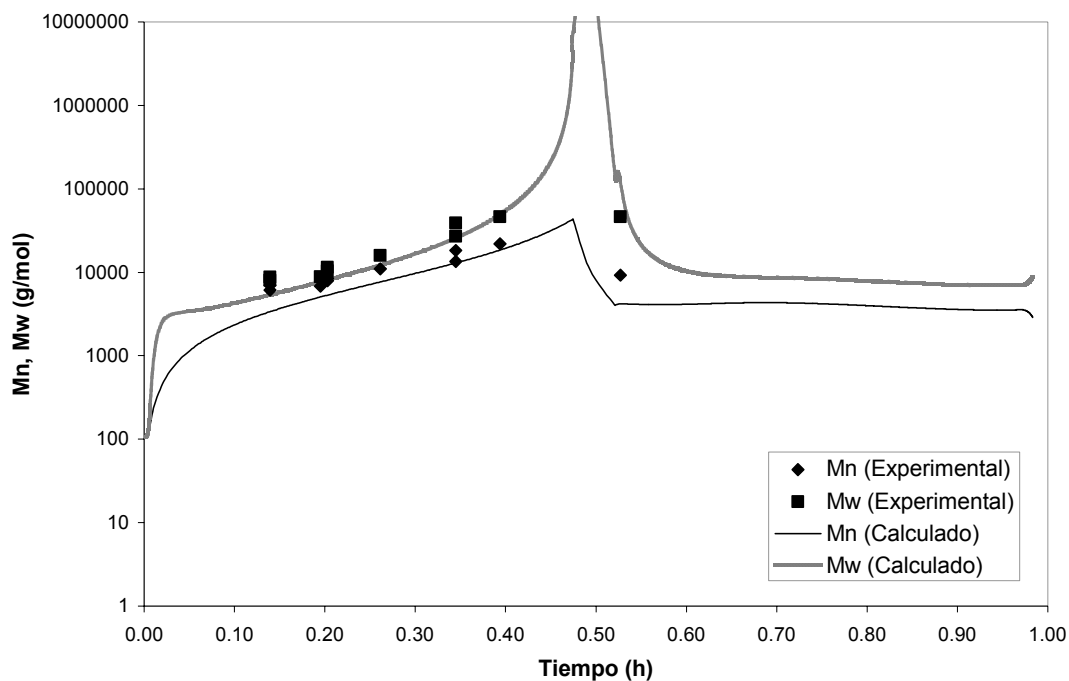
Propiedad	Valor
Concentración inicial de monómero	8.7 M
Fracción inicial de divinilbenceno	0.015
Concentración inicial de BPO	0.03599 M
Relación $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$	1.1
Temperatura	120°C



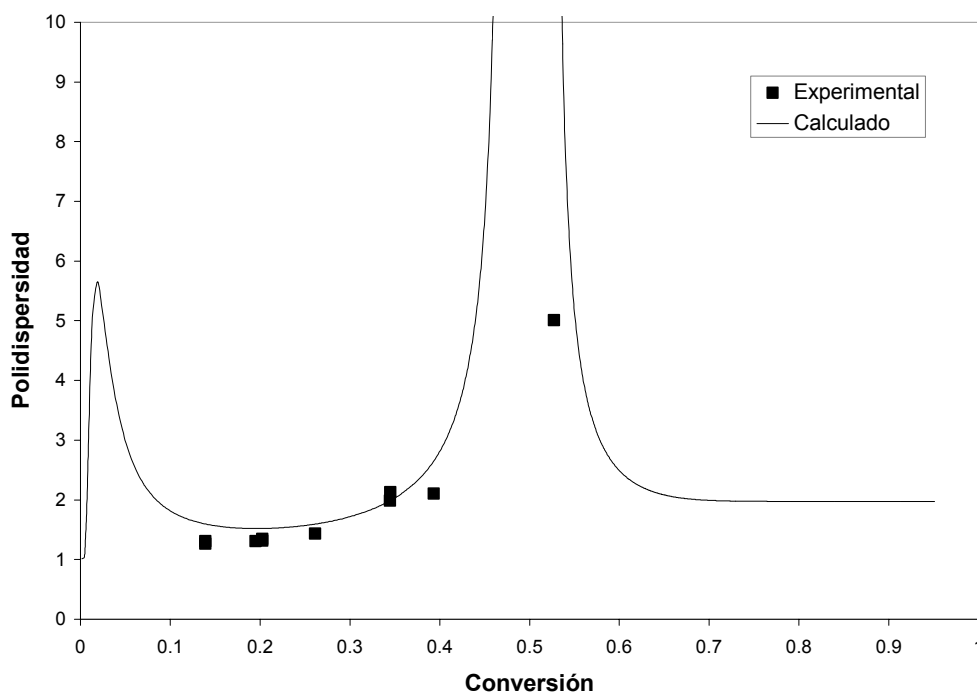
**Figura 4.18. Datos de conversión contra tiempo para la reacción a las condiciones mostradas en la tabla 4.10. Datos experimentales de Tuinman et al [26].**

En la figura 4.19 se presenta la evolución de pesos moleculares en número y en masa para el caso anterior. Se observa que el modelo predice de manera aceptable los pesos moleculares para el periodo pregel. Sin embargo, se disponen de pocos datos experimentales para el periodo postgel para poder tener un criterio de las predicciones para esta etapa. En la figura 4.20 se compara el índice de polidispersidad experimental

contra el calculado. Aunque se disponen de pocos datos, se aprecia un buen ajuste para el periodo pregel.

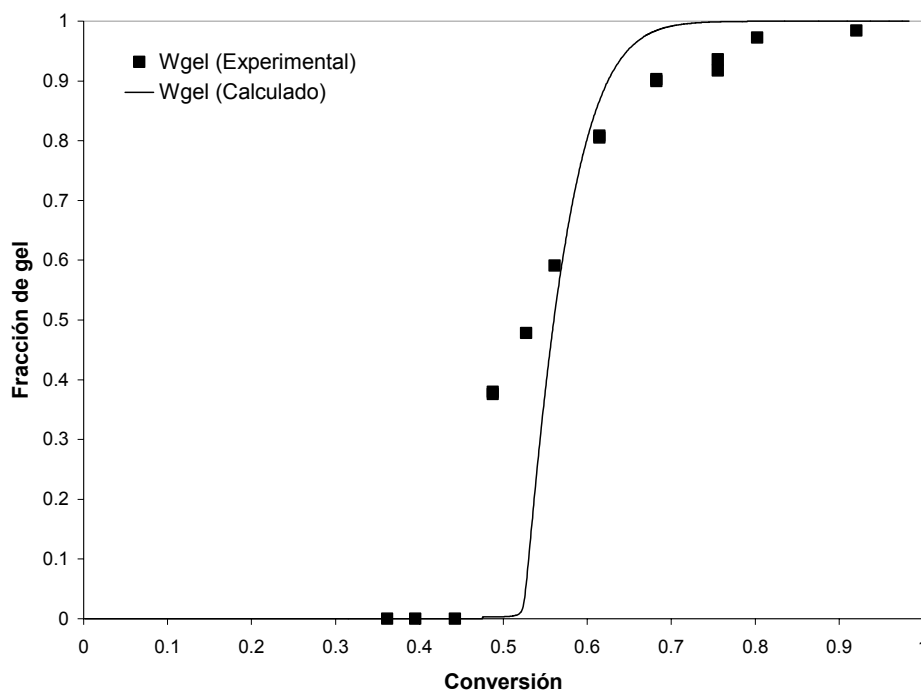


**Figura 4.19.** Pesos moleculares promedio en número y masa a las condiciones mostradas en la tabla 4.10. Datos experimentales de Tuinman et al <sup>[26]</sup>.



**Figura 4.20.** Datos de polidispersidad para la reacción a las condiciones mostradas en la tabla 4.10. Datos experimentales de Tuinman et al <sup>[26]</sup>.

La evolución de la fracción gel se presenta en la figura 4.21. De nuevo se aprecia que no se logra un muy buen ajuste, pero el modelo permite obtener una tendencia adecuada del incremento de la fracción gel.

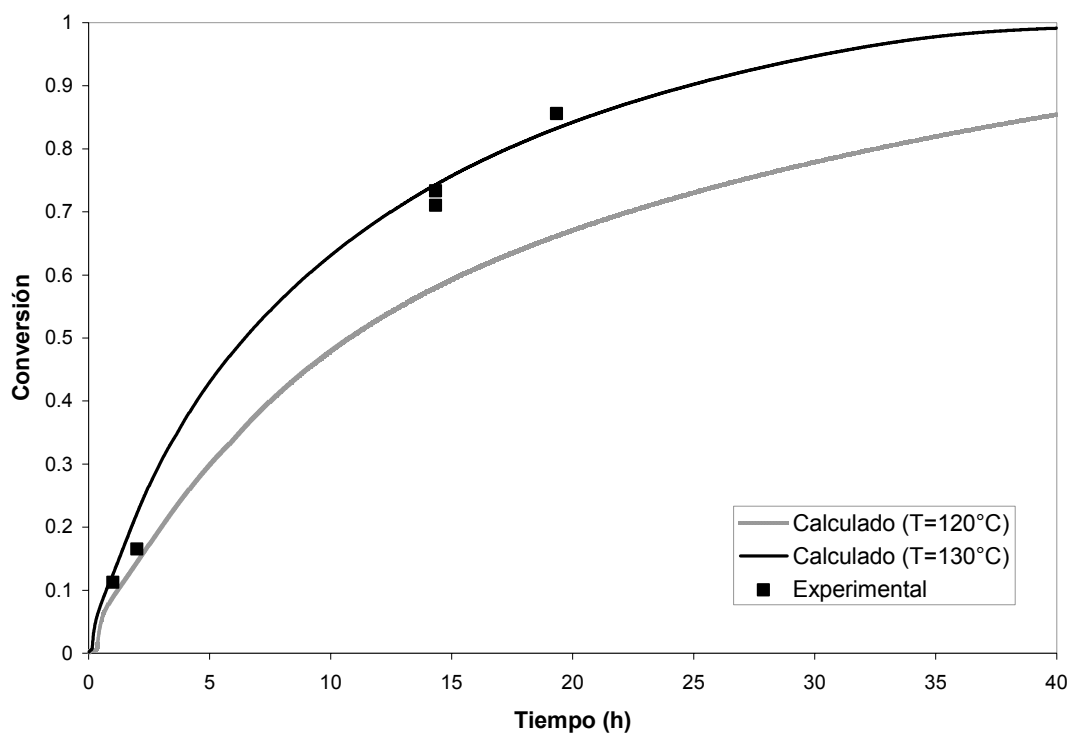


**Figura 4.21.** Desarrollo de la fracción gel a las condiciones mostradas en la tabla 4.10. Datos experimentales de Tuinman et al.<sup>[26]</sup>.

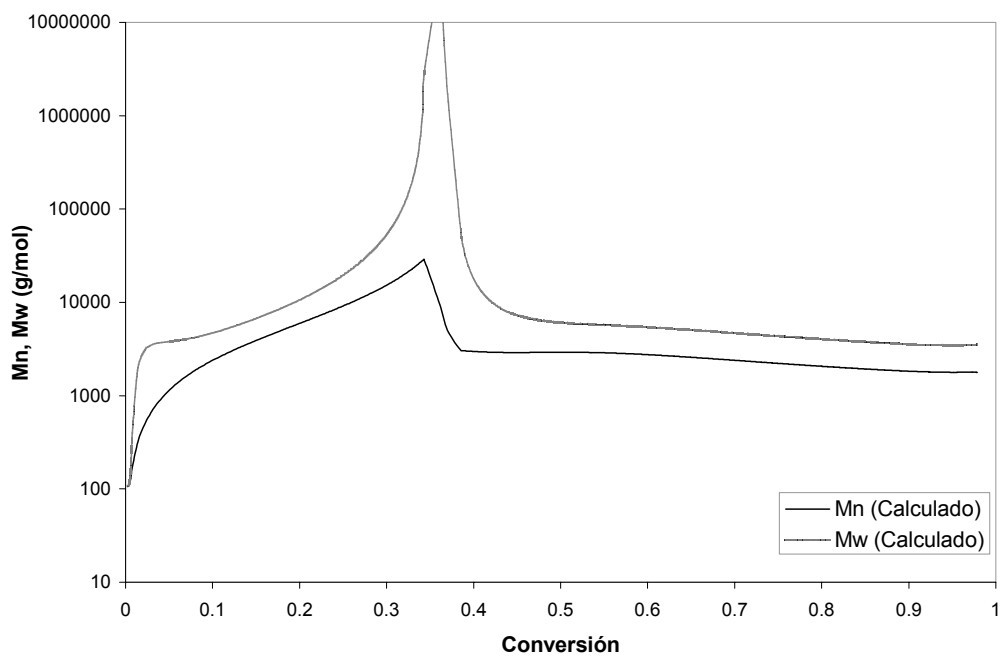
En la figura 4.22 se muestran las predicciones de conversión para la copolimerización controlada a las condiciones mostradas en la tabla 4.11 y se comparan contra los datos experimentales. De igual forma que para los dos casos anteriores, se tuvo que incrementar la temperatura en el modelo para lograr un buen ajuste. En este caso se incrementó 10°C. En la figura 4.23 se muestran los valores calculados para los pesos moleculares promedio en número y masa en función de la conversión y en la figura 4.24 se muestran los valores calculados para la polidispersidad a lo largo de la conversión. Para este caso, no se dispone de datos experimentales contra los cuales se pueda comparar.

**Tabla 4.11. Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.22-4.24.**  
(Condiciones de Tuinman et al.<sup>[26]</sup>)

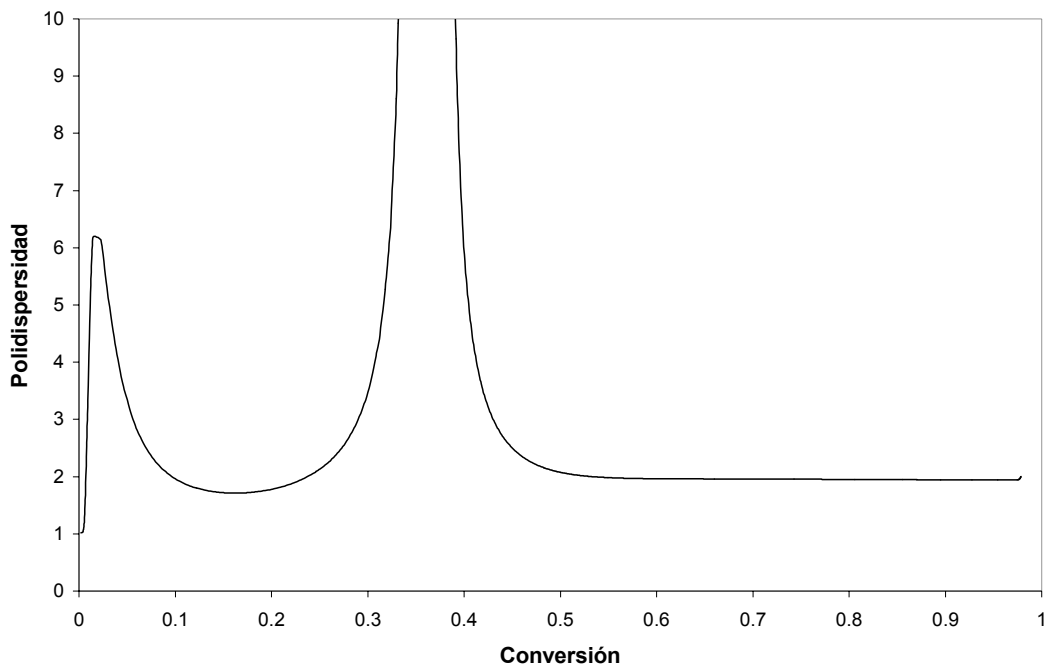
Propiedad	Valor
Concentración inicial de monómero	8.7 M
Fracción inicial de divinilbenceno	0.0299
Concentración inicial de BPO	0.036 M
Relación $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$	1.1
Temperatura	120°C



**Figura 4.22.** Datos experimentales y calculados para conversión en función del tiempo para la copolimerización a las condiciones mostradas en la tabla 4.11. Datos experimentales de Tuinman et al <sup>[26]</sup>.



**Figura 4.23.** Datos calculados para los pesos moleculares promedio en número y en masa, graficados contra conversión, para la copolimerización a las condiciones mostradas en la tabla 4.11.



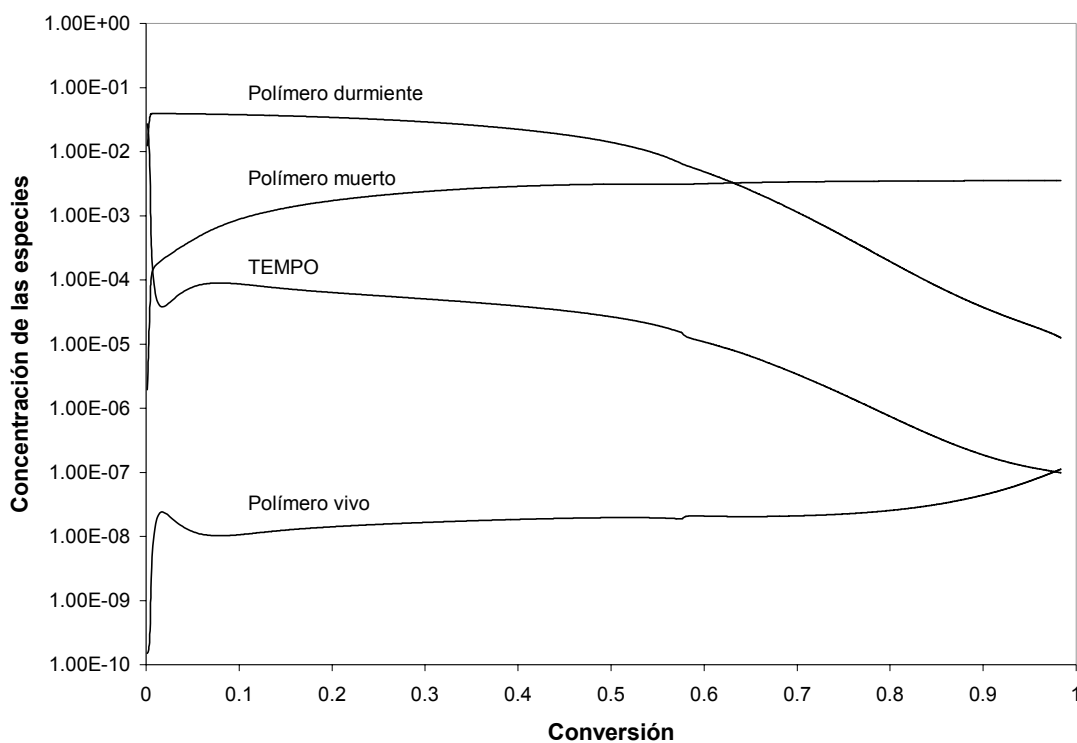
**Figura 4.24.** Datos calculados para la polidispersidad en función de la conversión, para la copolimerización a las condiciones mostradas en la tabla 4.11.

De acuerdo a los resultados presentados anteriormente, se puede observar que las condiciones isotérmicas para la obtención de un gel en una reacción de copolimerización controlada son difícilmente alcanzadas, debido a problemas de transferencia de energía ocasionados por el incremento en la viscosidad, atenuados por las altas temperaturas a las que se lleva a cabo esta reacción. Dado esto, es necesario incorporar un balance de energía acoplado a las ecuaciones de balance, el cual no fue incluido en esta etapa del estudio, dado que se contemplaba que el sistema se encontraba bajo condiciones isotérmicas.

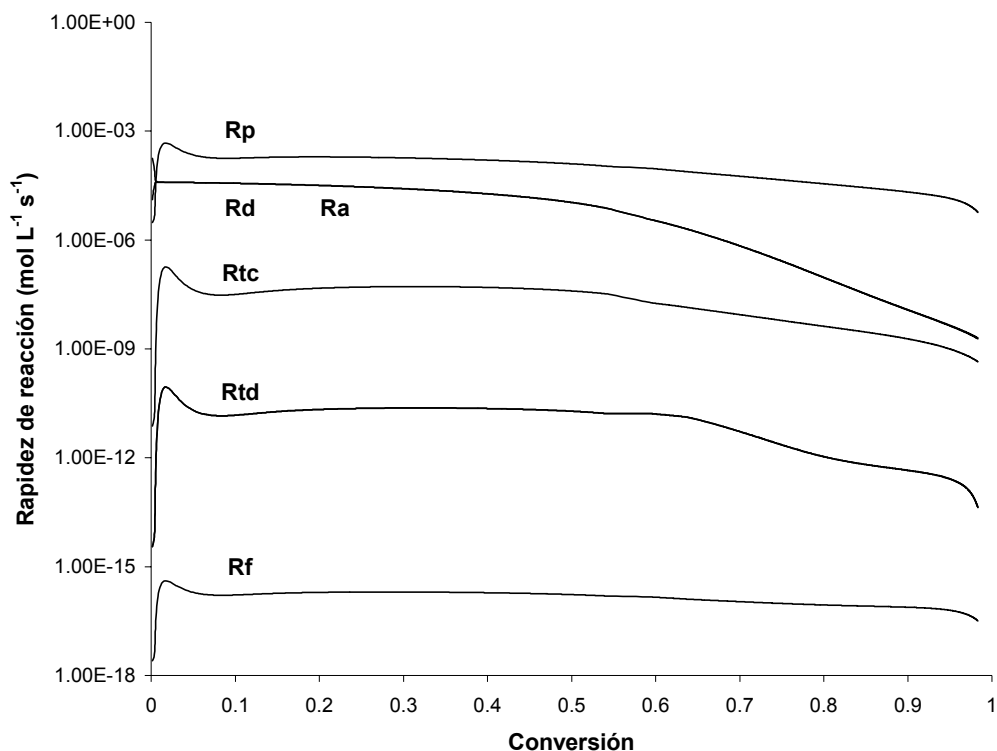
En la figura 4.25 se muestran las concentraciones de las principales especies presentes en el sistema de reacción en función de la conversión, a las condiciones de la tabla 4.9. Se observa cómo el polímero durmiente es la especie predominante durante la etapa pregel y la concentración de radical polimérico es bastante baja, lo cual es una característica típica de un sistema controlado "vivo". Una vez alcanzado el punto de gelación, a una conversión de 0.567, la concentración de cadenas primarias durmientes disminuye rápidamente, al igual que la concentración de agente controlador (TEMPO). En el periodo postgel, la concentración de cadenas vivas primarias se incrementa, aunque no a la misma extensión que el decremento de TEMPO y cadenas durmientes. El hecho que el decremento en la concentración de TEMPO sea mayor que el incremento en la concentración de cadenas vivas primarias puede deberse a la simplificación considerada en el mecanismo de reacción para el paso de entrecruzamiento entre un radical polimérico y una cadena durmiente, en donde se consideró que se formaba un nuevo polímero vivo. En esta simplificación, se deja de tomar en cuenta que existe un grupo



nitróxido unido a este nuevo radical, el cual podría en un momento dado activarse y liberar un grupo nitróxido. Aunque aún con esta simplificación, el modelo predice de manera adecuada la rapidez de polimerización y algunas otras características importantes del sistema como los pesos moleculares y el punto de gelación, tal vez las predicciones de las especies para el periodo postgel no sean muy adecuadas. En la figura 4.26 se muestran los perfiles de rapidez de reacción que predice el modelo. De nuevo, se observa como se predice una reducción en la rapidez de desactivación, y por tanto de activación, después del periodo postgel.



**Figura 4.25.** Predicción de la concentración de las principales especies presentes en la copolimerización controlada a las condiciones mostradas en la tabla 4.9.



**Figura 4.26.** Perfiles calculados de rapidez para las principales reacciones presentes en la copolimerización controlada a las condiciones mostradas en la tabla 4.9.

#### 4.5. Comparación entre la copolimerización convencional y controlada.

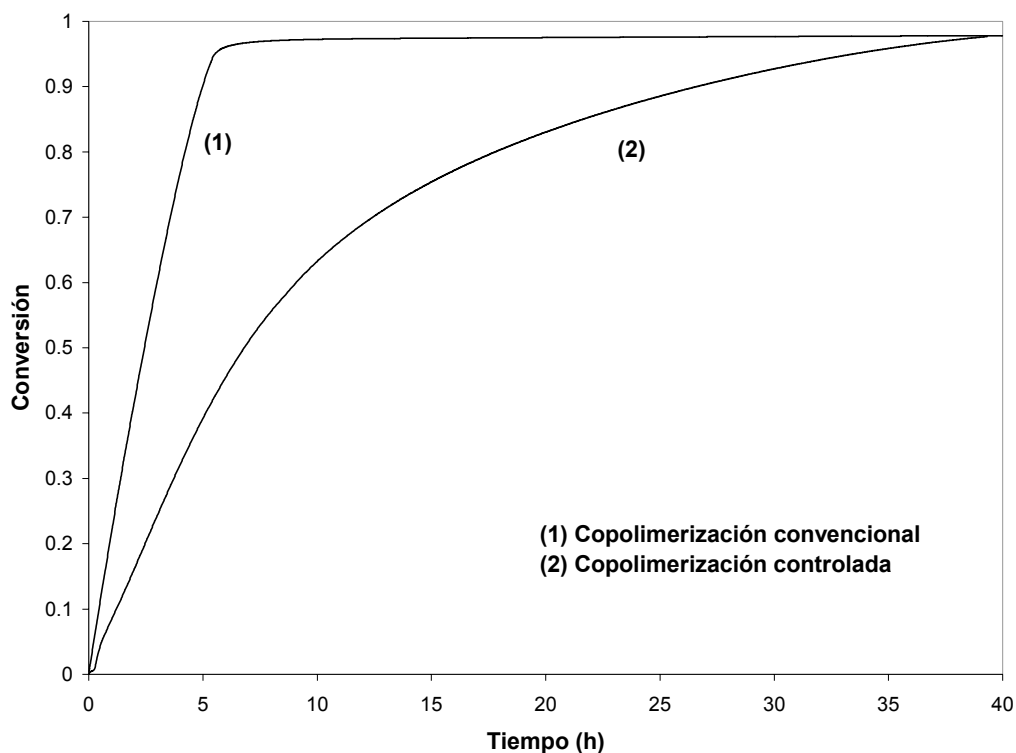
A continuación se comparan los datos que predice el modelo para la copolimerización convencional y la copolimerización controlada, bajo las condiciones que se muestran en la tabla 4.12. Aunque la temperatura considerada es diferente, ambas representan condiciones típicas de operación para cada caso.

**Tabla 4.12. Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.27-4.33**

Propiedad	Caso convencional	Caso controlado
Concentración inicial de monómero	8.7 M	8.7 M
Fracción inicial de divinilbenceno	0.01	0.01
Concentración inicial de iniciador	0.036 M	0.036 M
Relación $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$	0.0	1.1
Temperatura	70 °C	125°C

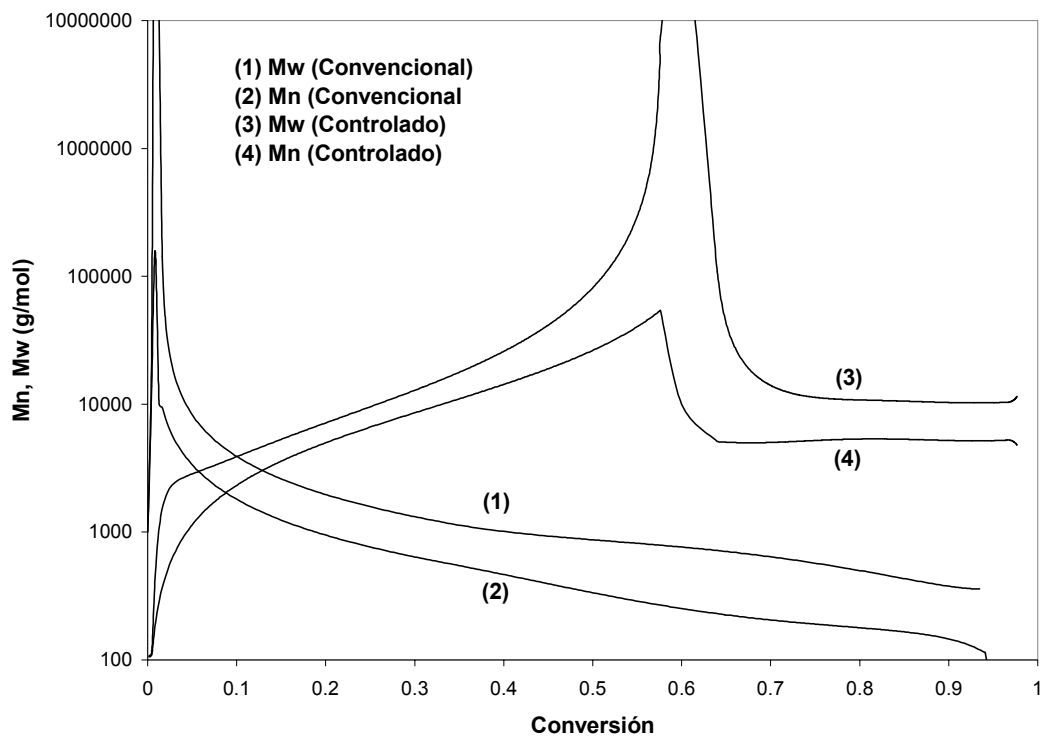
En la figura 4.27 se compara la rapidez de polimerización (representada como conversión contra tiempo) para el caso convencional contra el caso controlado por TEMPO a las condiciones de la tabla 4.12. Se observa que en el caso controlado, la

rapidez de polimerización se reduce apreciablemente, mientras que la polimerización convencional requiere de poco más de 4 horas para alcanzar conversión total. La copolimerización controlada no alcanza conversión total aún después de 40 horas, un tiempo 10 veces mayor.

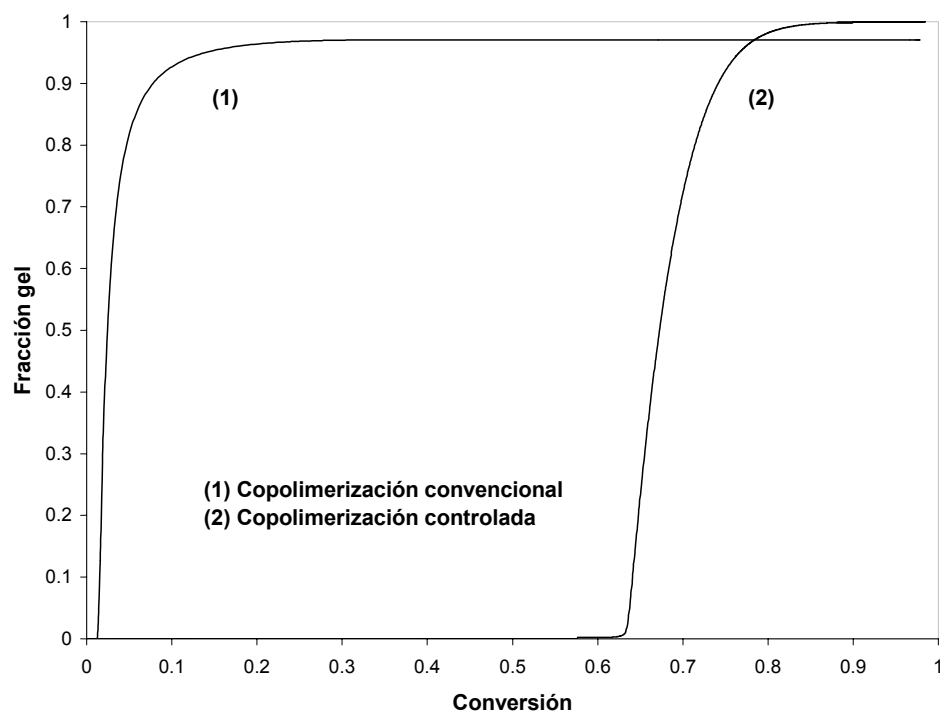


**Figura 4.27.** Comparación entre los perfiles de conversión contra tiempo para las copolimerizaciones convencional y controlada, a las condiciones de la tabla 4.12.

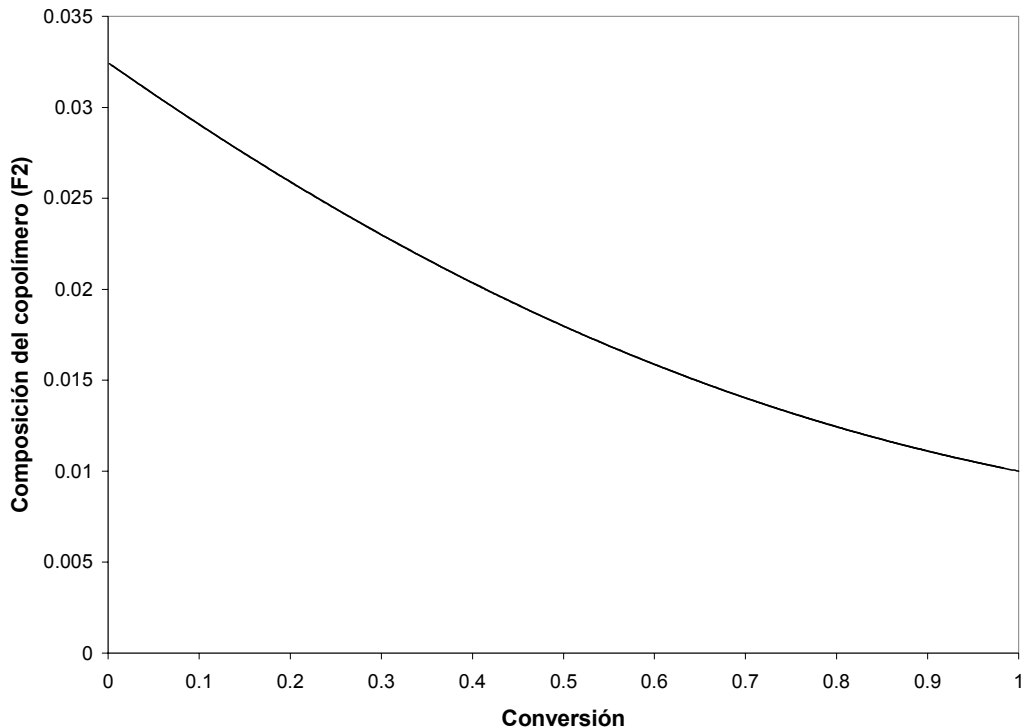
En la figura 4.28 se comparan los valores que predice el modelo para los pesos moleculares promedio en número y en masa para los mismos casos anteriores. Se aprecia cómo los pesos moleculares se incrementan rápidamente para el caso convencional, mientras que para el caso controlado crecen gradualmente con la conversión. En el caso convencional, se alcanza el punto de gelación a conversiones tan bajas como 0.012, mientras que se alcanza a una conversión de 0.576 para el caso controlado. La aparición de la fracción gel se muestra en la figura 4.29.



**Figura 4.28.** Comparación de los pesos moleculares promedio para la copolimerización convencional y controlada a las condiciones de la tabla 4.12.



**Figura 4.29.** El punto de gelación se alcanza a bajas conversiones para el caso de la copolimerización convencional. La figura muestra la aparición y desarrollo de la fracción gel para la copolimerización convencional y controlada a las condiciones de la tabla 4.12.

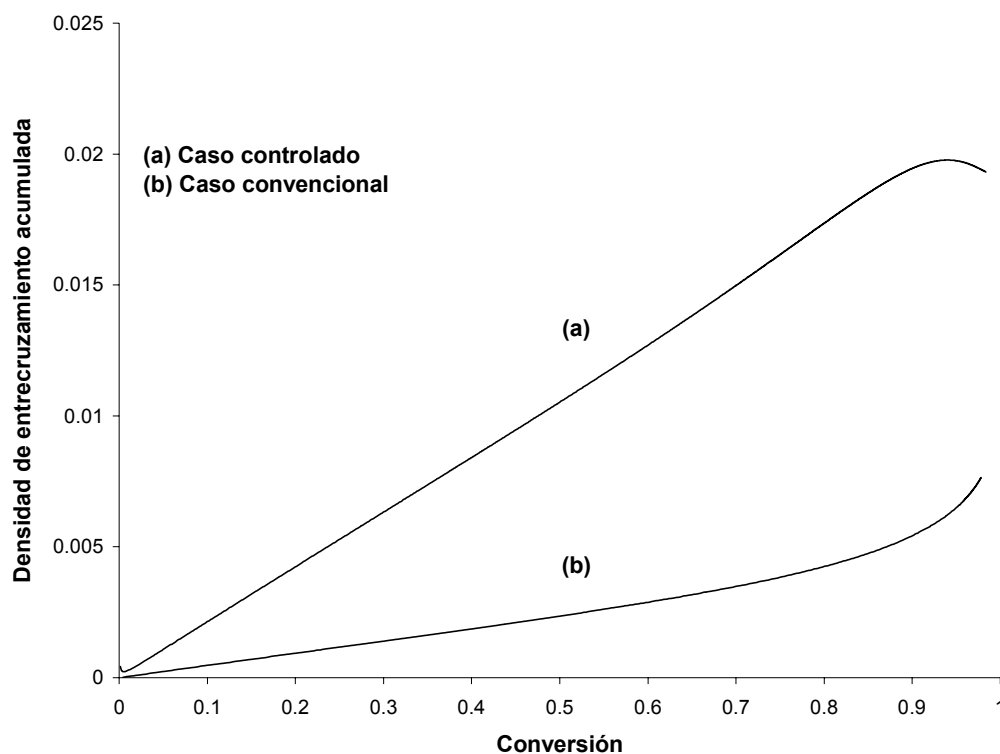


**Figura 4.30.** El modelo predice una misma composición para el caso de la copolimerización convencional y controlada. La diferencia entre las fracciones acumuladas de monómero divinílico que se calculan para ambos casos resulta indistinguible.

La figura 4.30 muestra la fracción acumulada de monómero divinílico en el copolímero. De acuerdo a los datos obtenidos con el modelo, la composición de la red polimérica es exactamente la misma para los casos convencionales y controlados, siendo imposible distinguirlos en la gráfica anterior. Lo anterior ha sido confirmado por Fukuda et al. <sup>[137]</sup> durante la copolimerización de estireno-acrilonitrilo, reportando que la composición del copolímero obtenido de forma convencional fue la misma que la obtenida cuando se empleó un controlador nitróxido

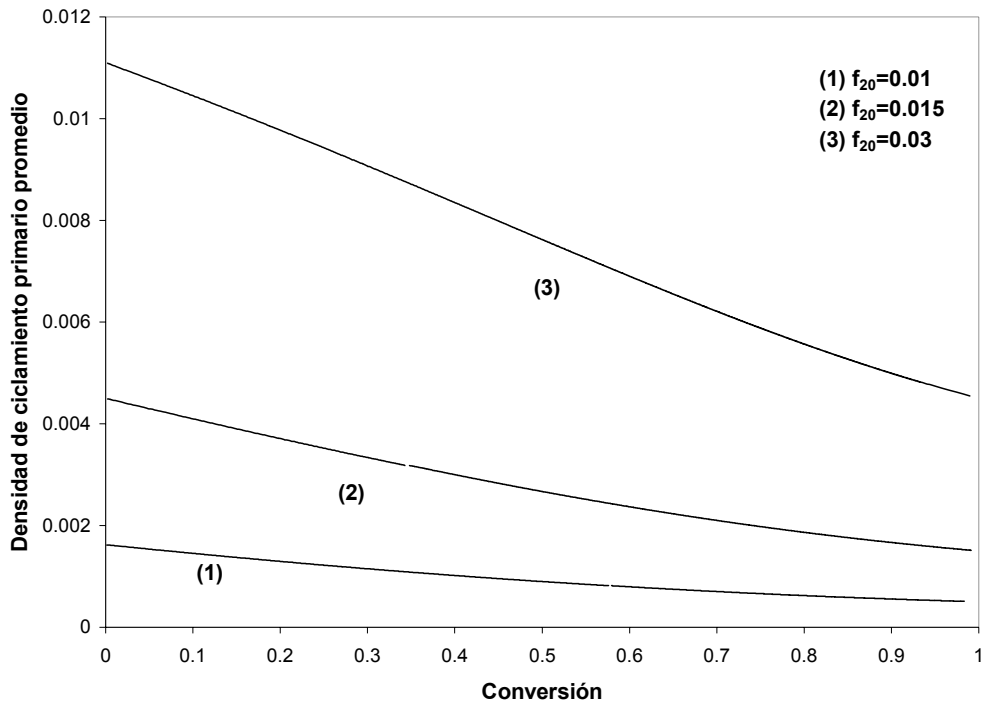
La gráfica 4.31 muestra una comparación de la densidad de entrecruzamiento calculada para las redes poliméricas obtenidas para los casos convencional y controlado a las condiciones de la tabla 4.12. Ambas respuestas crecen con el aumento en la conversión. Se aprecia que se predice una densidad de entrecruzamiento mayor para el caso controlado respecto al convencional, llegando muy cerca de su valor máximo de  $2f_0$  <sup>[105]</sup>. Lo anterior es evidente, si se considera que se empleó un valor para la constante de ciclación de 0.25 para el caso convencional y de 0.05 para el caso controlado. Este valor más bajo para la ciclación en el caso controlado se asumió debido a varios reportes que indican que la ciclación en redes poliméricas obtenidas mediante casos controlados se ve reducida <sup>[7],[8],[13],[15]</sup>. Sin embargo, no se dispone de datos experimentales para la densidad de entrecruzamiento para estas reacciones, por lo que no se puede decir mucho de los resultados obtenidos para la densidad de entrecruzamiento. Sin embargo, si examinamos la naturaleza de la ecuación (3.61) podemos observar que a medida que la ciclación es menor, la densidad de entrecruzamiento será mayor. Por lo tanto, el hecho que una red polimérica presente una alta densidad de entrecruzamiento, implicaría que presenta una

ciclación reducida. Dado que la heterogeneidad de una red polimérica es causada principalmente por la presencia de ciclaciones, una alta densidad de entrecruzamiento sería un indicio de una red más homogénea.

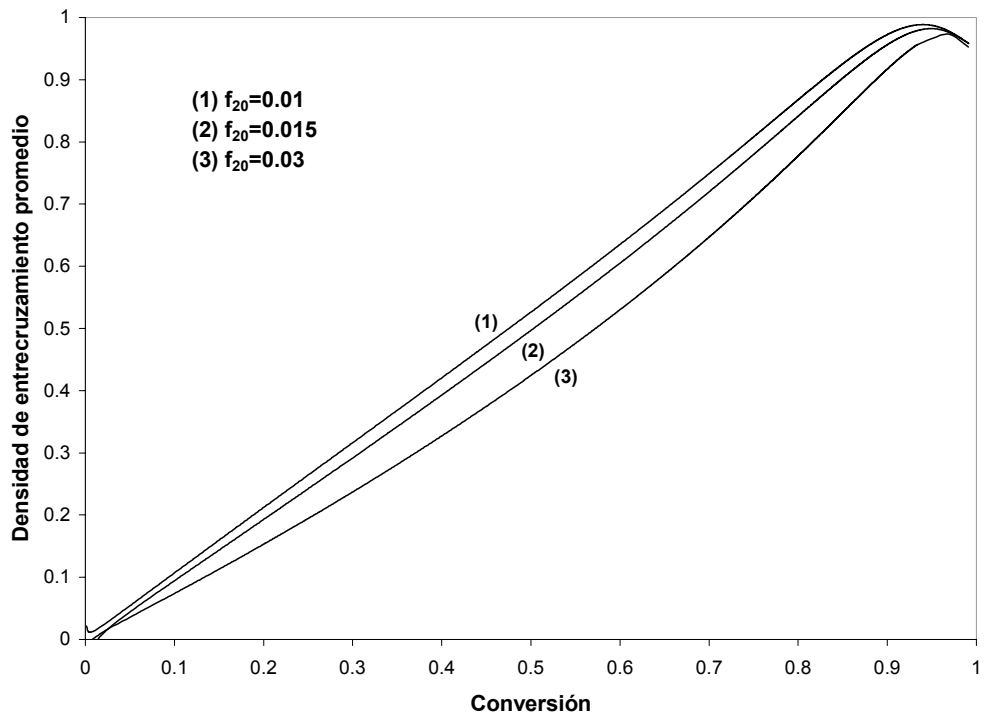


**Figura 4.31.** Densidad de entrecruzamiento acumulada que se predice para la red polimérica obtenida mediante el caso convencional y acumulado, a las condiciones de la tabla 4.12.

Sin embargo, de acuerdo a la teoría expuesta por Tobita et al. <sup>[105]</sup>, la ciclación primaria es función de la fracción acumulada de monómero divinílico (ec. 3.59). Su teoría predice que a medida que la fracción de monómero divinílico aumenta, la ciclación primaria también aumenta (figura 4.32), por lo que la densidad de entrecruzamiento disminuye (figura 4.33).



**Figura 4.32.** Predicciones del modelo para la variación de la densidad de ciclación primaria acumulada o promedio para una red polimérica obtenida mediante una copolimerización controlada por nitróxidos, cuando la fracción inicial de monómero divinílico cambia (Condiciones de la tabla 4.12, pero variando  $f_{20}$ ).



**Figura 4.33.** El modelo predice que a medida que la fracción de monómero divinílico aumenta, la densidad de entrecruzamiento disminuye (Condiciones de la tabla 4.12, pero variando  $f_{20}$ ).

---

Por lo tanto, de acuerdo a los reportes experimentales, que indican una densidad de entrecruzamiento mayor para redes obtenidas por copolimerizaciones controladas respecto a las obtenidas mediante copolimerizaciones convencionales, y con base en la teoría de entrecruzamiento propuesta por Tobita et al. <sup>[105]</sup>, se puede especular que las redes obtenidas por copolimerización controlada son de naturaleza más homogénea, pero este carácter se ve reducido a medida que la fracción de monómero divinílico aumenta. Ward et al. <sup>[10]</sup> llegaron a una conclusión similar para el caso de redes obtenidas mediante el proceso *iniferter*, empleando la teoría de percolación.

#### 4.6. Análisis de sensibilidad paramétrica.

En esta sección se muestran los resultados de los análisis de sensibilidad paramétrica realizados, que permiten evaluar el comportamiento de la copolimerización de estireno y divinilbenceno, controlada por TEMPO, cuando se varían algunas condiciones de reacción, como la relación TEMPO/BPO, la fracción de monómero divinílico y la temperatura. Por último, se realiza un análisis de sensibilidad paramétrica para analizar el comportamiento de la reacción variando los parámetros de volumen libre, que permite analizar la importancia de los efectos difusionales en el sistema de reacción considerado.

##### 4.6.1. Variación en la relación TEMPO/BPO.

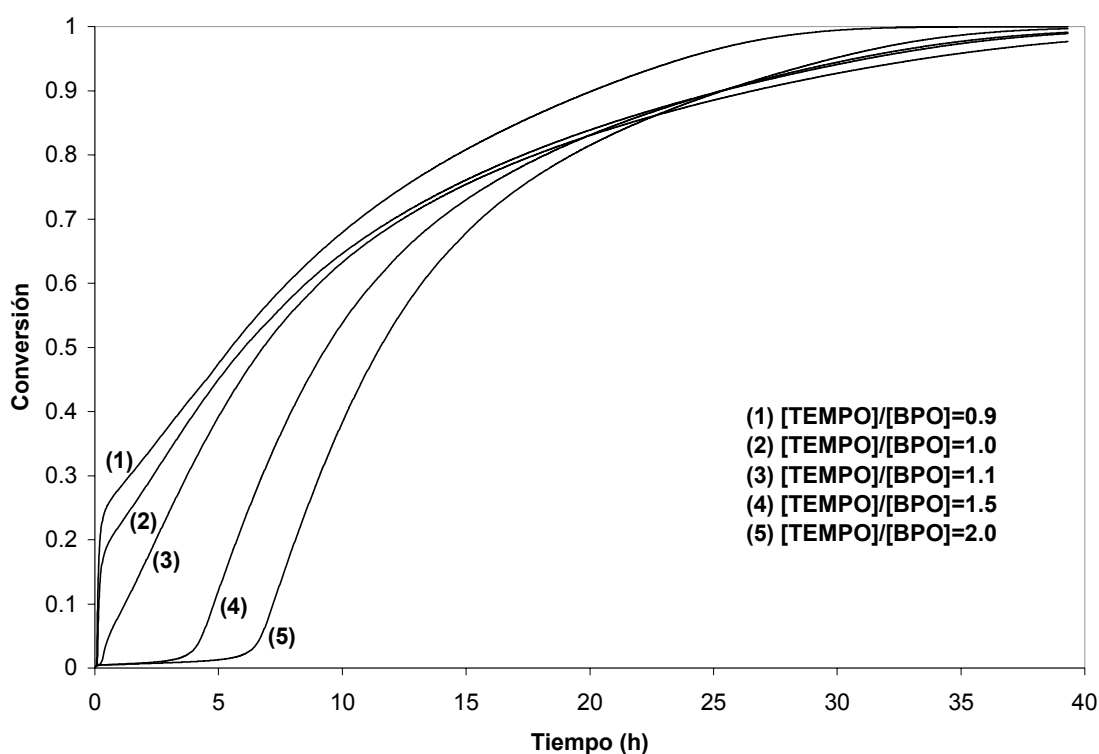
A continuación se presentan las predicciones del modelo para el caso de la copolimerización de estireno y divinilbenceno, utilizando BPO como iniciador y TEMPO como controlador, comparando los resultados cuando se varía la relación  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$ , manteniendo la concentración del iniciador constante. Las concentraciones iniciales se indican en la tabla 4.13. En la figura 4.34 se comparan los valores para la conversión. Se aprecia que a medida que la relación  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$  se incrementa, se observa un periodo de inducción más largo, lo que concuerda reportes en la literatura <sup>[90], [92], [129]</sup>. El modelo predice un periodo de inducción de hasta cerca de 6.5 horas cuando la relación  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$  es de 2.0. La concentración más alta de TEMPO para este caso ocasiona que los radicales generados, ya sea por iniciación química o térmica, se desactiven rápidamente por acción del agente nitróxido, retardando la polimerización, hasta que se alcanza el estado de cuasi-equilibrio para las alcoxiaminas de bajo peso molecular formadas durante este periodo. Por lo tanto, este periodo de inducción está relacionado con el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio entre las especies activas y durmientes <sup>[85]</sup>. Por otro lado, cuando la relación  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$  es ligeramente menor a 1.1, la reacción presenta una iniciación marcadamente mayor, el cual se puede explicar siguiendo el mismo principio que el empleado para la explicación del periodo de inducción. En este caso se requerirá de un cierto tiempo para alcanzar un equilibrio entre los radicales formados y el controlador TEMPO, pero dado que ahora su concentración es menor, no será suficiente para desactivar a la mayor cantidad de radicales formados, lo que origina una aceleración durante el inicio de la polimerización. Debido a los altos niveles de BPO y las altas temperaturas a las que se trabaja en una polimerización controlada/"viviente" mediada por nitróxidos, la polimerización será altamente sensible a valores de la relación  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$  menores a 1.1. Un comportamiento similar se presenta para la evolución de pesos moleculares, tal como se muestra en la figura 4.35. A concentraciones ligeramente menores de TEMPO se obtienen pesos moleculares promedio en masa de hasta un orden de magnitud mayor al inicio de la reacción, lo cual tiene un efecto en el punto de gelación del sistema, ocasionando que se alcance a conversiones menores. A concentraciones menores de



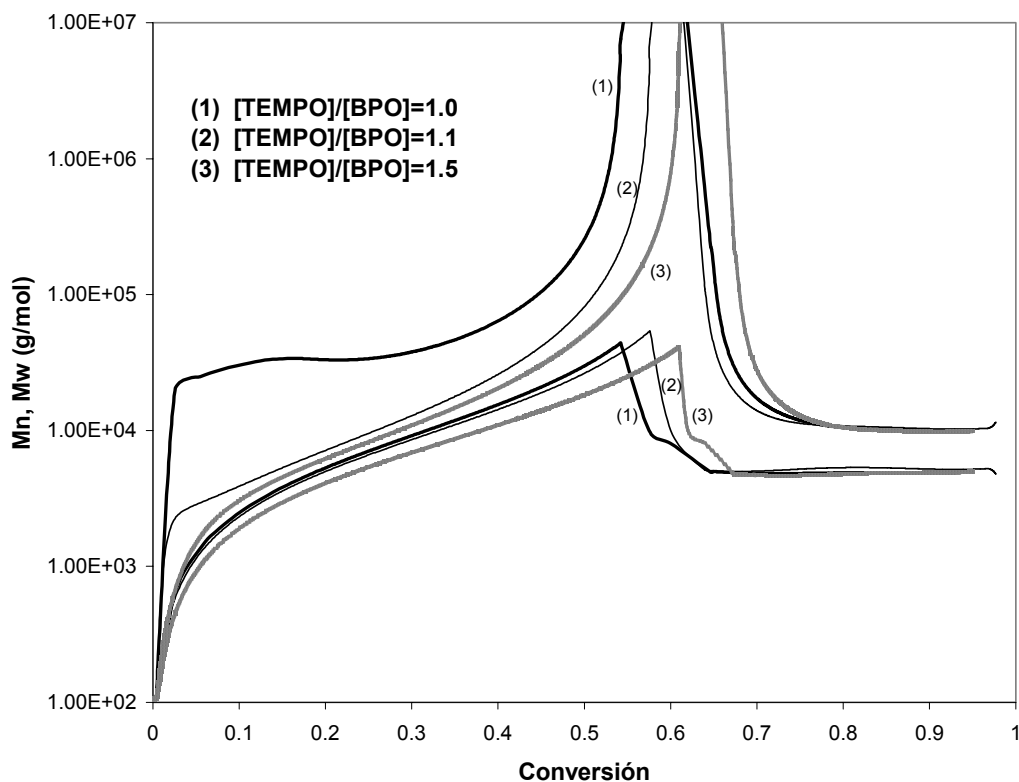
agente controlador, los pesos moleculares promedio en masa son menores, aunque no parece ser tan sensibles a esta variación. Los pesos moleculares promedio en masa siguen el mismo comportamiento, pero curiosamente no tan marcadamente cuando la concentración de TEMPO es mayor y más pronunciado cuando es menor.

**Tabla 4.13. Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.34-4.37.**

Propiedad	Valor	Comentario
Concentración inicial de monómero	8.7 M	
Fracción inicial de divinilbenceno	0.01	
Concentración inicial de BPO	0.036 M	Constante para figuras 4.34 y 4.35, variable para figuras 4.36 y 4.37
Concentración inicial de TEMPO	0.0396 M	Constante para figuras 4.36 y 4.37, variable para figuras 4.34 y 4.35
Temperatura	125 °C	Asumida constante



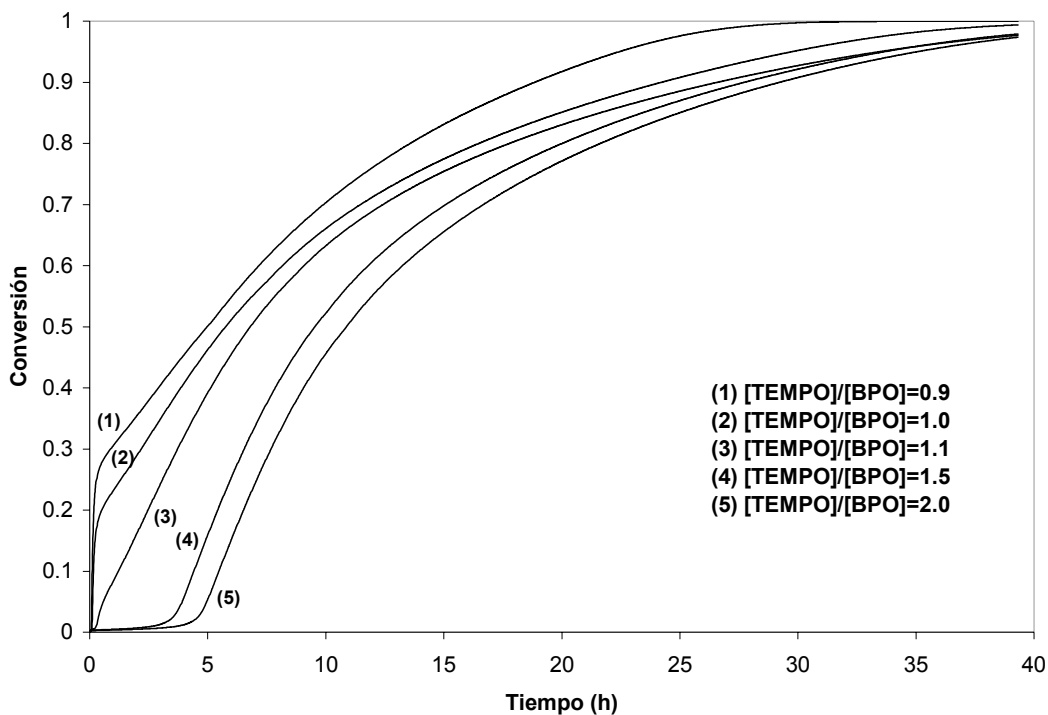
**Figura 4.34. Comparación de la cinética de la copolimerización cuando se varía la relación  $[TEMPO]_0/[BPO]_0$ , manteniéndose la concentración inicial de BPO constante.**



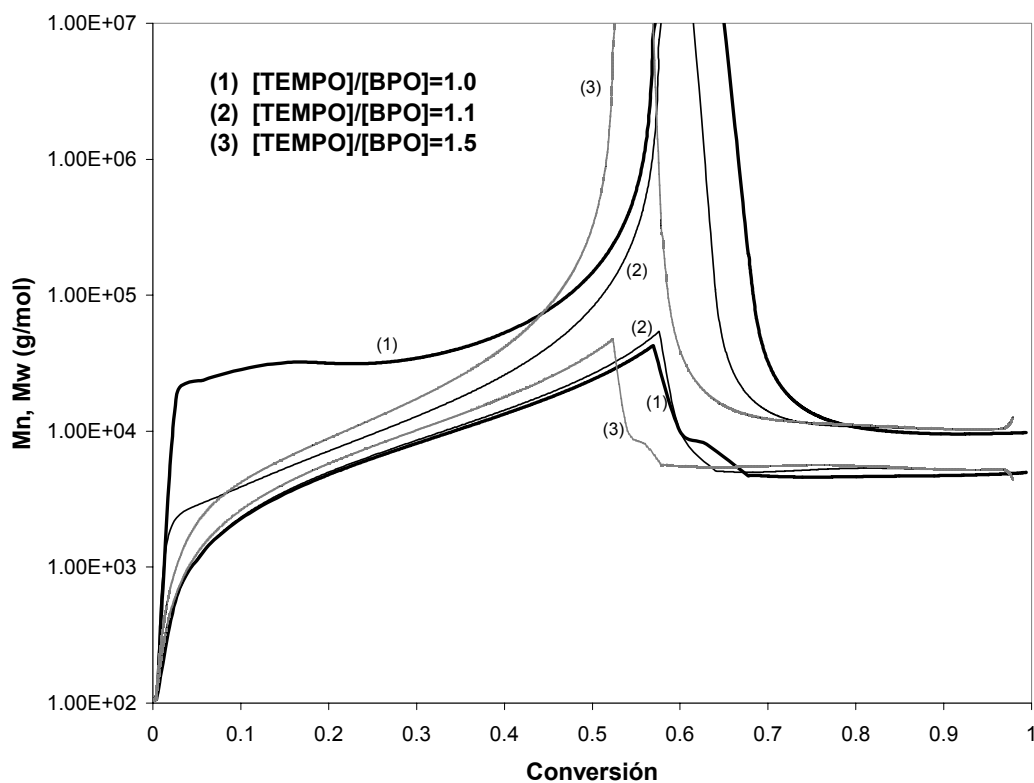
**Figura 4.35.** Evolución de los pesos moleculares para varias relaciones  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$ , manteniendo  $[\text{BPO}]_0$  constante.

En la figura 4.36 se muestra una comparación de la conversión variando la relación  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$ , pero ahora manteniendo constante la concentración inicial de TEMPO, a las condiciones de la tabla 4.13. Se observan comportamientos muy similares a los anteriores, pero con ahora con tiempos de inducción menores y aceleraciones iniciales mayores.

En la figura 4.37 se comparan los pesos moleculares para este caso. El peso molecular promedio en masa se incrementa rápidamente cuando la concentración de BPO es mayor (relación  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0=1.0$  en la figura 4.37), aunque bajo estas condiciones no se aprecia una relación clara entre el alcance del punto de gelación y la concentración de BPO.



**Figura 4.36.** Comparación de la cinética de la copolimerización cuando se varía la relación  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$ , manteniéndose la concentración inicial de TEMPO constante.



**Figura 4.37.** Evolución de los pesos moleculares para varias relaciones  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$ , manteniendo  $[\text{TEMPO}]_0$  constante.

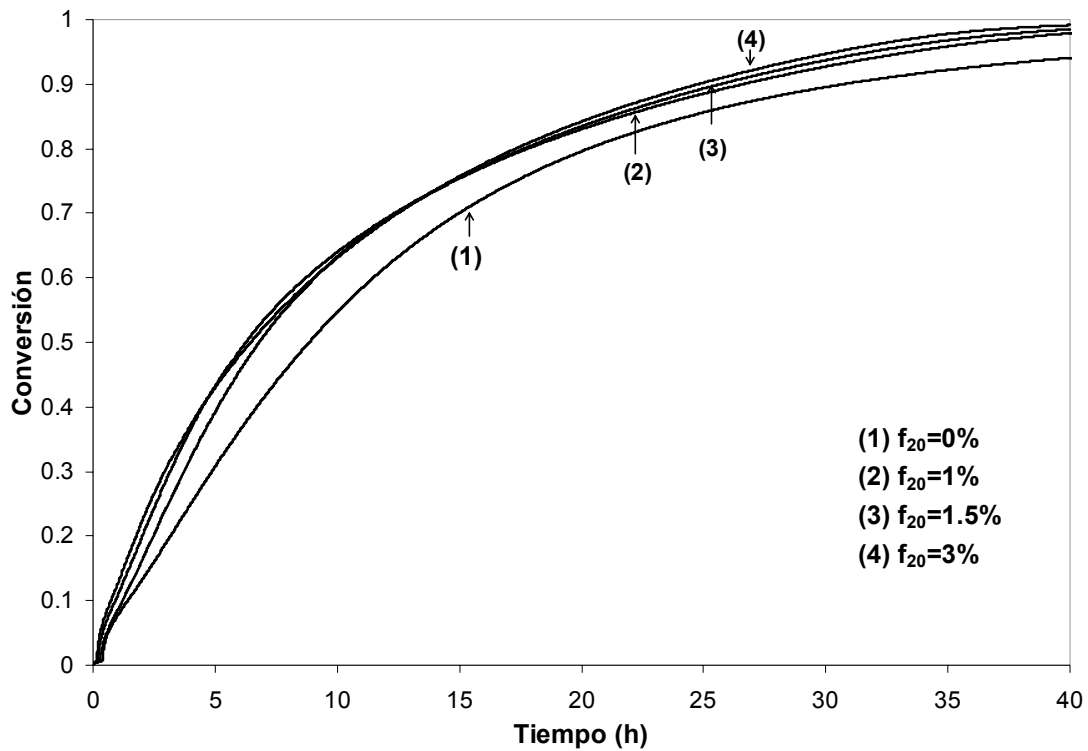
#### 4.6.2. Variación de la fracción de monómero divinílico.

A continuación se contrasta el comportamiento de la reacción cuando se varía la fracción inicial del monómero divinílico. Las condiciones se resumen en la tabla 4.14.

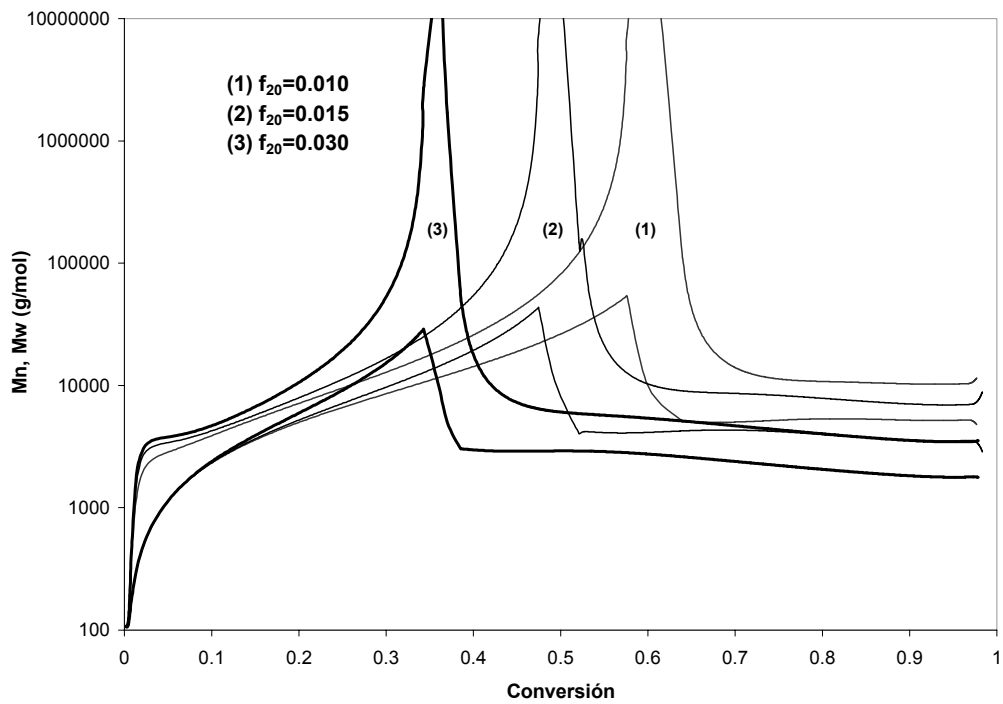
**Tabla 4.14. Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.38-4.39.**

Propiedad	Valor	Comentario
Concentración inicial de monómero	8.7 M	
Fracción inicial de divinilbenceno	0.0-0.03	Ver figuras 4.38, 4.39
Concentración inicial de BPO	0.036 M	
Relación $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$	1.1	
Temperatura	$(120 + \Delta T) ^\circ\text{C}$	$\Delta T = 377.55f_{20}$ $r^2 = 0.8787$

En la figura 4.38 se muestra la rapidez de polimerización, expresada aquí como conversión contra tiempo a las condiciones de la tabla 4.14. Se asumió un incremento de temperatura en función de la fracción inicial de monómero divinílico, de acuerdo a la relación empírica mostrada en la tabla 4.14, que se obtuvo ajustando con los datos experimentales, para calcular la temperatura promedio de reacción. Se observa cómo la rapidez de polimerización es mayor a medida que se incrementa la fracción inicial de divinilbenceno, ésto debido a la presencia de un monómero con un doble grupo vinílico, incrementándose la probabilidad de que un radical lo ataque. Aunque se muestra una variación apreciable en la rapidez de polimerización cuando se compara la homopolimerización de estireno contra las copolimerizaciones, el aumento en la fracción inicial de divinilbenceno ( $f_{20}$ ) incrementa sólo ligeramente la rapidez de polimerización. Sin embargo, tal como se aprecia en la figura 4.39, esta variación si afecta marcadamente la evolución de los pesos moleculares, alcanzándose el punto de gelación a conversiones más bajas cuando se incrementa  $f_{20}$ .



**Figura 4.38.** Perfiles de conversión contra tiempo para la reacción de copolimerización controlada a las condiciones de la tabla 4.14, cuando se varía la fracción inicial de monómero divinílico.



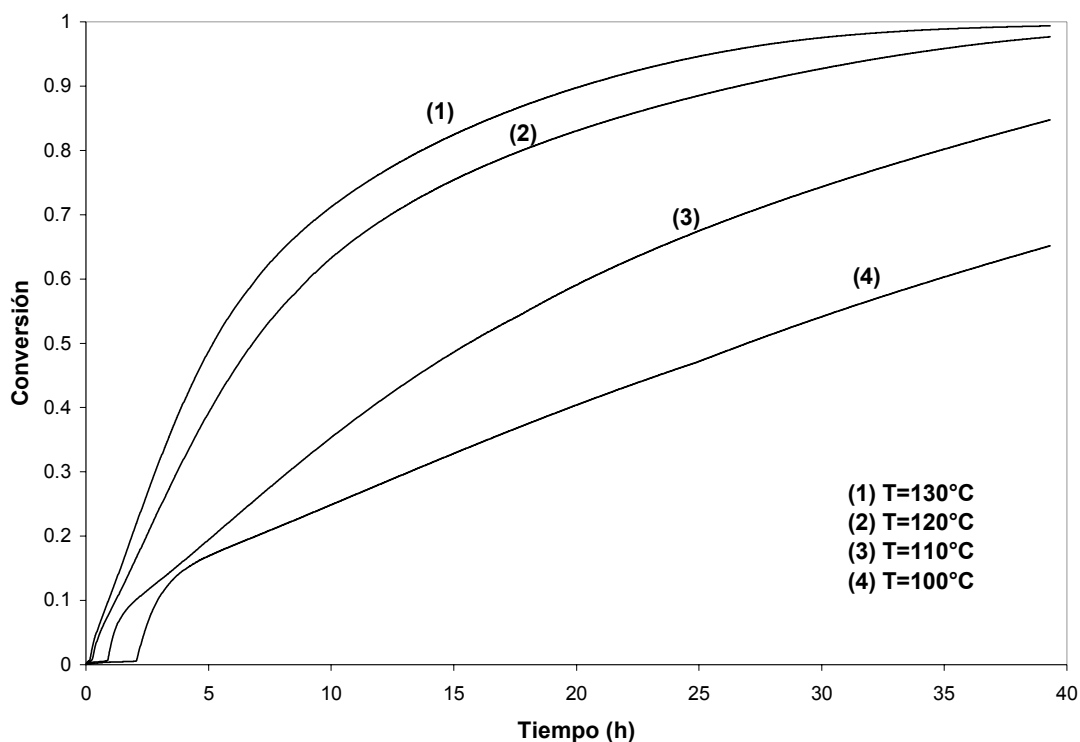
**Figura 4.39.** Evolución de pesos moleculares para la copolimerización controlada a las condiciones de la tabla 4.14, variando la fracción inicial de monómero divinílico.

### 4.6.3. Variación en la temperatura.

En la figura 4.40 se presentan los datos de conversión contra tiempo, variando la temperatura. Las condiciones se muestran en la tabla 4.15. En cada caso se asume una temperatura constante. Como es de esperarse, a mayor temperatura se tiene mayor rapidez de reacción. A medida que la temperatura es menor, el tiempo de inducción es más pronunciado, debido a la más baja rapidez de formación de radicales, que son desactivados rápidamente por el agente nitróxido, el cual está presente en altas concentraciones desde el inicio de la reacción.

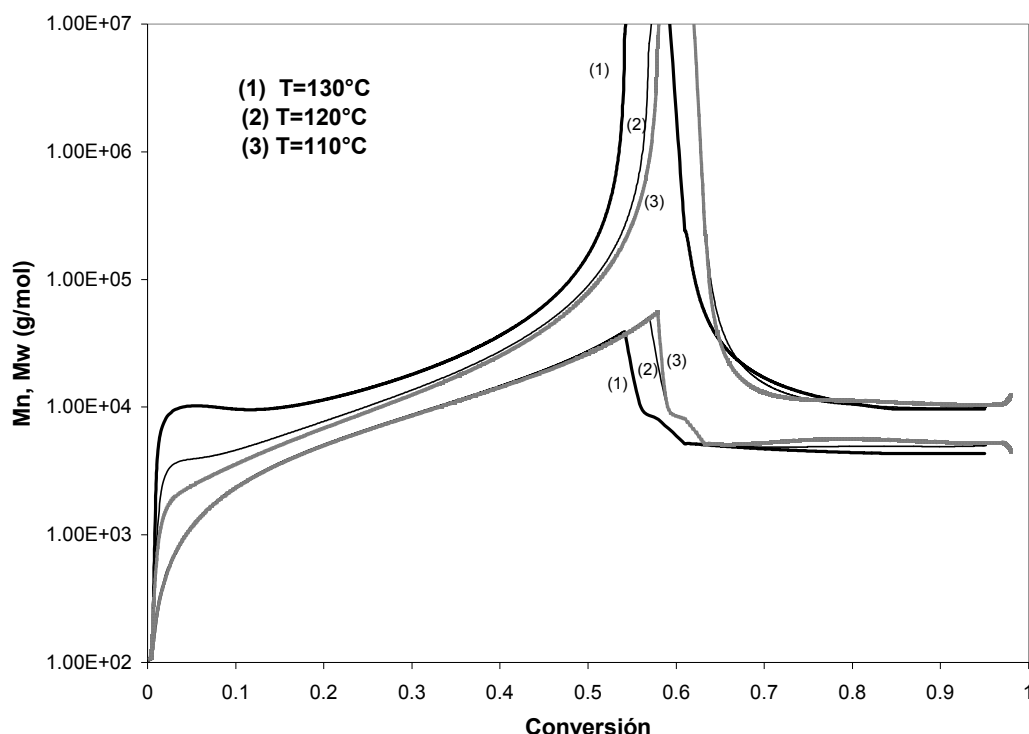
**Tabla 4.15. Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.40-4.41.**

Propiedad	Valor	Comentario
Concentración inicial de monómero	8.7 M	
Fracción inicial de divinilbenceno	0.01	
Concentración inicial de BPO	0.036 M	
Relación $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$	1.1	
Temperatura	100-130°C	Variable (ver figuras 4.38 y 4.39) Asumida constante para cada caso



**Figura 4.40. Datos de conversión contra tiempo para la copolimerización controlada a las condiciones de la tabla 4.15, variando la temperatura. Se asume comportamiento isotérmico en cada caso.**

En la figura 4.41 se muestran los pesos moleculares que se predicen a distintas temperaturas. Se observa cómo a medida que la temperatura se incrementa, los pesos moleculares crecen más rápidamente, y por lo tanto, se alcanza antes el punto de gelación.



**Figura 4.41.** Pesos moleculares promedio en número y masa para la copolimerización controlada a las condiciones de la tabla 4.15, variando la temperatura.

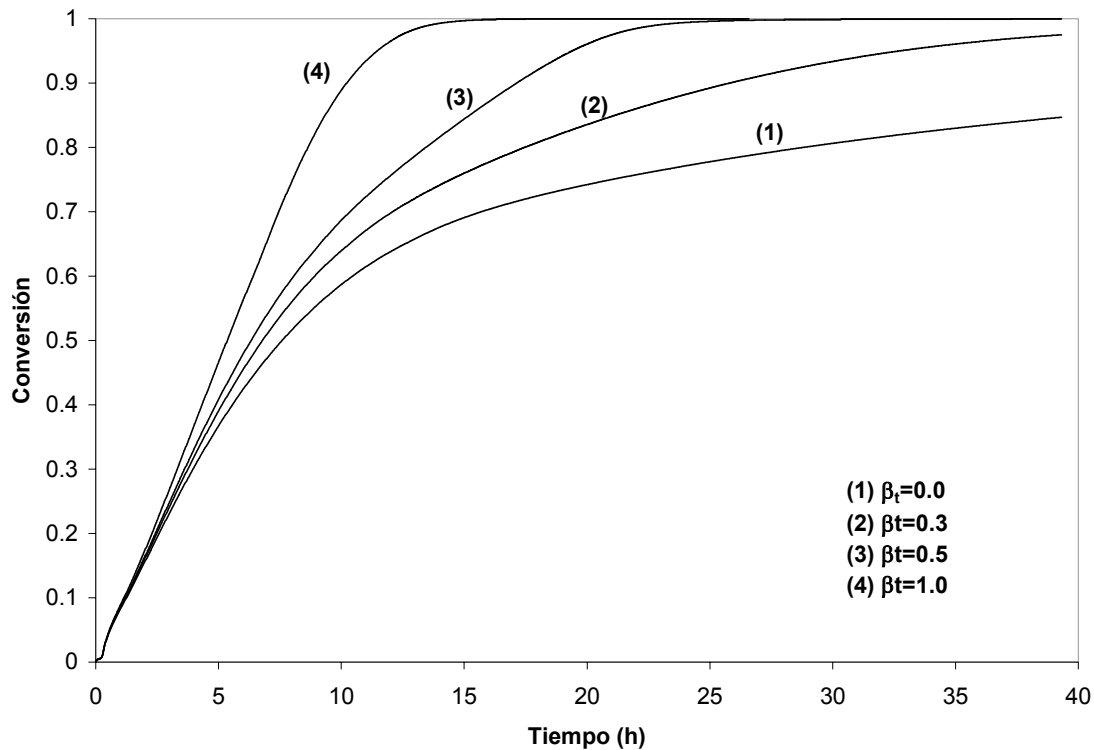
#### 4.6.4. Importancia de efectos difusionales.

A continuación se presenta un análisis de sensibilidad paramétrica para examinar los efectos que tienen los parámetros de volumen libre sobre la rapidez de polimerización y la evolución de los pesos moleculares. Las únicas reacciones en las cuales se incluyeron efectos difusionales fueron las de propagación, terminación, activación y desactivación. Las condiciones para el análisis se muestran en la tabla 4.16.

**Tabla 4.16. Condiciones de reacción empleadas en las figuras 4.42-4.49.**

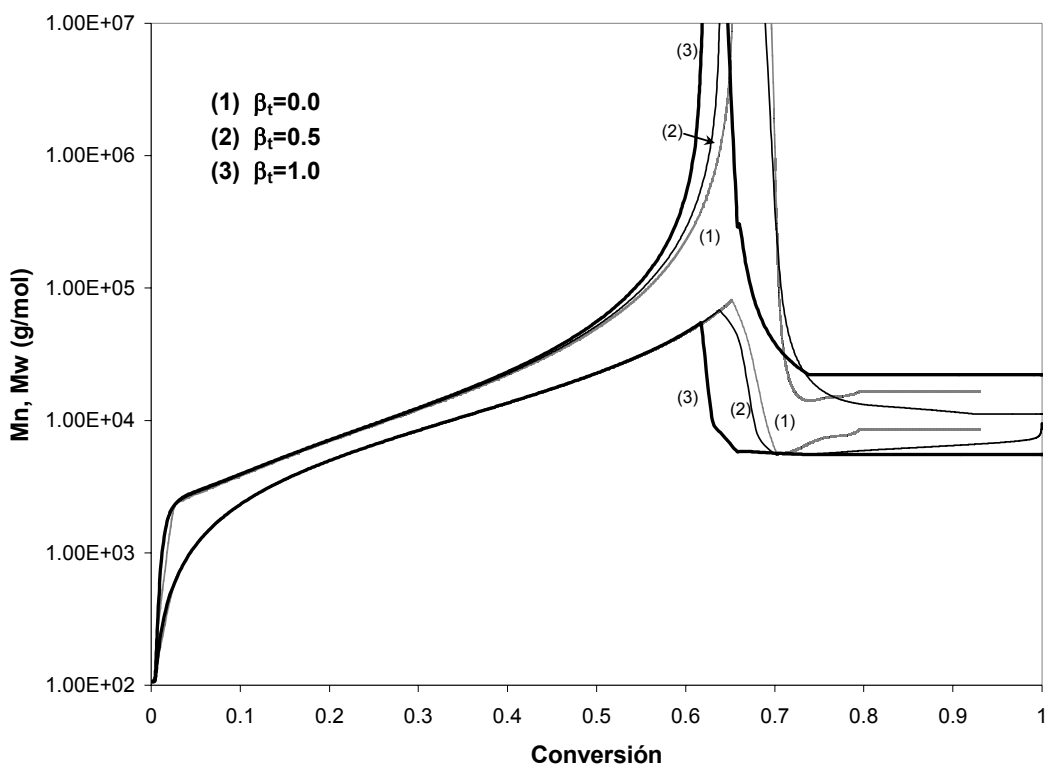
Propiedad	Valor	Comentario
Concentración inicial de monómero	8.7 M	
Fracción inicial de divinilbenceno	0.01	
Concentración inicial de BPO	0.036 M	
Relación $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$	1.1	
Temperatura	125°C	Asumida constante

Las figuras 4.42 y 4.43 muestran el resultado del efecto de autoaceleración (reacción de terminación controlada por difusión) sobre la rapidez de polimerización (expresada como conversión contra tiempo), considerando que las otras reacciones no son controladas por difusión, es decir,  $\beta_p=\beta_a=\beta_d=0$ . El valor del parámetro de volumen libre para la terminación se varió desde  $\beta_t=0.0$ , en donde el efecto de autoaceleración está totalmente ausente, hasta  $\beta_t=1$ , en el cual dicho efecto se manifiesta de mayor forma. Se nota que aunque la rapidez de polimerización es muy sensible a la magnitud del parámetro de volumen libre  $\beta_t$ , los pesos moleculares son sólo levemente afectados, alcanzándose el punto de gelación a conversiones ligeramente más pequeñas cuando  $\beta_t$  es mayor.



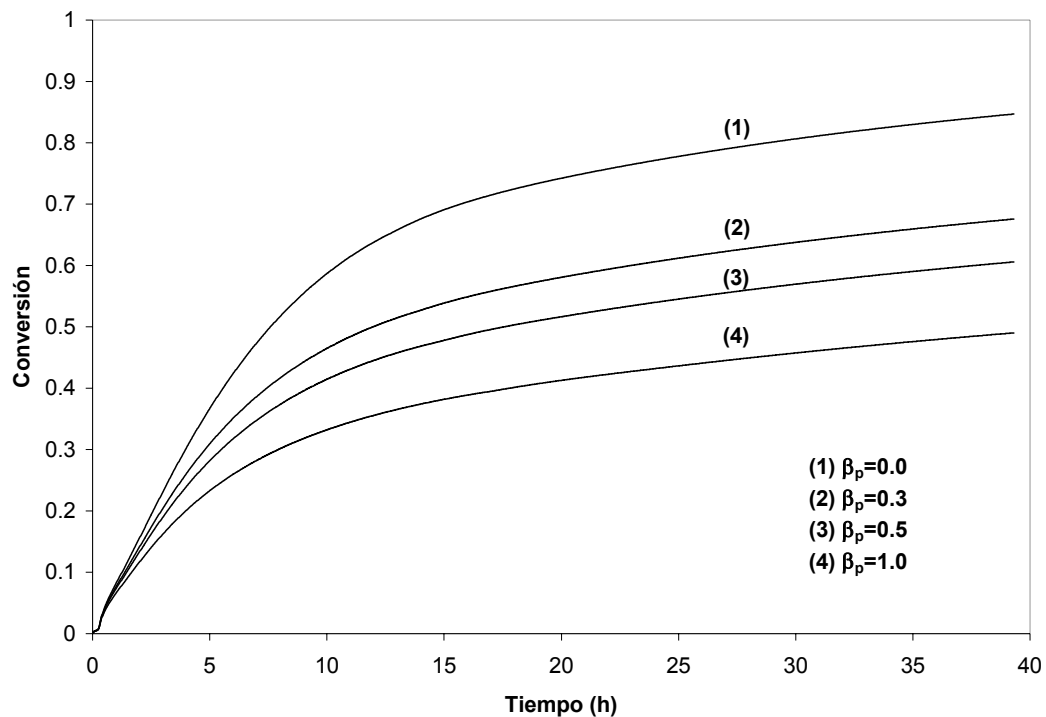
**Figura 4.42.** Predicciones para la conversión del monómero cuando sólo se asumen efectos difusionales en la terminación ( $\beta_p=\beta_a=\beta_d=0$ ) para la copolimerización de estireno-divinilbenceno, a las condiciones de la tabla 4.16.



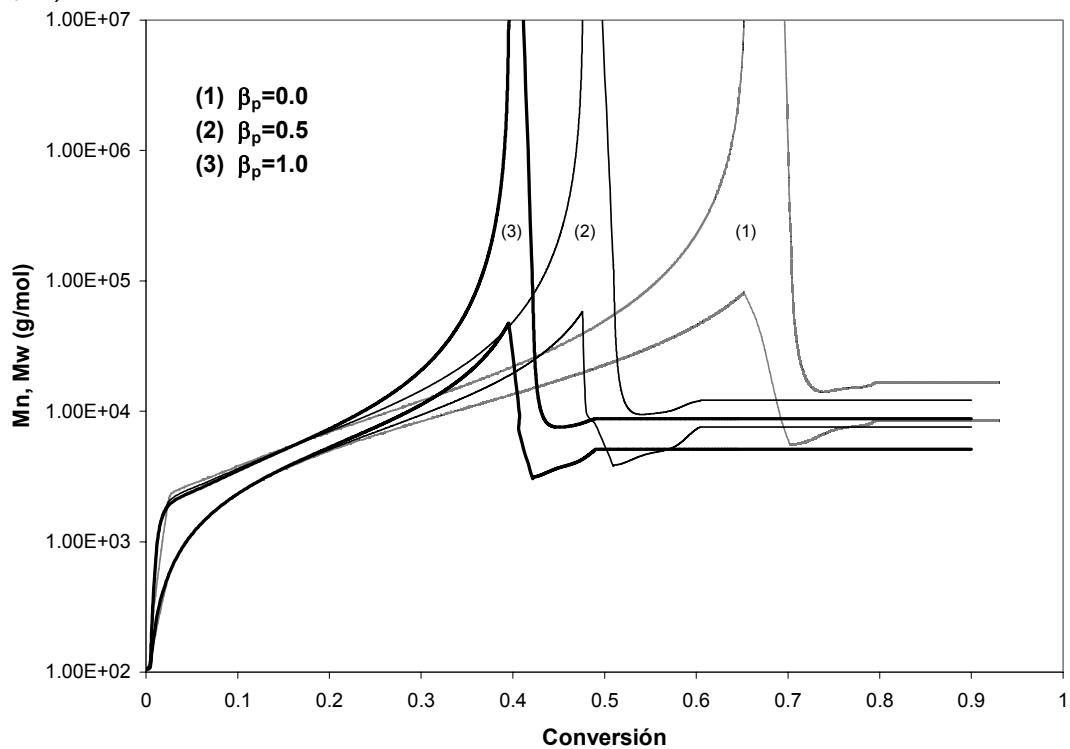


**Figura 4.43.** Pesos moleculares promedio en número y masa cuando sólo se consideran efectos difusionales para la terminación para la copolimerización controlada a las condiciones mostradas en la tabla 4.16 ( $\beta_p = \beta_a = \beta_d = 0$ ).

Las figuras 4.44 y 4.45 muestran el comportamiento de la cinética de polimerización cuando se incluyen efectos difusionales en la reacción de propagación, considerando que el parámetro de volumen libre para las otras reacciones es cero. Tal como se ha observado en otras reacciones de polimerización controlada "viviente" <sup>[97],[138],[139]</sup>, al incrementar  $\beta_p$  se reduce la rapidez de polimerización (figura 4.44), aunque curiosamente se predice el punto de gelación a menores conversiones. Esto se debe a que el valor del coeficiente cinético de entrecruzamiento  $k_p^*$  se mantiene sin alterar, y al reducirse la propagación, los radicales poliméricos experimentan entrecruzamiento en mayor medida.

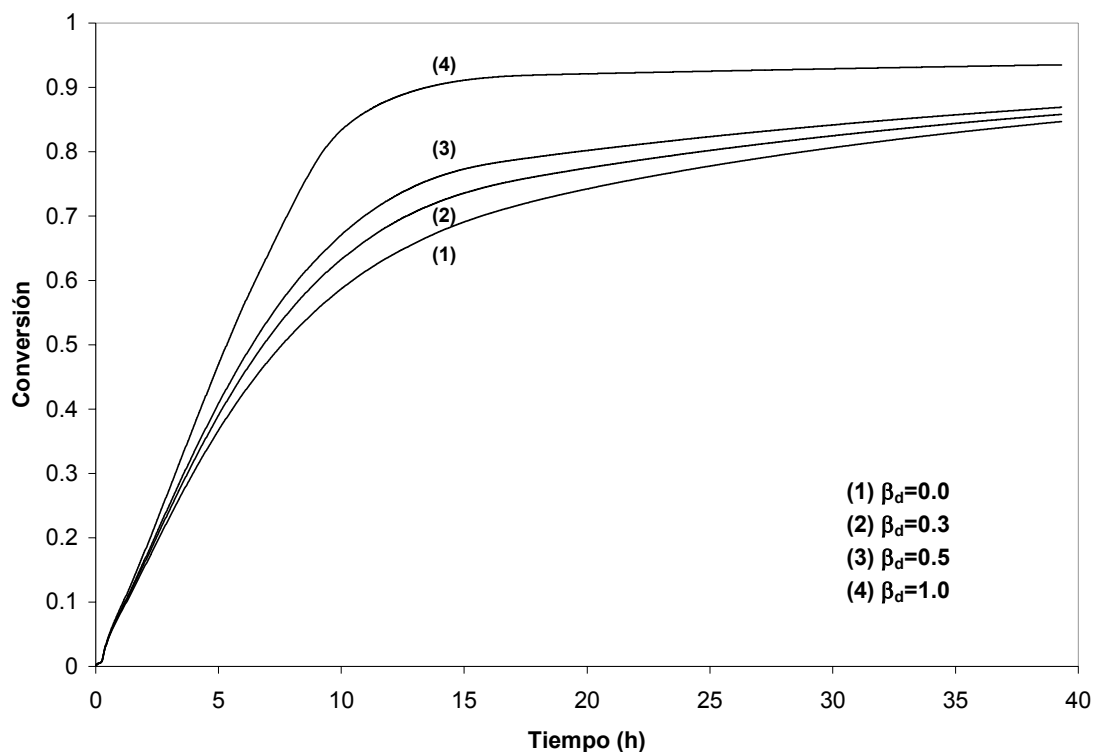


**Figura 4.44.** Efecto de la propagación controlada por difusión sobre la conversión del monómero para la copolimerización controlada a las condiciones de la tabla 4.16 ( $\beta_i = \beta_a = \beta_d = 0$ ).

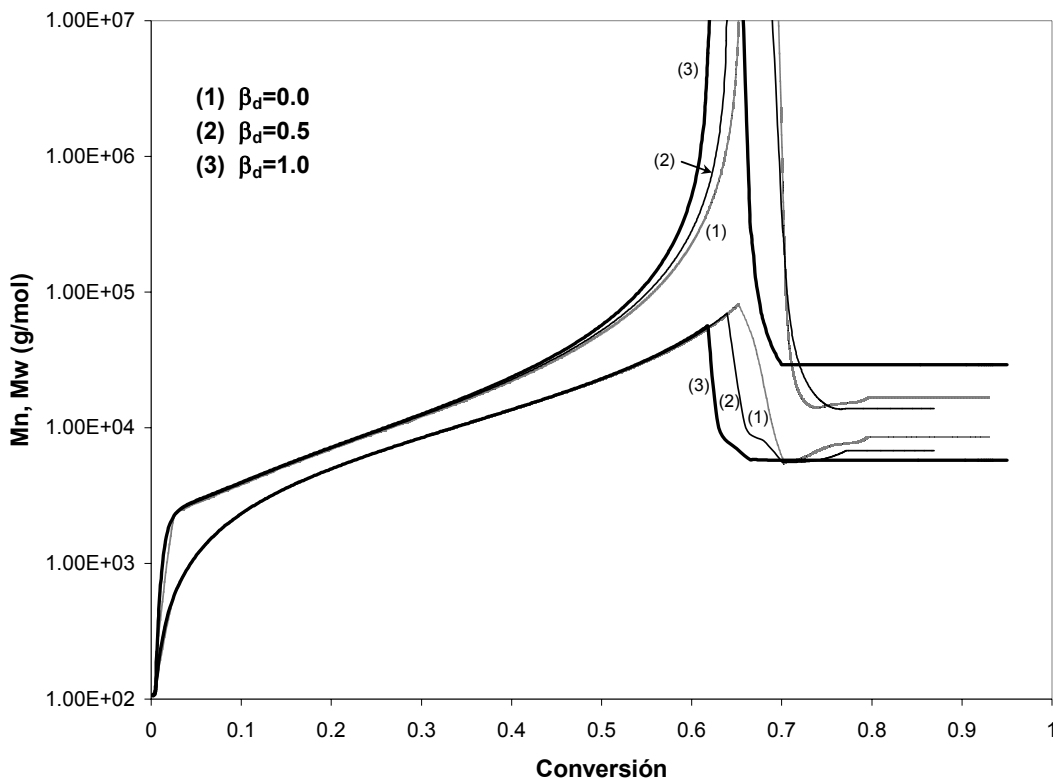


**Figura 4.45.** Pesos moleculares promedio en número y masa cuando sólo se consideran efectos difusionales para la propagación ( $\beta_i = \beta_a = \beta_d = 0$ ).

En las figuras 4.46 y 4.47 se muestran las predicciones del modelo para la conversión y pesos moleculares, cuando se varía el valor del parámetro de volumen libre en la reacción de desactivación, igualando a cero los demás parámetros. Se observa que un incremento en el valor del parámetro de volumen libre para la desactivación ocasiona un incremento en la rapidez de polimerización (figura 4.46), mientras que los pesos moleculares permanecen prácticamente sin alteración antes del punto de gelación, aunque se alcanza antes el punto de gelación para valores altos de  $\beta_d$  (figura 4.47).

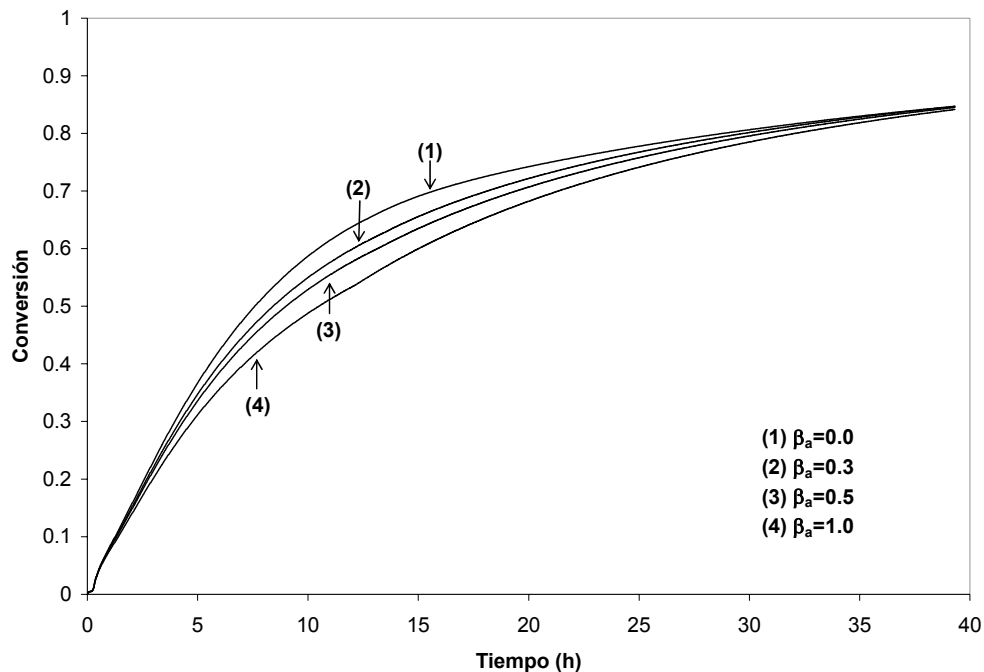


**Figura 4.46.** Efecto de la desactivación controlada por difusión sobre la conversión del monómero para la copolimerización controlada a las condiciones de la tabla 4.16 ( $\beta_t = \beta_p = \beta_a = 0$ ).

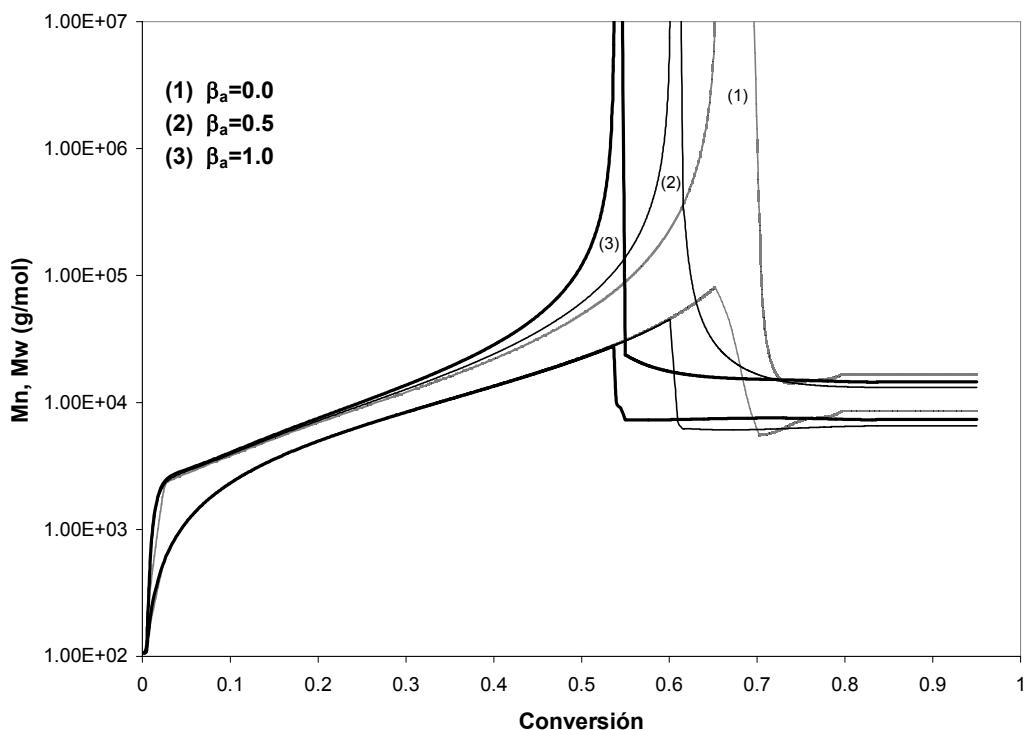


**Figura 4.47.** Variación en los pesos moleculares promedio en número y masa en la copolimerización controlada, en las condiciones mostradas en la tabla 4.16, cuando sólo se consideran efectos difusionales para la desactivación ( $\beta_i = \beta_p = \beta_a = 0$ ).

Para el caso de una activación controlada por difusión (haciendo cero el resto de los parámetros de volumen libre), se observa que un incremento en el valor de  $\beta_d$  ocasiona una ligera reducción en la rapidez de polimerización a conversiones intermedias, pero todos los casos convergen a la misma conversión de 0.8 después de cerca de 40 horas (figura 4.48). Los pesos moleculares presentan prácticamente el mismo valor a bajas conversiones, pero se alcanza antes el punto de gelación con altos valores de  $\beta_a$  (figura 4.49).



**Figura 4.48.** Efecto de la activación controlada por difusión sobre la conversión del monómero para la copolimerización controlada a las condiciones de la tabla 4.16 ( $\beta_i = \beta_p = \beta_d = 0$ ).



**Figura 4.49.** Efecto de la activación controlada por difusión sobre los pesos moleculares promedio en número y masa para la copolimerización controlada, a las condiciones de la tabla 4.16 ( $\beta_i = \beta_p = \beta_d = 0$ ).

---

En base a los perfiles obtenidos anteriormente se ajustaron los parámetros de volumen libre reportados en la tabla 4.1 para el caso de la copolimerización de estireno y divinilbenceno controlada por agentes nitroxidos ( $\beta_t=0.465$ ,  $\beta_p= 0.1$ ,  $\beta_d = 0.3$ ,  $\beta_a = 0.1$ ). Los valores para  $\beta_t$  y  $\beta_p$  son valores típicos para una polimerización convencional por radicales libres. Los valores para  $\beta_d$  y  $\beta_a$  son mayores que los reportados por Roa-Luna et al. <sup>[97]</sup> para la polimerización de estireno controlada por TEMPO a condiciones similares. El parámetro  $\beta_d$  es también mayor que el valor reajustado para la misma reacción en este trabajo (El valor ajustado para  $\beta_a$  se mantuvo igual para la homopolimerización y la copolimerización controlada). Este incremento en el valor es probablemente ocasionado por la formación de una red polimérica en la copolimerización controlada, lo que ocasiona una reducción del espacio en el cual se encuentran las moléculas, reduciéndose el volumen libre.

---

# **Capítulo 5**

## **Conclusiones y recomendaciones**

---

En la presente tesis se desarrolló e implementó un modelo matemático para el cálculo de la cinética, evolución de pesos moleculares y otras propiedades del polímero, en la copolimerización con entrecruzamiento de monómeros vinílicos y divinílicos en presencia de controladores tipo nitróxido. Se comprobó la validez del modelo al comparar las predicciones de éste contra datos experimentales generados en nuestro propio grupo de trabajo. Con base en los resultados, se pueden realizar varias aseveraciones. Para el caso de la homopolimerización controlada por nitróxidos, los valores para los parámetros de volumen libre indican una baja presencia de efectos difusionales, dado el corto tamaño de las cadenas, mientras que la presencia de efectos difusionales en la copolimerización controlada con entrecruzamiento parece ser más notoria, debido a la formación de una red polimérica, lo que ocasiona una reducción en la movilidad de las cadenas. Al comparar la formación de gel mediante una copolimerización convencional contra una copolimerización controlada por nitróxidos, ambos a sus condiciones de operación típicas, se observa que la rapidez de polimerización se ve fuertemente reducida para el caso controlado, a la vez que la aparición del punto gelación se ve drásticamente retardado. Para el caso controlado, la polidispersidad de las cadenas obtenidas antes del punto de gelación es de alrededor de 1.2, lo que indica un comportamiento controlado/"vivo". El valor ajustado para la constante cinética de entrecruzamiento para la copolimerización controlada fue mayor que la de la copolimerización convencional. Este incremento en la reactividad aparente del doble enlace colgante se asume que se debe a los tamaños de cadena más cortos que se presentan antes del punto de gelación para el caso controlado, que ocasionan una reducción en los efectos difusionales, al compararse contra una copolimerización convencional. Partiendo de la misma fracción inicial de divinilbenceno, las predicciones del modelo para la fracción acumulada de monómero divinílico en el copolímero fueron las mismas tanto para el caso controlado como para el convencional, por lo que se puede concluir que el agente controlador no tiene efecto sobre la composición del copolímero. De acuerdo al modelo, una alta densidad de entrecruzamiento, que se aproxima al valor máximo de  $2f_{20}$  es indicio de una red polimérica homogénea, debido a la reducida presencia de ciclaciones. Sin embargo, dado que no se disponen de datos experimentales para la densidad de entrecruzamiento para



---

el sistema estudiado, no se puede concluir si la copolimerización controlada dará redes más homogéneas que las obtenidas por copolimerización convencional, aunque de serlo, de acuerdo al modelo perdería su carácter homogéneo a medida que la fracción inicial de monómero divinílico se incrementa.

El modelo propuesto en este trabajo aún presenta varias limitaciones. Por ejemplo, dada la complejidad que se presenta para describir el mecanismo de reacción para los pasos de entrecruzamiento entre radicales poliméricos y polímero durmiente, se decidió simplificar el esquema de reacción, asumiendo que la reacción de entrecruzamiento entre polímero vivo y durmiente produce una nueva cadena de polímero vivo, lo que introduce un error dado que por cada reacción de entrecruzamiento se deja de considerar un grupo de agente nitróxido anclado a la cadena, que potencialmente podría desprenderse durante un paso de activación. En las condiciones analizadas, esta simplificación no pareció afectar de forma considerable los cálculos; sin embargo, para sistemas de reacción con fracciones de monómero divinílico elevadas, que llevan a un alto número de entrecruzamientos, las predicciones del modelo podrían no ser muy adecuadas. De acuerdo a los resultados, la formación de redes poliméricas lleva consigo una resistencia considerable en la transferencia de energía, por lo que las condiciones isotérmicas son difícilmente alcanzadas. Por lo tanto, es necesario incorporar un balance de energía acoplado a los balances de masa, aún no incluido en esta etapa. Además aún se tiene la incertidumbre acerca de los valores de las constantes cinéticas de la reacción entre el peróxido de benzoílo y el agente nitróxido, la adición del dímero de estireno al monómero, y de la reacción entre el dímero y el agente nitróxido. De cualquier forma, las predicciones del modelo muestran ser razonablemente buenas para las condiciones estudiadas. Se requiere realizar más trabajo en estos aspectos. A pesar de las limitaciones, se espera que el modelo desarrollado, el primero en su tipo, permita en un futuro lograr un mejor entendimiento del proceso de obtención de redes poliméricas mediante copolimerizaciones controladas.

---

# Apéndices

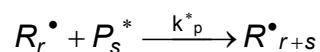
---

# **Apéndice A**

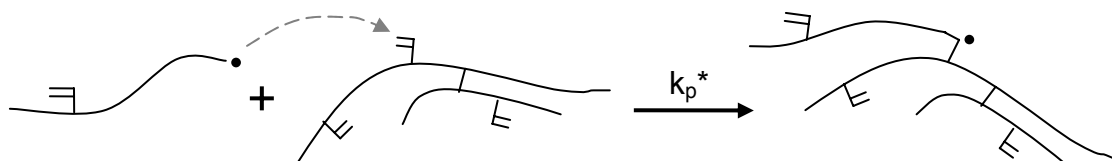
## **Modelación del entrecruzamiento**

### A.1. Modelación del entrecruzamiento.

Con el fin de poder modelar la cinética de una reacción de polimerización en la que se obtienen redes poliméricas, es esencial la incorporación de las reacciones de entrecruzamiento. Para el caso de una polimerización por radicales libres, las reacciones de entrecruzamiento más comunes que conducen a la formación de redes son la transferencia de cadena al polímero y la reacción de adición a un doble enlace interno <sup>[105]</sup>. Un caso de esta última reacción es la adición a un doble enlace colgante, que se presenta cuando se emplea un monómero divinílico como uno de los monómeros, el cual es el tipo de reacción que se estudia en el presente trabajo. El modelo empleado para describir la cinética de entrecruzamiento se basa en las ecuaciones desarrolladas por Tobita et al. <sup>[106]</sup>, en donde se retoma la idea de densidades de entrecruzamiento definidas por Flory <sup>[140]</sup> para el entrecruzamiento de dienos. Se asume que el siguiente mecanismo describe la reacción de entrecruzamiento por adición al doble enlace interno:

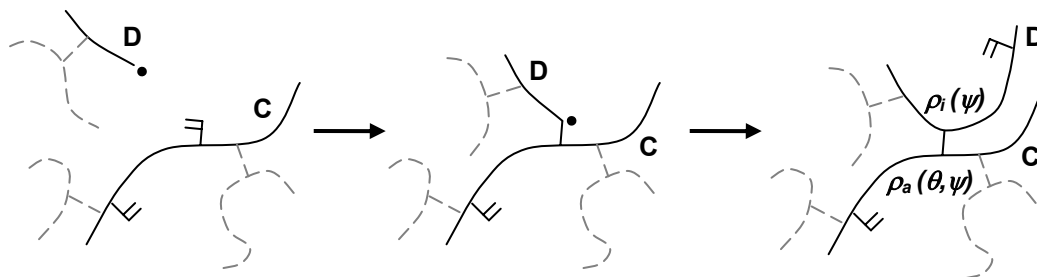


en donde un radical polimérico de tamaño  $r$  se adiciona a una cadena de polímero muerto de tamaño  $s$  (el asterisco indica que se añade a un doble enlace interno) para formar un nuevo radical de tamaño  $r+s$ . Consideremos el caso en donde el entrecruzamiento se da por la adición a un doble enlace colgante durante la copolimerización de monómeros vinílicos y divinílicos, presentado en la figura A1.



**Figura A.1.** Mecanismo de entrecruzamiento en una copolimerización de monómeros vinílicos y divinílicos <sup>[106]</sup>.

En su tratamiento, Tobita et al. <sup>[106]</sup> definen las densidades de entrecruzamiento basados en la historia del entrecruzamiento formado en la cadena del polímero. Para ello, hacen uso de la definición de molécula de polímero primaria <sup>[140]</sup>, la cual es una molécula imaginaria que existiría si todos los entrecruzamientos presentes en la cadena del polímero fueran eliminados. Por lo tanto, la molécula de polímero primaria es un polímero lineal. Según Tobita, cada molécula primaria de polímero experimenta una historia de entrecruzamiento diferente. Para ejemplificar este concepto, consideremos la reacción de entrecruzamiento por ataque a la doble ligadura, mostrada en la figura A.2. Asumamos que la molécula C se formó a una conversión total de monómero  $x=\theta$ . A  $x=\psi$ , el radical polimérico primario D se une a un doble enlace colgante de la molécula primaria de polímero C, produciéndose un entrecruzamiento entre estas dos moléculas primarias de polímero.



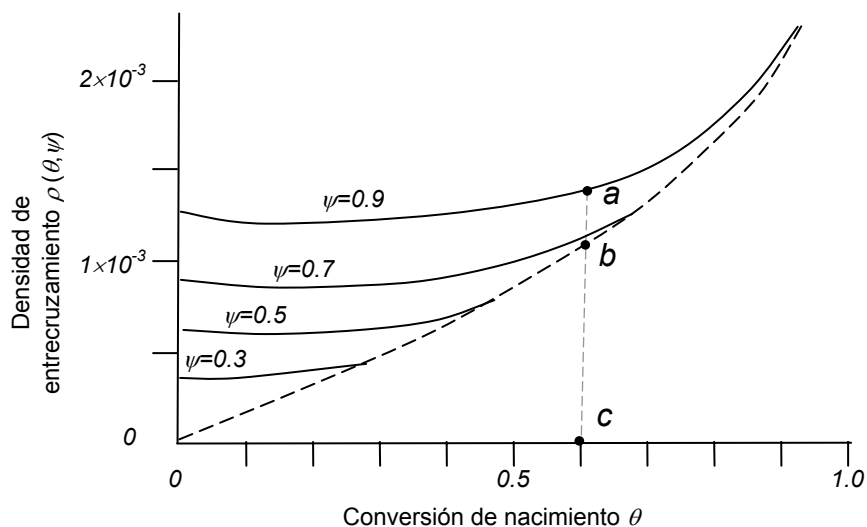
**Figura A.2.** Densidades de entrecruzamiento instantáneo y adicional <sup>[106]</sup>.

Para la molécula D, este entrecruzamiento se forma durante su crecimiento. Para la molécula primaria C, este entrecruzamiento es uno más de los que ha experimentado desde su nacimiento. La molécula primaria D experimenta una densidad de entrecruzamiento “instantánea”  $\rho_i(\psi)$ , la cual corresponde al entrecruzamiento que se genera durante la formación de la molécula de polímero primario y sólo es función de la edad a la que se produce el entrecruzamiento. La molécula primaria C tendrá una densidad de entrecruzamiento “adicional”  $\rho_a(\theta, \psi)$ , que representa los puntos de entrecruzamiento que ha sufrido desde su nacimiento a la conversión  $x=\theta$ , hasta la formación del entrecruzamiento en  $x=\psi$ , y por tanto es función de la edad de nacimiento y la edad de formación del entrecruzamiento.

A  $x=\psi$ , la densidad de entrecruzamiento de la molécula de polímero primario que nació en  $x=\theta$  está dada por la suma de la densidad de entrecruzamiento instantáneo y adicional (Ecuación A.1).

$$\rho(\theta, \psi) = \rho_i(\theta, \psi) + \rho_a(\theta, \psi) \quad (\text{A.1})$$

La figura A.3 muestra una distribución de la densidad de entrecruzamiento  $\rho(\theta, \psi)$  para cadenas poliméricas primarias en función de la conversión de nacimiento  $x=\theta$ . Las líneas continuas representan la densidad de entrecruzamiento total  $\rho(\theta, \psi)$ , que es función de la conversión de nacimiento  $x=\theta$  y de la conversión actual  $x=\psi$ . La línea punteada representa la densidad de entrecruzamiento instantánea.



**Figura A.3.** Distribución de la densidad de entrecruzamiento <sup>[67]</sup>.

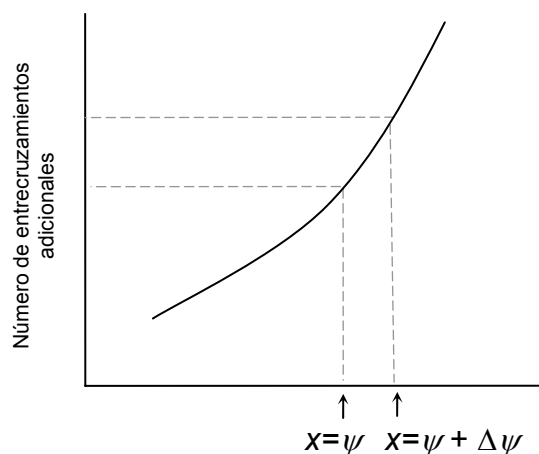
Nótese que cuando  $\psi=\theta$ , es decir, cuando la conversión actual es igual a la conversión de nacimiento de una molécula primaria, el valor de la densidad de entrecruzamiento total es igual al de la densidad de entrecruzamiento instantánea  $\rho_i(\psi)$ , dado que la molécula primaria acaba de formarse y no ha experimentado ningún entrecruzamiento adicional. En el ejemplo, cuando la conversión actual sea  $\psi=0.9$ , la densidad de entrecruzamiento adicional para las moléculas primarias nacidas a conversión  $\theta=0.6$  está dada por el segmento  $\bar{ab}$ , es decir,  $\bar{ab}=\rho_a(0.9,0.6)$ . El segmento  $\bar{bc}$  da la densidad de entrecruzamiento instantánea para moléculas primarias de polímero nacido a  $\theta=0.6$ , es decir,  $\bar{bc}=\rho_i(0.6)$ . La densidad de entrecruzamiento total esta representada para este caso por el segmento  $\bar{ac}=\rho(0.9,0.6)$ .

Para calcular  $\rho_a(\theta,\psi)$  se formula una ecuación de balance para el número de entrecruzamientos adicionales experimentados por una cadena primaria durante un elemento diferencial de conversión  $\Delta\psi$ . Por definición, una densidad de entrecruzamiento está dada por la ecuación A.2.

$$\rho = \frac{\text{Número de unidades entrecruzadas}}{\text{Número total de unidades monoméricas en el polímero}} \quad (\text{A.2})$$

Para una molécula primaria de polímero nacida a conversión  $x=\theta$ , el número de entrecruzamientos adicionales formados durante un elemento diferencial de conversión  $\Delta\psi$  estará dado por la diferencia del número de entrecruzamientos adicionales presentes entre  $x=\psi$  y  $x=\psi+\Delta\psi$  (figura A.4), es decir:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Número de} \\ \text{entrecruzamientos} \\ \text{adicionales} \\ \text{formados entre } x = \psi \\ \text{y } x = \psi + \Delta\psi \end{array} \right] = \rho_a(\theta, \psi + \Delta\psi) \times \left[ \begin{array}{l} \text{Número total de unidades} \\ \text{monoméricas en el polímero} \\ \text{a conversión } x = \psi + \Delta\psi \\ \text{y nacidas a conversión } x = \theta \end{array} \right] - \rho_a(\theta, \psi) \times \left[ \begin{array}{l} \text{Número total de unidades} \\ \text{monoméricas en el polímero} \\ \text{a conversión } x = \psi \\ \text{y nacidas a conversión } x = \theta \end{array} \right] \quad (\text{A.3})$$



**Figura A.4.** Entrecruzamientos adicionales generados entre una conversión  $x=\psi$  y  $x=\psi+\Delta\psi$ .

Si hacemos  $\Delta\psi$  lo suficientemente pequeño, y consideramos que la única reacción que ocurre durante este lapso es el entrecruzamiento por adición a la doble ligadura, el número total de unidades monoméricas en el polímero en  $x=\psi + \Delta\psi$  y  $x=\psi$  puede considerarse el mismo. Por lo tanto:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{Número de} \\ \text{entrecruzamientos} \\ \text{adicionales} \\ \text{formados entre } x = \psi \\ \text{y } x = \psi + \Delta\psi \end{array} \right] = N(\theta) [\rho_a(\theta, \psi + \Delta\psi) - \rho_a(\theta, \psi)] \quad (\text{A.4})$$

donde  $N(\theta)$  representa el número total de unidades monoméricas a conversión  $x=\psi$  que se encuentran enlazadas a una cadena de polímero primaria nacida a conversión  $x=\theta$ .

La cantidad de entrecruzamientos formados está relacionada con la rapidez de formación de entrecruzamiento,  $R_p^*$ . Así, la rapidez de formación de entrecruzamientos a conversión  $x=\psi$  será:

$$R_p^*(\psi) = k_p^* [R^*] [\Pi(\theta)] \quad (\text{A.5})$$

donde  $[R^*]$  es la concentración total de radicales poliméricos,  $\Pi(\theta)$  es la concentración de dobles enlaces disponibles para entrecruzamiento a conversión  $x=\psi$ , localizados en una cadena polimérica nacida a conversión  $x=\theta$  y  $k_p^*$  es la pseudo-constante cinética de rapidez de entrecruzamiento, definida en la ecuación (3.36), en el capítulo 3.

El valor de  $\Pi(\theta)$  está dado por:

$$[\Pi(\theta)] = \frac{N(\theta)}{V} \zeta_2(\theta) \quad (\text{A.6})$$

donde  $V$  es el volumen del sistema a conversión  $x=\psi$  y  $\zeta_2(\theta)$  es la fracción de monómeros divinílicos con dobles enlaces colgantes disponibles para entrecruzarse a conversión  $x=\psi$ , del total de unidades monoméricas del polímero nacido a conversión  $x=\theta$ .

La fracción de monómero divinílico con dobles enlaces colgantes disponibles (sin entrecruzar), está en función de la historia de entrecruzamiento del polímero del que forman parte dichos monómeros. Si se define a  $F_2(\theta)$  como la fracción de monómero divinílico de una cadena polimérica a una conversión  $x=\psi$  y que nació a  $x=\theta$ , se tendrá que  $\zeta_2(\theta) \leq F_2(\theta)$ , dado que la cantidad de monómero divinílico que forma parte de un polímero no necesariamente es igual a la cantidad de dobles enlaces colgantes sin reaccionar en esta misma cadena a una cierta conversión, ya que los dobles enlaces colgantes se van perdiendo, ya sea por entrecruzamiento con radicales poliméricos de forma intermolecular (con una densidad de entrecruzamiento adicional  $\rho_a(\theta, \psi)$ ), o de forma intramolecular, llevando a una ciclación (con una densidad de entrecruzamiento de ciclación  $\rho_c(\theta, \psi)$ , que corresponde a la fracción molar de dobles enlaces colgantes perdidos por ciclación).

Por lo tanto, la concentración de dobles enlaces colgantes disponibles para entrecruzarse en las cadenas poliméricas primarias nacidas a  $x=\theta$  será:

$$[\Pi(\theta)] = \frac{N(\theta)}{V} [F_2(\theta) - \rho_a(\theta, \psi) - \rho_c(\theta, \psi)] \quad (\text{A.7})$$

Así, la rapidez de entrecruzamiento estará dada por la ecuación (A.8).

$$R_p^*(\psi) = k_p^* [R^\bullet] \frac{N(\theta)}{V} [F_2(\theta) - \rho_a(\theta, \psi) - \rho_c(\theta, \psi)] \quad (\text{A.8})$$

Dado que la rapidez de entrecruzamiento se define como:

$$R_p^* = \frac{d[\text{Entrecruzamientos}]}{dt} \quad (\text{A.9})$$

para una reacción de copolimerización con entrecruzamiento por lotes, la ecuación de balance (que equivale a la ecuación cinética) será:

$$\frac{d[\text{Entrecruzamientos}]}{dt} = k_p^* [R^\bullet] \frac{N(\theta)}{V} [F_2(\theta) - \rho_a(\theta, \psi) - \rho_c(\theta, \psi)] \quad (\text{A.10})$$

Aproximando por diferencias la derivada e incorporando balance de entrecruzamientos ocurridos entre  $x=\psi+\Delta\psi$  y  $x=\psi$  se obtiene:

$$\frac{\Delta[\text{Entrecruzamientos}]}{\Delta t} = \frac{N(\theta) [\rho_a(\theta, \psi + \Delta\psi) - \rho_a(\theta, \psi)]}{V \Delta t} \quad (\text{A.11})$$

Igualando las ecuaciones A.10 y A.11, se llega a:

$$\frac{[\rho_a(\theta, \psi + \Delta\psi) - \rho_a(\theta, \psi)]}{\Delta t} = k_p^* [R^\bullet] [F_2(\theta) - \rho_a(\theta, \psi) - \rho_c(\theta, \psi)] \quad (\text{A.12})$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación A.12 por  $\Delta t/\Delta\psi$

$$\frac{[\rho_a(\theta, \psi + \Delta\psi) - \rho_a(\theta, \psi)]}{\Delta\psi} = k_p^* [R^\bullet] [F_2(\theta) - \rho_a(\theta, \psi) - \rho_c(\theta, \psi)] \frac{\Delta t}{\Delta\psi} \quad (\text{A.13})$$

Aplicando el límite cuando  $\Delta\psi \rightarrow 0$

$$\frac{\partial \rho_a(\theta, \psi)}{\partial \psi} = k_p^* [R^\bullet] [F_2(\theta) - \rho_a(\theta, \psi) - \rho_c(\theta, \psi)] \frac{\partial t}{\partial \psi} \quad (\text{A.14})$$

Por otro lado, la conversión  $x=\psi$ , está dada por:

$$\psi = \frac{V_0 [M]_0 - V [M]}{V_0 [M]_0} \quad (\text{A.15})$$



Derivando la ecuación (A.15) se obtiene:

$$d(V[M]) = -V_0[M]_0 d\psi \quad (\text{A.16})$$

La rapidez de propagación se expresa como:

$$R_p = \frac{1}{V} \frac{d(V[M])}{dt} = k_p [R^\bullet] [M] \quad (\text{A.17})$$

De las ecuaciones (A.15) a (A.17) se obtiene:

$$\frac{d\psi}{dt} = k_p [R^\bullet] (1-\psi) \quad (\text{A.18})$$

O bien:

$$\frac{dt}{d\psi} = \frac{\partial t}{\partial \psi} = \frac{1}{k_p [R^\bullet] (1-\psi)} \quad (\text{A.19})$$

Sustituyendo la ecuación (A.19) en la ecuación (A.14) se obtiene:

$$\frac{\partial \rho_a(\theta, \psi)}{\partial \psi} = \frac{k_p^* \circ [F_2(\theta) - \rho_a(\theta, \psi) - \rho_c(\theta, \psi)]}{k_p (1-\psi)} \quad (\text{A.20})$$

Se tiene ya una ecuación para  $\rho_a(\theta, \psi)$ . La ecuación anterior indica que la rapidez de cambio de la densidad de entrecruzamiento adicional que experimenta una molécula de polímero entre una conversión  $x=\theta$  y  $x=\psi$  es igual al cociente entre la rapidez de entrecruzamiento de dicha molécula y la rapidez de propagación en el medio de reacción a conversión  $x=\psi$ .

Ahora, dado que cada entrecruzamiento que se efectúe involucra a un radical polimérico primario, con su respectiva densidad de entrecruzamiento instantáneo  $\rho_i(\psi)$ , y a una molécula primaria de polímero, con su densidad de entrecruzamiento adicional  $\rho_a(\theta, \psi)$ , ambas densidades de entrecruzamiento van siempre acopladas. Falta ahora calcular  $\rho_i(\psi)$ .

La cantidad  $\rho_i(\psi)$  es el cociente entre la formación de entrecruzamientos y la rapidez de propagación<sup>[141]</sup>. Como se mencionó previamente, la ecuación (A.20) relaciona ambas expresiones de rapidez, pero la rapidez de entrecruzamiento está referida sólo a las cadenas poliméricas primarias nacidas a conversión  $x=\theta$ . Para hacer este término más general, debemos considerar todas las cadenas nacidas desde conversión cero hasta alguna conversión  $x=\psi$  para que el numerador exprese la rapidez de entrecruzamiento total.

Cuando la reacción procede de una conversión  $x=\theta$  a  $x=\theta + \Delta\theta$ , la densidad de entrecruzamiento adicional estará dada por la magnitud:

$$\left. \frac{\partial \rho_a(\theta, \psi)}{\partial \psi} \right|_{\psi=\theta} \Delta\theta \quad (\text{A.21})$$

En el límite, cuando  $\Delta\theta \rightarrow 0$ , la densidad de entrecruzamiento adicional del total de las cadenas poliméricas nacidas desde conversión cero hasta alguna conversión  $x=\psi$  estará dada por la expresión:

$$\int_0^\psi \left. \frac{\partial \rho_a(\theta, \psi)}{\partial \psi} \right|_{\psi=\theta} \partial\theta \quad (\text{A.22})$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación (A.20) por  $\frac{[R^\bullet][M]_0 \Delta\theta}{[R^\bullet][M]_0}$ , aplicando el límite cuando  $\Delta\theta \rightarrow 0$  e integrando desde conversión cero hasta la conversión presente  $x=\psi$ , se obtiene la ecuación (A.23).

$$\int_0^\psi \frac{\partial \rho_a(\theta, \psi)}{\partial \psi} \partial\theta = \frac{k_p^* [R^\bullet][M]_0 \int_0^\psi [F_2(\theta) - \rho_a(\theta, \psi) - \rho_c(\theta, \psi)] \partial\theta}{k_p [R^\bullet][M]_0 (1-\psi)} \quad (\text{A.23})$$

O bien:

$$\int_0^\psi \frac{\partial \rho_a(\theta, \psi)}{\partial \psi} \partial\theta = \frac{k_p^* [R^\bullet][\Pi]}{k_p [R^\bullet][M]} = \frac{R_p^*}{R_p} = \rho_i(\psi) \quad (\text{A.24})$$

donde  $[M]=[M]_0(1-\psi)$  es la concentración de monómero a conversión  $\psi$  presente en el sistema y  $[\Pi]$  representa la concentración de dobles enlaces colgantes a alguna conversión  $\psi$  de todas las cadenas poliméricas primarias, dada por la ecuación (A.25).

$$[\Pi] = \int_0^\psi [\Pi(\theta)] \partial\theta = [M]_0 \int_0^\psi [F_2(\theta) - \rho_a(\theta, \psi) - \rho_c(\theta, \psi)] \partial\theta \quad (\text{A.25})$$

Por la tanto,

$$\rho_i(\psi) = \frac{k_p^*}{k_p (1-\psi)} \int_0^\psi [F_2(\theta) - \rho_a(\theta, \psi) - \rho_c(\theta, \psi)] \partial\theta \quad (\text{A.26})$$

Aplicando el teorema del valor medio, se pueden obtener los siguientes valores medios o acumulados.

$$\overline{F_2}(\psi) = \frac{1}{\psi} \int_0^\psi F_2(\theta) d\theta \quad (\text{A.27})$$

$$\overline{\rho_a}(\psi) = \frac{1}{\psi} \int_0^\psi \rho_a(\theta, \psi) d\theta \quad (\text{A.28})$$

$$\overline{\rho_c}(\psi) = \frac{1}{\psi} \int_0^\psi \rho_c(\theta, \psi) d\theta \quad (\text{A.29})$$

Empleando las relaciones anteriores, se llega a:

$$\rho_i(\psi) = \frac{k_p^{*\circ} [\overline{F_2}(\psi) - \overline{\rho_a}(\psi) - \overline{\rho_c}(\psi)] \psi}{k_p (1 - \psi)} \quad (\text{A.30})$$

Ahora, el valor medio de la densidad total de entrecruzamiento será:

$$\overline{\rho}(\psi) = \frac{1}{\psi} \int_0^\psi \rho(\theta, \psi) d\theta \quad (\text{A.31})$$

Como  $\overline{\rho}(\psi) = \overline{\rho_a}(\psi) + \overline{\rho_i}(\psi)$

$$\frac{1}{\psi} \int_0^\psi \rho(\theta, \psi) d\theta = \frac{1}{\psi} \int_0^\psi \rho_a(\theta, \psi) d\theta + \frac{1}{\psi} \int_0^\psi \rho_i(\theta, \psi) d\theta \quad (\text{A.32})$$

De la ecuación (A.31) se tiene que:

$$\psi \overline{\rho_a}(\psi) = \int_0^\psi \rho_a(\theta, \psi) d\theta \quad (\text{A.33})$$

Derivando ambos lados de la ecuación (A.34) respecto a  $\psi$ , se tiene:

$$\frac{\partial}{\partial \psi} [\psi \overline{\rho_a}(\psi)] = \frac{\partial}{\partial \psi} \int_0^\psi \rho_a(\theta, \psi) d\theta \quad (\text{A.34})$$

O bien:

$$\frac{\partial}{\partial \psi} [\psi \overline{\rho_a}(\psi)] = \int_0^\psi \frac{\partial \rho_a(\theta, \psi)}{\partial \psi} d\theta \quad (\text{A.35})$$

De las ecuaciones (A.35) y de (A.24) se llega a:

$$\frac{\partial}{\partial \psi} [\psi \bar{\rho}_a(\psi)] = \rho_i(\psi) \quad (\text{A.36})$$

Por otro lado, dado que  $\frac{\partial}{\partial \psi} [\psi \bar{\rho}_i(\psi)] = \rho_i(\psi)$ , resulta:

$$\frac{\partial}{\partial \psi} [\psi \bar{\rho}_a(\psi)] = \frac{\partial}{\partial \psi} [\psi \bar{\rho}_i(\psi)] \quad (\text{A.37})$$

O bien,  $\bar{\rho}_a(\psi) = \bar{\rho}_i(\psi)$ .

Dado que  $\bar{\rho}(\psi) = \bar{\rho}_a(\psi) + \bar{\rho}_i(\psi)$ , se tiene que

$$\bar{\rho}(\psi) = 2\bar{\rho}_a(\psi) = 2\bar{\rho}_i(\psi) \quad (\text{A.38})$$

Partiendo de  $\bar{\rho}(\psi) = 2\bar{\rho}_i(\psi)$  y multiplicando ambos lados por  $\psi$  se obtiene:

$$\psi \bar{\rho}(\psi) = 2\psi \bar{\rho}_i(\psi) \quad (\text{A.39})$$

Derivando con respecto a  $\psi$ , se llega a:

$$\frac{\partial}{\partial \psi} [\psi \bar{\rho}(\psi)] = 2 \frac{\partial}{\partial \psi} [\psi \bar{\rho}_i(\psi)] \quad (\text{A.40})$$

Empleando de nuevo la igualdad  $\frac{\partial}{\partial \psi} [\psi \bar{\rho}_i(\psi)] = \rho_i(\psi)$ , resulta:

$$\frac{\partial}{\partial \psi} [\psi \bar{\rho}(\psi)] = 2 \rho_i(\psi) \quad (\text{A.41})$$

Sustituyendo el valor obtenido para  $\rho_i(\psi)$  en la ecuación (A.30), se obtiene:

$$\frac{d}{d\psi} [\psi \bar{\rho}(\psi)] = \frac{2k_p^* \circ [F_2(\psi) - \bar{\rho}_a(\psi) - \bar{\rho}_c(\psi)] \psi}{k_p (1-\psi)} \quad (\text{A.42})$$

que es la ecuación (3.58) que se emplea para calcular la densidad promedio de entrecruzamiento.

---

# Apéndice B

## Obtención de los parámetros adimensionales $\tau$ y $\beta$ para el periodo de postgelación

## B.2. Obtención de los parámetros adimensionales $\tau$ y $\beta$ para el periodo de postgelación

Después del periodo posgel, la fracción soluble de polímero es calculada empleando la ecuación de Flory-Stockmayer, que está en función de los parámetros adimensionales  $\tau$  y  $\beta$ . Para el caso de la polimerización convencional por radicales libres, estos parámetros están definidos de acuerdo a las ecuaciones (B.1) y (B.2) respectivamente.

$$\tau = \frac{R_{td} + R_f}{R_p} \quad (B.1)$$

$$\beta = \frac{R_{tc}}{R_p} \quad (B.2)$$

siendo  $R_p$ ,  $R_f$ ,  $R_{td}$  y  $R_{tc}$  la rapidez de propagación, transferencia, terminación por desproporción y terminación por combinación, respectivamente. Aunque los parámetros  $\tau$  y  $\beta$  están definidos para la polimerización convencional por radicales libres para cadenas lineales, se emplean estas expresiones ya que en el tratamiento de la polimerización después del punto de gelación se usa el concepto de moléculas primarias de polímero, que son cadenas imaginarias que resultarían si fueran eliminados todos los entrecruzamientos <sup>[140]</sup>.

Para el caso de la polimerización controlada por radicales nitróxidos, dichas expresiones se modificaron con el fin de incluir la reacción de desactivación reversible, que es una característica fundamental de este proceso. Para ello, se realiza un tratamiento similar al presentado por Hamielec <sup>[125]</sup> para la polimerización convencional lineal, pero incluyendo la reacción de activación-desactivación por nitróxidos, siguiendo el mecanismo de reacción simplificado mostrado en la tabla B.1.

**Tabla B. 1. Mecanismo de reacción para la polimerización lineal por radicales libres con entrecruzamiento mediada por nitróxidos**

Iniciación química	$I \rightarrow 2R_{in}^{\bullet}$	$k_d$
	$M + R_{in}^{\bullet} \rightarrow R_1^{\bullet}$	$k_i$
Propagación	$M + R_{in}^{\bullet} \rightarrow R_1^{\bullet}$	$k_p$
	$R_r^{\bullet} + M \rightarrow R_{r+1}^{\bullet}$	$k_p$
Desactivación reversible del radical polimérico	$R_r^{\bullet} + \bullet ON_X \xrightleftharpoons[k_a]{k_d} R_r ON_X$	$k_d/k_a$
Transferencia a monómero	$R_r^{\bullet} + M \rightarrow P_r + R_1^{\bullet}$	$k_{fM}$
Transferencia a molécula pequeña	$R_r^{\bullet} + T \rightarrow P_r + T^{\bullet}$	$k_{fT}$
	$M + T^{\bullet} \rightarrow R_1^{\bullet}$	$k_{iT}$
Terminación		
• Por desproporción	$R_r^{\bullet} + R_s^{\bullet} \rightarrow P_r + P_s$	$k_{td}$
• Por combinación	$R_r^{\bullet} + R_s^{\bullet} \rightarrow P_{r+s}$	$k_{tc}$

En base al mecanismo anterior, se obtiene la siguiente ecuación de balance para radicales poliméricos con longitud de cadena r.

Para r = 1

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V [R_1^\bullet])}{dt} = & R_i + k_{fM} [M] \sum_{r=2}^{\infty} [R_r^\bullet] + k_{iT} [M] [T^\bullet] \\ & + k_a [R_1 NO_X] - k_d [\bullet NO_X] [R_1^\bullet] \\ & - k_{fT} [T] [R_1^\bullet] - k_p [M] [R_1^\bullet] - (k_{tc} + k_{td}) [R_1^\bullet] [R^\bullet] \end{aligned} \quad (B.3)$$

Para r ≥ 2

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(V [R_r^\bullet])}{dt} = & k_p [M] [R_{r-1}^\bullet] - k_p [M] [R_r^\bullet] \\ & + k_a [R_r NO_X] - k_d [\bullet NO_X] [R_r^\bullet] \\ & - k_{fM} [M] [R_r^\bullet] - k_{fT} [T] [R_r^\bullet] \\ & - (k_{tc} + k_{td}) [R_r^\bullet] [R^\bullet] \end{aligned} \quad (B.4)$$

donde  $R_i$  es la rapidez de iniciación ( $R_i = 2 f k_d [I]$ ) y  $[R^\bullet] = \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^\bullet]$  es la concentración total de radical polimérico.

La concentración de los radicales del agente de transferencia está dada por:

$$\frac{1}{V} \frac{d(V [T^\bullet])}{dt} = k_{fT} [R^\bullet] [T] - k_{iT} [T^\bullet] [M] \quad (B.5)$$

Si asumimos estado estacionario para la concentración de radicales del agente de transferencia, se obtiene:

$$k_{fT} [R^\bullet] [T] = k_{iT} [T^\bullet] [M] \quad (B.6)$$

Sumando las ecuaciones (B.3) y (B.4) sobre todas las longitudes de cadena (desde r=1 hasta infinito) y haciendo uso de la ecuación (B.6) en la suma, se obtiene:

$$\frac{1}{V} \frac{d(V [R^\bullet])}{dt} = R_i + k_a [R NO_X] - k_d [\bullet NO_X] [R^\bullet] - (k_{tc} + k_{td}) [R^\bullet]^2 \quad (B.7)$$

Asumiendo que la única reacción que experimenta el nitróxido es la de desactivación reversible del radical polimérico, la concentración del radical nitróxido será:

$$\frac{1}{V} \frac{d(V [\bullet ON_X])}{dt} = k_a [R NO_X] - k_d [R^\bullet] [\bullet ON_X] \quad (B.8)$$

Por lo tanto, el balance para radicales poliméricos puede reescribirse como:

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[R^\bullet])}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(V[\bullet ON_X])}{dt} + R_i - (k_{tc} + k_{td}) [R^\bullet]^2 \quad (B.9)$$

Asumiendo cuasi-equilibrio para el radical nitróxido, la rapidez de activación de los radicales poliméricos será igual a la rapidez de desactivación de las cadenas durmientes, es decir:

$$k_a [RON_X] = k_d [R^\bullet] [\bullet ON_X] \quad (B.10)$$

Por lo tanto,  $\frac{1}{V} \frac{d(V[\bullet ON_X])}{dt} = 0$ . Sustituyendo este valor en (B.7) resulta:

$$\frac{1}{V} \frac{d(V[R^\bullet])}{dt} = R_i - (k_{tc} + k_{td}) [R^\bullet]^2 \quad (B.11)$$

Asumiendo estado estacionario para los radicales poliméricos, se obtiene que la rapidez de iniciación es igual a la rapidez de terminación de los radicales poliméricos:

$$R_i = (k_{tc} + k_{td}) [R^\bullet]^2 \quad (B.12)$$

Si ahora suponemos estado estacionario para los radicales poliméricos de tamaño de cadena  $r$ , se tiene:

$$[R_1^\bullet] = \frac{R_i + k_{fM}[M][R^\bullet] + k_{iT}[M][T^\bullet] + k_a [R_1 NO_X]}{k_{fM}[M] + k_{fT}[T][R_1^\bullet] + k_p[M] + k_d[\bullet NO_X] + (k_{tc} + k_{td}) [R^\bullet]} \quad (B.13)$$

$$[R_r^\bullet] = \frac{k_p[M][R_{r-1}^\bullet] + k_a [R_r NO_X]}{k_{fM}[M] + k_{fT}[T] + k_p[M] + k_d[\bullet NO_X] + (k_{tc} + k_{td}) [R^\bullet]} \quad (B.14)$$

Sustituyendo la relación (B.12) en la ecuación (B.13) y multiplicando por  $[R^\bullet]$  en el numerador y denominador, se obtiene:

$$[R_1^\bullet] = \frac{R_{tc} + R_{td} + R_f + k_a [R_1 NO_X]}{R_f + R_p + R_d + R_{tc} + R_{td}} [R^\bullet] \quad (B.15)$$

En la ecuación anterior,  $R_f$ ,  $R_p$ ,  $R_d$ ,  $R_{tc}$  y  $R_{td}$  representan la rapidez de transferencia, propagación, desactivación, terminación por combinación y por desproporción que experimenta el total de las cadenas, respectivamente. Sin embargo, la expresión  $k_a[R_1 ON_X]$  representa sólo la rapidez de activación de las cadenas durmientes de tamaño 1. Si asumimos que este valor es despreciable frente a la rapidez de terminación y transferencia, y definiendo:



$$\tau = \frac{R_{td} + R_f + R_d}{R_p} \quad (B.16)$$

$$\beta = \frac{R_{tc}}{R_p} \quad (B.17)$$

se obtiene:

$$[R_1^\bullet] = \frac{\tau + \beta}{1 + \tau + \beta} [R^\bullet] \quad (B.18)$$

Si asumimos que en la ecuación (B.14), la rapidez de activación es despreciable frente a la rapidez de propagación, obtenemos:

$$[R_r^\bullet] = \frac{R_p}{R_f + R_p + R_d + R_{tc} + R_{td}} [R_{r-1}^\bullet] \quad (B.19)$$

Por lo tanto:

$$[R_r^\bullet] = \frac{1}{1 + \tau + \beta} [R_{r-1}^\bullet] \quad (B.20)$$

De donde resulta:

$$[R_r^\bullet] = \frac{\tau + \beta}{(1 + \tau + \beta)^r} [R^\bullet] \quad (B.21)$$

Dado que ecuación anterior conserva la misma expresión a la presentada por Hamielec <sup>[125]</sup> para la polimerización convencional, la expresión para la distribución de longitud de cadena instantánea se mantendrá igual:

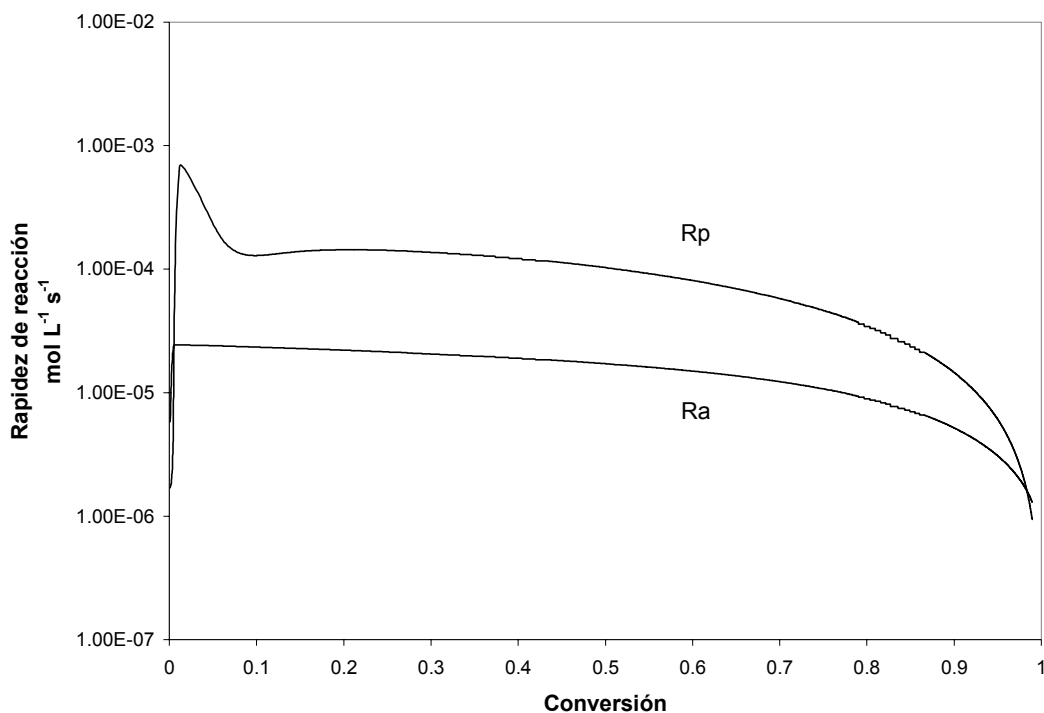
$$W(r) = (\tau + \beta) \left[ \tau + \frac{\beta}{2} (\tau + \beta)(r-1) \right] r \phi^{r+1} \quad (B.22)$$

Siendo  $\phi = 1/(1 + \tau + \beta)$

La ecuación anterior fue generalizada por Tobita et al. <sup>[68]</sup> empleando la distribución de cadenas primarias en base a su conversión de nacimiento y en base a ello obtuvo las ecuaciones (3.109)-(3.117), para la longitud de cadena promedio en masa y número de las moléculas de polímero primarias durante el periodo postgel.

Mediante el tratamiento anterior se obtiene de forma aproximada los valores para los parámetros adimensionales  $\tau$  y  $\beta$  que se emplean en la expresión de Flory-Stockmayer, sin necesidad de cambiar la expresión para la distribución de longitud de cadena definidas por Tobita para el periodo postgel.

La suposición de que la rapidez de activación es razonable si se examina el siguiente perfil que predice el modelo para la homopolimerización controlada de estireno a concentración inicial de 8.7 M, empleando BPO como iniciador a una concentración inicial de 0.036M y empleando [TEMPO] a una relación [TEMPO]/[BPO]=1.1 (Figura B.1). Se nota que la rapidez de activación es al menos un orden de magnitud menor a la rapidez de propagación durante prácticamente todo el intervalo de conversión.



**Figura B.1.** Perfiles de rapidez de reacción para la homopolimerización controlada de estireno a concentración inicial de 8.7 M, empleando BPO como iniciador a una concentración inicial de 0.036M y empleando [TEMPO] a una relación [TEMPO]/[BPO]=1.1

---

# Referencias

- [1] Schork, F. J.; Luo Y.; Smulders, W.; Russum, J. P.; Butté, A.; Fontenot, K. "Miniemulsion Polymerization," en: *Polymer Particles*, Editado por M. Okubo. *Advances in Polymer Science* **175**, Springer-Verlag, Heidelberg, p. 129.
- [2] DeSimone, J.M.; Maury, E.E.; Menciloglu, Y.Z.; McClain, J.B.; Romack, T.J.; Combes, J.R. *Science* **1994**, 265, 356.
- [3] Otsu, T.; Yoshida, M. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, 3, 127-132.
- [4] Davis, A.K.; Matyjaszewski, K. *Adv. Polym. Sci.* **2002**, 159, 1.
- [5] Fréchet, J. M. J.; Farrall, M. J. K. "Functionalization of crosslinked polystyrene resins by Chemicals modification: A review", en "Chemistry and properties of crosslinked polymers". Editado por Labana, S. S., ACS Symposium on chemistry and properties of crosslinked polymers, San Francisco, 1976.
- [6] Kannurpatti, A. R.; Lu, S.; Bunker, G.M.; Bowman, C.N. *Macromolecules* **1996**, 29, 7310.
- [7] Kannurpatti, A. R.; Anderson, K.J.; Anseth, J. W.; Bowman, C. N. *J. Polym. Sci. Part B, Poly. Phys.* **1997**, 35, 2297.
- [8] Kannurpatti, A. R.; Anseth, J. W.; Bowman, C. N. *Polymer* **1998**, 39, 2507.
- [9] Asgarzadeh, F.; Ourdouillie, P.; Beyou, E.; Chaumont, P. *Macromolecules* **1999**, 32, 6996.
- [10] Ward, J.H.; Peppas, N.A. *Macromolecules* **2000**, 33, 5137.
- [11] Jiang, C.; Shen, Y.; Zhu, S.; Hunkeler, D. *J. Polym. Sci. Part A, Poly. Chem.* **2001**, 39, 3780.
- [12] Yu, Q.; Zeng, F.; Zhu, S. *Macromolecules* **2001**, 34, 1612.
- [13] Crescenzi, V.; Dentini, M.; Bontempo, D., Masci, G.; *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1285–1291.
- [14] Barner, L.; Li, C.; Hao, X.; Stenzel, M.H.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T.P. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 5067.
- [15] Wang, A.R.; Zhu, S. *Polym. Eng. Sci.* **2005**, 45, 720.
- [16] Norisuye, T.; Morinaga, T.; Tran-Cong-Miyata, Q.; Goto, A.; Fukuda, T.; Shibayama, M. *Polymer* **2005**, 46, 1982.

- 
- [17] Abrol, S.; Kambouris, P.A.; Looney, M.G.; Solomon, D.H., *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, 18, 755.
- [18] Abrol, S.; Kambouris, P.A.; Looney, M.G.; Solomon, D.H. *Polymer* **2001**, 42, 5987.
- [19] Ide, N.; Fukuda, T. *Macromolecules* **1997**, 30, 4268.
- [20] Ide, N.; Fukuda, T. *Macromolecules* **1999**, 32, 95.
- [21] Peters, E.C.; Švec, F.; Fréchet, J.N.J.; Viklund, C.; Irgum K. *Macromolecules* **1999**, 32, 6377.
- [22] Viklund, C.; Nordström, A.; Irgum, K., Švec, F.; Fréchet, J.M.J. *Macromolecules* **2001**, 34, 4361.
- [23] Zetterlund, P. B.; Alam, M.N.; Minami, H.; Okubo, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26: 955-960.
- [24] Alam, M.N.; Zetterlund, P. B.; Okubo, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 1732.
- [25] Hirano, T.; Tanaka, K.; Wang, H.; Seno, M.; Sato, T. *Polymer* **2005**, 46, 8964.
- [26] Tuinman, E.; McManus, N.T; Roa-Luna, M.; Vivaldo-Lima, E.; Lona, L.M.F.; Penlidis, A. *J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem.* **2006**, 43 (7), 995.
- [27] Xia, J.; Johnson, T.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.; DeSimone, J. M. *Macromolecules* **1999**, 32, 4802.
- [28] US 5552502 (**1996**), invs.: Odell, P. G.; Hamer, G. K.
- [29] Odell, P. G.; Hamer, G. K. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1996**, 74, 404.
- [30] Ryan, J.; Aldabbag, F.; Zetterlund, P. B.; Okubo, M. *Polymer* **2005**, 46, 9796.
- [31] Arita, T.; Beuermann, S.; Buback, M.; Vana, P. *e-Polymers* **2004**, no. 003.
- [31] Arita, T.; Beuermann, S.; Buback, M.; Vana *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, 290, 283.
- [32] Cunningham, M. F.; Hutchinson, R. "Industrial Applications and Processes" en: *Handbook of Radical Polymerization*, Editado por Kryztof Matyjaszewski y Thomas P. Davis., Hoboken 2002, John Wiley & Sons, Inc., Capítulo 7, p. 333.
- [33] Stevens, P. M. *Polymer Chemistry: An introduction; Tercera edición*, Oxford University Press, New York, 1999.
- [34] Odian, G. *Principles of Polymerization*; Tercera edición, Wiley, New York, 1991.
- [35] Swarc, M., *Nature* **1956**, 178, 1168.
- [36] Swarc, M.; Levy, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2657.
- [37] Matyjaszewski, K. *Cationic Polymerizations: Mechanism, Synthesis, and Applications*; Marcel Dekker: New York, 1996.
- [38] Bamford, C. H. en "Comprehensive Polymer Science", Editado por G. Allen. S. L. Aggarwal, y S. Russo. Pergamon, Oxford, 1989, p. 123.
- [39] Gregg, R.A.; Mayo, F.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3530.
- [40] Goethals, E.J. *Telechelic Polymers: Synthesis and Applications*, CRC Press, Boca Raton, FL. 1989.
- [41] Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P. *U.S. Patent* **1986** 4, 581, 429.
- [42] Moad, C.L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Tang, H. *Macromolecules* **1996**, 29, 7717.
- [43] Georges, M.K.; Veregin, R.P.N.; Kazmaier, P.K.; Hamer, G.K. *Macromolecules* **1993**, 26, 2987-2988.
- [44] Goto, A.; Fukuda, T. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 329
- [45] Fukuda, T.; Goto, A.; Tsujii, Y. "Kinetics of Living Radical Polymerization", en: *Handbook of Radical Polymerization*, Editado por Kryztof Matyjaszewski y Thomas P. Davis., Hoboken 2002, John Wiley & Sons, Inc., Capítulo 9, p. 407.
- [46] Fischer, H. *Macromolecules* **1997**, 30, 5666.
- [47] Fischer, H. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 1885.
- [48] Percec, V.; Tirrell, D.A. *J. Polym. Sci., Pol. Chem. Special Issue* **2000** 38, 1705.
- [49] Greszta, D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules.* **1996**, 29, 7661.

- 
- [50] Matyjaszewski, K. "General Concepts and History of Living Radical Polymerization", en: *Handbook of Radical Polymerization*, Editado por Kryztof Matyjaszewski y Thomas P. Davis., Hoboken 2002, John Wiley & Sons, Inc., Capítulo 10, p. 463.
- [51] Roos, S.G.; Muller, A. H. E. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 864.
- [52] Saban, M. D.; Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Hamer, G. K.; Kazmaier, P. M. *Macromolecules.* **1995**, 28, 7032.
- [52] Davis, K.; Paik, Matyjaszewski, K. *Macromolecules.* **1999**, 32, 1767.
- [53] Hawker, J. C. "Nitroxide Mediated Living Radical Polymerization", en: *Handbook of Radical Polymerization*, Editado por Kryztof Matyjaszewski y Thomas P. Davis, Hoboken 2002, John Wiley & Sons, Inc., Capítulo 10, p. 463.
- [54] Priddy, D. B. "Preparation of Styrene Block Copolymers Using Nitroxide Mediated Polymerization", en: *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*, Editado por John Scheirs y Duane B. Priddy 2003, John Wiley & Sons, Inc., Chapter 8, p. 147.
- [55] Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H. *Macromolecules* **1982**, 15 909
- [56] Grimaldi, S.; Finet, J.-P; Le Moigne, F.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Fontanille, M.; Gnanou, Y., *Macrocationic Molecules* **2000**, 33, 1141.
- [57] Chong, Y. K.; Ercole, F.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Tang, S.H. *Macromolecules* **1999** 32 6895.
- [58] Hansen, N.M.L.; Jankova, K.; Hvilsted, S. *European Polymer Journal* 2007, 43, 255.
- [59] Harth, E.; Van Horn, B.; Hawker, C.J. *Chem Commun* **2001**, 1, 823.
- [60] Jagur-Grodzinski, J. *Reactive & Functional Polymers* **2001** 49 1.
- [61] Charleux, B.; Nicolas, J.; Guerret, O. *Macromolecules* **2005**, 38, 5485.
- [62] Matyjaszewski, K. "Controlled/Living Radical Polymerization: State of the Art in 2002", en: *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, Matyjaszewski, K., ACS Symposium Series 854, American Chemical Society: Washington D.C., 2003; p. 2.
- [63] Pirrung, F. O. H.; Quednau, P.H.; Auschra, C. *Chimia* **2002**, 56, 170.
- [64] Auschra, C.; Eckstein, E.; Mühlebach, A.; Zink, M. O.; Rime, F. *Prog. Org. Coat.* **2002**, 45, 83.
- [65] Pirrung, F.O.H.; Auschra, C. *ACS Polymer Preprints* **2005**, 46, 2,316.
- [66] Murthy, K. S.; Ma, Q.; Remsen, E. E.; Kowalewski, T.; Wooley, K.L. J. *Mater. Chem.* **2003**, 13 2785
- [67] Bothe, M.; Schmidt-Naake, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 208.
- [68] Miura, Y.; Sakai, Y.; Yamaoka, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 504.
- [69] Korn, M. R.; Gagné, M. R. *Chem. Commun.* **2000**, 1711.
- [70] Klosterboer, J.G., *Adv. Polym. Sci.* **1988**, 84, 1.
- [71] Fouassaier, J. P.; Rabek, J. F. (ed.), "Radiation Curing in Polymer Science and Technology", Volumen IV: *Practical Aspects and Applications*. Elsevier, New York, 1993.
- [72] Zwiers, R. J. M., Dortrant, G. C. M., *Applied Optics*, **1985**, 24, 4483.
- [73] Boen, R.L., *J. Dent. Res.* **1970**, 49, 810.
- [74] Ruyter, I.E.; Oysaed, H., *CRC Crit. Rev. Biocompat.*, **1988**, 4, 247.
- [75] Smith, L.T.; Powers, J.M., *Int. J. Prosthodont.*, **1991**, 4, 445.
- [76] Hoare, T. R.; Kohane, D. S. *Polymer* **2008**, 49, 1993-2007.
- [77] Lee K.Y.; Mooney D.J., *Chemical Reviews* **2001**, 101(7), 1869.
- [78] Prokop, A.; Hunkeler, D.; Powers, A. C.; Whitesell, R. R.; Wang, T. G., *Adv. Polym. Sci.* **1998**, 136, 53.
- [79] Lee K.Y.; Mooney D.J., *Chemical Reviews* **2001**, 101(7), 1869.
- [80] Carothers, W.H. *Trans. Faraday Soc.* **1936**, 32, 44.
- [81] Mrkvicková, L.; Kratochvíl, P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1981**, 19, 1675.

- 
- [82] Soper, B.; Haward, R. N.; White, E.F. T. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1972**, 10, 2545.
- [83] Holdaway, I.; Haward, R. N.; Parsons, I.W. *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 1939.
- [84] Vivaldo-Lima, E.; Hamielec, A.E.; Wood, P.E. *Polym. React. Eng.* **1994**, 2, 87.
- [85] Bonilla, J.; Saldívar, E.; Flores-Tlacuahuac, A.; Vivaldo-Lima, E.; Pfaendner, R.; Tiscareño-Lechuga, F. *Polym. React. Eng.* **2002**, 10, 4, 227.
- [86] Mayo, F.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 6133.
- [87] Mayo, F.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1289.
- [88] Hui, A. W.; Hamielec, A. E. *J. Appl. Polym. Sci.* **1972**, 16, 749.
- [89] López-Serrano, F. W.; Puig, J. E.; Álvarez, J. *AIChE J.* **2004**, 50 (9), 2246.
- [90] Saldívar-Guerra, E.; Bonilla, J.; Zacahua, G.; Albores-Velasco, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 6962.
- [91] Kauffmann, H.F.; Olaj, O.F.; Breitenbach, J.W. *Makromol Chem* **1976**, 177, 939
- [92] Devonport, W.; Michalak, L.; Malmström, E.; Mate, M.; Kurdi, B.; Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Sinta, R. *Macromolecules* **1997**, 30, 1929.
- [93] Boutevin, B.; Bertin, D. *Eur. Polym. J.* **1999**, 35, 812.
- [94] Han, C. H.; Drache, M.; Schmidt-Naake, G. *Angew. Makromol. Chem.* **1999**, 264, 73.
- [95] Kothe, T.; Fisher, H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 4009.
- [96] Belincanta-Ximenes, J.; Mesa, P. V. R.; Lona, L. M. F.; Vivaldo-Lima, E.; McManus, N.T.; Penlidis, A. *Macromol. Theory Simul.* **2007**, 16, 194.
- [97] Roa-Luna, M.; Díaz-Barber, M. P.; Vivaldo-Lima, E.; Lona, L. M. F.; McManus, N.T.; Penlidis, A. *J. Macromol. Sci. Part A: Pure and Appl. Chem.* **2007**, 44, 193.
- [98] Beckwith, A.L. J.; Bowry, V. W.; O'Leary, M.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D.H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1003.
- [99] Beckwith, A.L. J.; Bowry, V. W. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1632.
- [100] Beckwith, A.L. J.; Bowry, V. W.; Ingold, K.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4983.
- [101] Mayo, F. R.; Lewis, F. M. *J. Am. Chem Soc.* **1944**, 66,
- [102] Gordon, M. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1962**, 268, 240.
- [103] Macosko, C.W.; Miller, D.R. *Macromolecules* **1976**, 9, 199, 206.
- [104] Tobita, H.; Hamielec, A. E. *Macromolecules* **1989**, 22, 3098.
- [105] Tobita, H.; Hamielec, A. E., en *Polymer Reaction Engineering*, Editado por Reichert, K. H. y Geiseler, W. VCH Publishers, New York, 1989, pg. 43.
- [106] Broadbent, S.R.; Hammersley, J. M. *Proc. Camb. Phi. Soc.* **1957**, 53, 624.
- [107] Domb, C.; Stoll, E.; Schneider, T. *Contemp. Phys.* **1980**, 21, 577.
- [108] Stauffer, D.; Conolgio, A.; Adam, M. *Adv. Polym. Sci.* **1982**, 44, 103.
- [109] Durand, D. En *Polymer Yearbook 3*; Editado por Pethrick, R. A. Harwood Academic Publishers: New York, 1986; p. 229.
- [110] Vivaldo-Lima, E.; García-Pérez, R.; Celedón-Briones, O. J. *Rev. Soc. Quím. Mex.* **2003**, 47, 1, 22.
- [111] Zhu, S.; Hamielec, A. E. *Macromolecules*, **1993**, 26, 3131.
- [112] Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H. *Polym. Bull.* **1982**, 6, 589.
- [113] Li, I.; Howell, B.A.; Matyjaszewski, K.; Shigemoto, T.; Smith, P.B.; Priddy, D.B. *Macromolecules* **1995**, 28, 6692.
- [114] Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 1165.
- [115] Veregin, R.P.N.; Georges, M.K.; Kazmaier, P.M.; Hamer, G.K. *Macromolecules* **1993**, 26, 5316.
- [116] Connolly, T. J.; Scaiano, J. C. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1133.
- [117] Marten, F.L.; Hamielec, A. E. *ACS Symp. Ser.* **1979**, 104, 43.
- [118] Zhu, S.; Hamielec, A. E. *Macromolecules*, **1989**, 22, 3093.
- [119] García-Rubio, L.H.; Lord, M. G. MacGregor, J. F.; Hamielec, A. E. *Polymer*, **1985**, 26, 2001.

- 
- [120] Vivaldo-Lima, E.; Hamielec, A.E.; Wood, P.E. *Polym. React. Eng.* **1994**, 2, 17.
- [121] Hamielec, A. E.; MacGregor, J. F., en *Polymer Reaction Engineering*, Editado por Reichert, K. H. y Geiseler, W. VCH Publishers, New York, 1983, pg. 21.
- [122] Tobita, H. *Tesis Doctoral*, Department of Chemical Engineering, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canadá, 1990.
- [123] Skeist, I. *J. Ame. Chem. Soc.* **1946**, 68, 1781.
- [124] Bamford, C. H.; Tompa, H. *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 1097.
- [125] Hamielec, A. E.; Tobita, H., en *Polymerization Processes*, en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A21, VCH Publishers, 1992.
- [126] Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 45.
- [127] Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1944**, 12, 125.
- [128] Powell, M.J.D, "A hybrid method for nonlinear equations", en: "Numerical method for non-linear algebraic equations", Editado por Rabinowitz, P. Gordon and Breach, Londres, 1970.
- [129] Zhang, M.; Ray, W. H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 1630.
- [130] Akzo Nobel Chemicals Inc., "Product Data Sheet", Chicago, IL, USA, Marzo 2006 ([http://www.akzonobel-polymerchemicals.com/PolymerChemicalsPDS/showPDF.aspx?pds\\_id=1112](http://www.akzonobel-polymerchemicals.com/PolymerChemicalsPDS/showPDF.aspx?pds_id=1112)) Último acceso: 18 de mayo de 2008.
- [131] Akzo Nobel Chemicals Inc., "Product Data Sheet", Chicago, IL, USA, Marzo 2006 ([http://www.akzonobel-polymerchemicals.com/PolymerChemicalsPDS/showPDF.aspx?pds\\_id=159](http://www.akzonobel-polymerchemicals.com/PolymerChemicalsPDS/showPDF.aspx?pds_id=159)) Último acceso: 18 de mayo de 2008
- [132] Vivaldo-Lima, E.; Wood, P.E.; Hamielec, A.E.; Penlidis, A. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* **1998**, 36, 2081.
- [133] Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules*, **1997**, 30, 2503.
- [134] Achilias, D. *Macromol. Theory Sim*, **2007**, 16, 319
- [135] Zhu, S.; Hamielec, A. E. *Polymer*, **1991**, 32, 3021
- [136] Tobita, H.; Kimura, K.; Fujita, K.; Nomura, M. *Polymer* **1993**, 34, 2569.
- [137] Fukuda, T.; Terauchi, T.; Goto, A.; Tsujii, Y.; Miyamoto, T.; Shimizu, Y. *Macromolecules* **1996**, 29, 3050.
- [138] Vivaldo-Lima, E.; Mendoza-Fuentes, A.J. *Polym. React. Eng.* **2002**, 10(4), 193.
- [139] Delgadillo-Velázquez, O.; Vivaldo-Lima, E.; Quintero-Ortega, I.A.; Zhu, S. *AIChE J.* **2002**, 48(11), 2597.
- [140] Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
- [141] Flory, P.J. *J. Ame. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2893.