



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA

FACULTAD DE QUIMICA

“COPOLIMERIZACIÓN RADICÁLICA  
CONTROLADA POR TRANSFERENCIA DE  
ADICIÓN-FRAGMENTACIÓN REVERSIBLE  
(RAFT) DE ESTIRENO-DIVINILBENCENO EN  
SUSPENSIÓN”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERIA**

INGENIERÍA QUÍMICA - POLÍMEROS

P R E S E N T A :

**I.Q. SINUHÉ FLETES VÁZQUEZ**

TUTOR:

**Dr. EDUARDO VIVALDO LIMA**

2010





Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Rafael Herrera Nájera  
Secretario: Dr. Martín Rivera Toledo  
Vocal: Dr. Leopoldo Vilchis Ramírez  
1<sup>er</sup>. Suplente: M. en C. Marco Antonio Uresti M.  
2<sup>do</sup>. Suplente: Dr. Eduardo Vivaldo Lima

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio 324, Edificio “D”  
Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Ciudad Universitaria  
México D.F.

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. Eduardo Vivaldo Lima

---

**FIRMA**

## Agradecimientos

Al Dr. Eduardo Vivaldo Lima, mi asesor de tesis, quien con su apoyo, asesoría y entusiasmo hizo posible la realización de este trabajo. Gracias por la confianza mostrada durante todo este tiempo.

Al Dr. Gabriel Jaramillo Soto, por sus consejos, paciencia y apoyo incondicional mostrado en todo momento. Sin tu ayuda la realización de este trabajo no hubiera sido posible.

A los integrantes del grupo de investigación del Dr. Eduardo Vivaldo Lima por su colaboración en este trabajo. En especial a la Dra. Martha Roa Luna por su apoyo y comentarios.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACY) por el apoyo económico recibido durante la beca de maestría.

Al Programa de Fomento a la Graduación (CEP) por el apoyo económico.

Se agradece el apoyo financiero al grupo del Dr. Eduardo Vivaldo Lima:  
CONACYT (Proyecto 101682)  
DGAPA-UNAM (Proyectos PAPIIT IN104107 e IN119510).

A los miembros del Jurado, por los consejos que ayudaron a mejorar este trabajo:

Dr. Rafael Herrera Nájera  
Dr. Martín Rivera Toledo  
Dr. Leopoldo Vilchis Ramírez  
M. en C. Marco Antonio Uresti M.

A mis padres, Xochitl Vázquez Domínguez y Jorge Fletes Omaña, quienes siempre han confiado en mí, me han apoyado en todo momento y me permitieron alcanzar un sueño más. No tengo palabras para agradecer todo lo que han hecho por mí.

Por último pero no menos importante, a mi familia y amigos, en quienes siempre encontré palabras de aliento para nunca perderme en el camino.

## RESUMEN

La polimerización en suspensión es uno de los procesos más usados para la obtención de partículas poliméricas. El control sobre las propiedades de dichas partículas es un tema de mucho interés. La presente Tesis reporta los resultados experimentales del estudio de la copolimerización radicalica controlada por transferencia de adición-fragmentación reversible (RAFT) de estireno-divinilbenceno en suspensión. El agente RAFT usado fue el ácido S-(tiobenzoil)tioglicólico.

Se estudió el efecto de la concentración del agente RAFT y de la rapidez de agitación sobre la rapidez de polimerización, la distribución de pesos moleculares, la fracción de sol y gel, índice de hinchamiento, así como la distribución de tamaños de partícula. La concentración de agente RAFT mostró tener un efecto significativo sobre estas variables, mientras que la rapidez de agitación solo afectó la distribución de tamaños de partícula.

Se concluyó que la presencia de un agente RAFT en la copolimerización con entrecruzamiento de estireno-divinilbenceno procede de forma más controlada (incremento lineal del  $M_n$  y bajo PDI, con  $M_w$  y PDI divergiendo solo en la vecindad del punto de gelación). Los resultados obtenidos sugieren que se obtienen redes poliméricas menos heterogéneas cuando se agrega un controlador RAFT a la formulación.

## ABSTRACT

Suspension polymerization is an important process for the manufacture of polymer products of high added values. Control of the polymers, particularly the particle size distribution, is a challenging task in polymer science and engineering. Experimental results for the suspension copolymerization of styrene–divinylbenzene in the presence of a “reversible addition-fragmentation chain transfer” (RAFT) agent (S-thiobenzoil thioglycolic acid) are reported in this Thesis.

The effects of RAFT agent concentration and speed of agitation on polymerization kinetics, molecular weight development, evolution of gel fraction, swelling index, and development of the particle size distribution (PSD) were assessed. It was found that the concentration of RAFT agent has a strong effect on all the responses. The speed of agitation turned out to be important, in the range studied, only for control of the particle size distribution.

It was found that the copolymerization proceeds in more controlled way (almost linear increase of  $M_n$  and low PDI, with  $M_w$  and PDI diverging only at the vicinity of the gelation point), and that the polymer networks produced in the presence of the RAFT controller are less heterogeneous.

## **Contenido**

Agradecimientos	3
Resumen	4
Abstract	5
Tabla de Contenido	6
Listado de Figuras	9
Listado de Esquemas	10
Listado de Tablas	11
Símbolos	12

## **Capítulo 1: Introducción**

1.1 Motivaciones de la Tesis	15
1.2 Hipótesis	17
1.3 Objetivos de la Tesis	18

## **Capítulo 2: Antecedentes**

2.1 Polimerizaciones vivientes y cuasi-vivientes o controladas	19
2.2 Polimerizaciones controladas	20
2.2.1 ATRP	23
2.2.2 NMRP	24
2.2.3 RAFT	25
2.2.4 Diferencias entre ATRP, NMRP y RAFT	25
2.2.5 Similitudes y diferencias entre polimerización radicalica convencional (RP) y polimerización radicalica controlada (CRP).	26
2.3 Polimerización RAFT	27
2.3.1 Agente RAFT	30
2.3.2 Iniciación	32
2.4 Generalidades sobre polimerización en sistemas heterogéneos	32
2.4.1 Polimerización en emulsión	35

2.4.2	Polimerización en miniemulsión	37
2.4.3	Polimerización en dispersión	38
2.4.4	Polimerización en precipitación	39
2.4.5	Polimerización en suspensión	39
2.4.5.1	Detalles sobre polimerización en suspensión	39
2.4.5.2	Formación de las gotas	42
2.4.5.3	Coalescencia y Rompimiento de las gotas	43
2.4.5.4	Evolución de la distribución de tamaños de partícula (DTP) en los procesos en suspensión	44
2.4.5.5	Factores que afectan el tamaño de partícula	47
2.5	Polimerizaciones radicáticas controladas en suspensión	52
2.5.1	Polimerización RAFT en suspensión	54
2.6	Polimerización RAFT usando al ácido S-(tiobenzoil)tioglicólico como agente RAFT	55
2.7	Copolimerización de estireno-divinilbenceno	58

### **Capítulo 3: Desarrollo Experimental**

3.1	Reactor de Polimerización	60
3.2	Materiales	61
3.3	Procedimiento experimental	64
3.3.1	Preparación de la corrida	64
3.3.2	Inicio de la reacción	65
3.3.3	Paro del reactor y limpieza	66
3.4	Caracterización del polímero	66
3.4.1	Conversión total de monómero	66
3.4.2	Distribución de tamaños de partícula	67
3.4.3	Distribución de pesos moleculares	68
3.4.4	Contenido de Gel e Índice de Hinchamiento	70



## **Capítulo 4: Análisis de Resultados**

4.1	Efecto de las condiciones de reacción en la rapidez de polimerización	72
4.2	Efecto de las condiciones de reacción en el entrecruzamiento del polímero	78
4.2.1	Efecto en el porcentaje de gel	79
4.2.2	Efecto en el índice de hinchamiento	82
4.3	Efecto de las condiciones de reacción en la distribución de pesos moleculares	84
4.4	Efecto de las condiciones de reacción en la distribución de tamaños de partícula	88

## **Capítulo 5: Conclusiones y Recomendaciones**

5.1	Conclusiones	99
5.2	Recomendaciones	101

<b>Referencias</b>	<b>102</b>
--------------------	------------

<b>Apéndice A: Reporte de Seguridad</b>	<b>110</b>
---	------------

<b>Apéndice B: Reporte de Datos de GPC</b>	<b>115</b>
--	------------

## Figuras

- Figura 2.1. Comparación de ATRP, NMRP y RAFT.
- Figura 2.2. Diferencias en las polimerizaciones heterogéneas respecto al tamaño de partícula y al mecanismo de formación.
- Figura 2.3. Representación de la polimerización en emulsión.
- Figura 2.4. Evolución de  $d_{32}$  para la polimerización en suspensión de metacrilato de metilo.
- Figura 2.5. Intervalos característicos en la evolución del tamaño de gota.
- Figura 2.6. Reactor con sistema de agitación.
- Figura 3.1. Reactor de polimerización
- Figura 3.2. Serpentín de enfriamiento y sistema de agitación.
- Figura 3.3. Esquema del reactor usado en las polimerizaciones en suspensión.
- Figura 3.4. Mastersizer 2000.
- Figura 4.1. Efecto de la concentración de agente RAFT en la conversión del monómero para la polimerización a 80°C, a una rapidez de agitación de 800 rpm.
- Figura 4.2. Efecto de la concentración de agente RAFT en la conversión del monómero para la polimerización a 80°C, a una rapidez de agitación de 500 rpm.
- Figura 4.3. Efecto de la rapidez de agitación en la conversión del monómero para la polimerización a 80°C, con [BPO]:[RAFT]=1:0.
- Figura 4.4. Efecto de la rapidez de agitación en la conversión del monómero para la polimerización a 80°C, con [BPO]:[RAFT]=1:0.7.
- Figura 4.5. Efecto de la rapidez de agitación en la conversión del monómero para la polimerización a 80°C, con [BPO]:[RAFT]=1:1.
- Figura 4.6. Efecto de la rapidez de agitación en la conversión del monómero para la polimerización a 80°C, con [BPO]:[RAFT]=1:1.5.

- Figura 4.7. Efecto de la concentración de agente RAFT en la conversión del monómero para la polimerización a 80°C, a una rapidez de agitación de 800 rpm.
- Figura 4.8. Representación esquemática de la formación de geles tanto en la polimerización radicalica convencional como en la polimerización vía RAFT.
- Figura 4.9. Efecto de la concentración de agente RAFT en el índice de hinchamiento para la polimerización a 80°C, a una rapidez de agitación de 800 rpm.
- Figura 4.10. Efecto de la concentración de agente RAFT en el promedio en número de peso molecular ( $M_n$ ) para la polimerización a 80°C, a una rapidez de agitación de 800 rpm.
- Figura 4.11. Efecto de la concentración de agente RAFT en el promedio en peso de peso molecular ( $M_w$ ) para la polimerización a 80°C, a una rapidez de agitación de 800 rpm.
- Figura 4.12. Efecto de la concentración de agente RAFT en el índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) para la polimerización a 80°C, a una rapidez de agitación de 800 rpm.
- Figura 4.13. Efecto de la concentración de agente RAFT en la DTP para la polimerización a 80°C, a una rapidez de agitación de 800 rpm.
- Figura 4.14. Efecto de la concentración de agente RAFT en la DTP para la polimerización a 80°C, a una rapidez de agitación de 500 rpm.
- Figura 4.15. Efecto de la rapidez de agitación en la DTP para la polimerización a 80°C, con una relación [BPO]:[RAFT]=1:0.
- Figura 4.16. Efecto de la rapidez de agitación en la DTP para la polimerización a 80°C, con una relación [BPO]:[RAFT]=1:0.7.
- Figura 4.17. Efecto de la rapidez de agitación en la DTP para la polimerización a 80°C, con una relación [BPO]:[RAFT]=1:1.

- Figura 4.18. Efecto de la rapidez de agitación en la DTP para la polimerización a 80°C, con una relación [BPO]:[RAFT]=1:1.5.
- Figura 4.19. Evolución del tamaño promedio de partícula ( $d_{50}$ ) para la polimerización a 80°C, con [BPO]:[RAFT]=1:0, y rapidez de agitación de 800 rpm.
- Figura 4.20. Evolución del tamaño promedio de partícula ( $d_{50}$ ) para la polimerización a 80°C, con [BPO]:[RAFT]=1:1.5, y rapidez de agitación de 500 rpm.
- Figura 4.21. Evolución del tamaño de partícula obtenido para la polimerización a 80°C, con [BPO]:[RAFT]=1:0, a una rapidez de agitación de 800 rpm.
- Figura 4.22. Evolución del tamaño de partícula obtenido para la polimerización a 80°C, con [BPO]:[RAFT]=1:1.5, a una rapidez de agitación de 500 rpm.

## Esquemas

- Esquema 2.1. Reacciones involucradas en la polimerización por radicales libres.
- Esquema 2.2. Reacción de polimerización radicalica controlada por desactivación reversible.
- Esquema 2.3. Reacción de polimerización radicalica controlada por transferencia de cadena reversible.
- Esquema 2.4. Mecanismos de activación-desactivación de las 3 técnicas principales de CRP.
- Esquema 2.5. Mecanismo general de la polimerización radicalica controlada por transferencia de adición-fragmentación reversible.
- Esquema 2.6. Agente RAFT convencional.
- Esquema 2.7. Mecanismo de transferencia de cadena por adición-fragmentación
- Esquema 2.8. Ácido S-(tiobenzoil)tioglicólico (agente RAFT).
- Esquema 2.9. Mecanismo de reacción usando ácido S-(tiobenzoil)tioglicólico como agente RAFT.

## **Tablas**

Tabla 2.1. Ventajas y desventajas de ATRP.

Tabla 2.2. Ventajas y desventajas de NMRP.

Tabla 2.3. Ventajas y desventajas de RAFT.

Tabla.2.4. Polimerizaciones radicálicas controladas en suspensión.

Tabla. 2.5. Copolimerizaciones (S-DVB) en suspensión

Tabla 2.6. Algunas Copolimerizaciones (S-DVB) Radicálicas Controladas

Tabla 3.1. Parámetros geométricos del reactor y la formulación.

Tabla 3.2. Ejemplo de formulación usada en las polimerizaciones.

Tabla 3.3. Experimentos realizados

Tabla 3.4 Tipo de columnas usadas para la cromatografía de permeación en gel.

Tabla 4.1. Efecto de la rapidez de agitación en  $M_n$ ,  $M_w$  y  $M_w/M_n$ .

## Símbolos

$d_{32}$	Volumen promedio por unidad de superficie, mm
$d_{50}$	Tamaño promedio de particular que representa el tamaño de partícula en que el 50% de las partículas son mayores que el tamaño mostrado
$f_{DVB}$	Fracción mol de entrecruzante
$I$	Iniciador
$k_{act}$	Constante cinética del proceso de activación
$k_{add}$	Constante cinética del paso de adición de la transferencia reversible de cadena al agente RAFT
$k_{desact}$	Constante cinética del proceso de desactivación
$k_{ex}$	Constante cinética de intercambio
$k_p$	Constante cinética de propagación
$k_t$	Constante cinética de terminación
$k_{\beta}$	Constante cinética del paso de fragmentación reversible de la reacción de equilibrio
$M$	Monómero
$M_n$	Promedio en número de peso molecular
$M_w$	Promedio en peso de peso molecular
$P_n^{\bullet}$	Radical polimérico
$P_m^{\bullet}$	Radical polimérico
$R^{\bullet}$	Radical libre
$\varphi$	Fracción de la fase dispersa

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Motivaciones de la Tesis

En 1998, Chiefari et al. (1998), reportaron una nueva polimerización radicalica controlada a la que llamaron: polimerización radicalica controlada por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT). Esta técnica ha mostrado efectividad y versatilidad excepcionales. El carácter de polimerización controlada lo confería la adición de un compuesto orgánico de tipo tiocarbonilo. El mecanismo involucra una transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible, por lo cual se le asignó el nombre de proceso de polimerización RAFT.

El proceso RAFT se distingue de otros procesos de polimerización controlada por ser aplicable a un gran número de monómeros y por ser posible realizarlo en diversas condiciones de reacción. Este proceso produce polímeros con pesos moleculares controlados y con polidispersidades estrechas (usualmente  $<1.2$ , y en algunos casos  $<1.1$ ). Otra ventaja de este proceso es la posibilidad de obtener copolímeros en bloques y polímeros con estructuras complejas.

Se les llama polimerizaciones heterogéneas a aquellas polimerizaciones que describen reacciones de polimerización en condiciones no-homogéneas, respecto a las propiedades físicas y químicas de la mezcla de reacción. Esto implica la existencia de gradientes tanto de densidad y composición química, así como la coexistencia de diferentes fases. Las polimerizaciones heterogéneas se definen generalmente como procesos que resultan en polímeros en dispersión,



lo cual significa que el polímero se encuentra finamente disperso en una fase continua. El carácter disperso es responsable de las nuevas propiedades conferidas a los sistemas coloidales, comparados con los sistemas homogéneos, debido a que emerge una nueva propiedad que es la existencia de la tensión interfacial entre las fases coexistentes (Antonietti y Tauer, 2003).

Las polimerizaciones heterogéneas son una importante parte del negocio de los polímeros a nivel mundial, no solo por su destacado rol en el desarrollo histórico de la química polimérica sino también por la versatilidad con respecto a las propiedades y a las aplicaciones. Casi el 7% de del total de los polímeros se producen como polímeros en dispersión, lo que corresponde a  $10^7$  tons por año (Antonietti y Tauer, 2003).

Las polimerizaciones heterogéneas tienen numerosas ventajas. Su producción es más sencilla, debido a que permiten la formación de polímeros de alto peso molecular en condiciones de reacción estándar, en dispositivos bastante simples, a baja viscosidad y con un alto rendimiento.

Además de esto las polimerizaciones heterogéneas permiten tener procesos amigables con el medio ambiente. Esto se logra al seleccionar diversos medios de dispersión (agua,  $\text{CO}_2$  e hidrocarburos inertes), lo que a su vez resulta en productos menos nocivos (p. ej. pinturas a base agua y adhesivos). Además, tanto la producción como el manejo de productos son más seguros. Estas ventajas son las que han llevado al desarrollo y sustitución de polimerizaciones homogéneas por polimerizaciones heterogéneas.

En los últimos años, la polimerización radicalica controlada (CRP) ha sido uno de los temas de mayor interés en investigación. En la mayoría de las publicaciones sobre este tipo de polimerización se usan solventes orgánicos, o

se llevan a cabo en masa. Sin embargo, estas condiciones no son adecuadas para procesos en gran escala (Antonietti y Tauer, 2003).

Debido a razones ambientales (evitar los solventes orgánicos) y al progreso de la ingeniería en reacciones de polimerización en fase dispersa, se ha favorecido el uso de agua como fase continua en las polimerizaciones controladas. Consecuentemente, en los últimos 10 años, el número de artículos publicados con el desarrollo de las CRP en sistemas heterogéneos en agua ha crecido rápidamente.

La transición de CRP desde polimerizaciones en solventes orgánicos a reacciones en agua no ha sido una tarea sencilla; aun existen algunos problemas. El problema principal surge de la naturaleza heterogénea de los sistemas de polimerización en agua, que causan una partición de los ingredientes entre todas las fases. En contraste con las polimerizaciones homogéneas (en solución o en masa), las polimerizaciones heterogéneas requieren la adición de materiales auxiliares, tales como estabilizadores, tensoactivos o emulsificantes que deben ser ajustados cuidadosamente en cada polimerización para mejorar el proceso de emulsificación y la estabilidad de las gotas de monómero, con la finalidad de que la polimerización se realice principalmente en las gotas de monómero.

## 1.2 Hipótesis

El agente RAFT usado (ácido S-(tiobenzoil)tioglicólico) es insoluble en la fase continua (agua) y soluble en los monómeros y el polímero, por lo que la polimerización en presencia del agente de suspensión (2-hidroxietil celulosa) procederá como un proceso típico de polimerización en suspensión, pudiendo obtener polímeros con bajo índice de polidispersidad ( $PDI < 1.5$ ).

### 1.3 Objetivos de la Tesis

La polimerización RAFT es un proceso importante que puede ser aplicado directamente a polimerizaciones homogéneas o heterogéneas. En combinación con la polimerización en suspensión, este proceso es industrialmente prometedor y atractivo para la producción de nuevos materiales. Sin embargo, involucra eventos complejos que indican que la aplicación de la polimerización RAFT en suspensión es más complicada que las polimerizaciones en suspensión convencionales.

El objetivo de la tesis fue determinar si la copolimerización en suspensión de estireno/divinilbenceno en presencia del ácido S-(tiobenzoil)tioglicólico procede en forma controlada, y si el grado de control logrado es suficiente para producir redes poliméricas menos heterogéneas. Esta investigación ampliará el entendimiento que se tiene de los sistemas de polimerización RAFT en suspensión, el cual es limitado hasta este momento.

Los objetivos específicos de la tesis fueron:

1. Determinar el efecto que tienen la concentración del agente RAFT y la rapidez de agitación sobre la cinética de copolimerización, la evolución de los pesos moleculares, la homogeneidad de la red y el tamaño de partícula en la copolimerización en suspensión del estireno-divinilbenceno.
2. Caracterizar los productos obtenidos para conocer la distribución del tamaño de partículas, la distribución de pesos moleculares y el nivel de entrecruzamiento de los polímeros obtenidos.

## Capítulo 2

### Antecedentes

#### 2.1 Polimerizaciones vivientes y cuasi-vivientes o controladas

En la polimerización viviente ideal solo existen dos reacciones, la iniciación y la propagación. La iniciación es seguida por la propagación en presencia de monómero, y por la adición de más monómero (o un segundo monómero), hasta agotarlo. En esta polimerización no hay reacciones indeseables que detengan el crecimiento de las cadenas, como la terminación o la transferencia de cadena; después de consumirse el iniciador solo ocurre la propagación. En otras palabras, todas las cadenas formadas por la iniciación se encuentran activas.

La técnica de polimerización viviente es muy importante en la ingeniería macromolecular para sintetizar macromoléculas con microestructura controlada, incluyendo distribuciones de pesos moleculares muy estrechas. Sin embargo, existen muy pocos sistemas de polimerización que posean estas propiedades. Ejemplos de ellos incluyen la polimerización aniónica de olefinas y la polimerización de estireno en disolventes polares. En la mayoría de las polimerizaciones vivientes sólo una porción de las cadenas son activas y se encuentran en equilibrio con cadenas inactivas o durmientes. Estos sistemas donde no todas las cadenas son activas son llamados sistemas “cuasi-vivientes” (para distinguirlos de los sistemas idealmente vivientes, que exhiben una rápida iniciación y reacciones de intercambio) (Colombani, 1997).

El término polimerización radicalica “cuasi-viviente”, que implica una regulación parcial de los pesos moleculares y de su distribución, es usado para distinguir a las polimerizaciones radicalicas vivientes reales, donde existe una completa regulación, tanto del  $M_n$  como de la polidispersidad ( $M_w/M_n$ ). Si existe equilibrio entre las especies activas y durmientes en ausencia de reacciones de

transferencia de cadena y terminación, los sistemas exhibirán un comportamiento cinético muy similar a la polimerización viviente ideal.

La diferencia principal entre un sistema viviente ideal y uno cuasi-viviente o controlado radica en la posibilidad que existe para la desactivación permanente de las cadenas activas (reacciones de terminación o de transferencia de cadena) y la eficiencia en las reacciones de intercambio entre especies activas y durmientes. Por lo tanto, la polimerización viviente ideal es considerada una subclase de las polimerizaciones cuasi-vivientes. Cuando la constante de equilibrio entre las especies activas e inactivas es igual a cero, la cinética de las polimerizaciones cuasi-vivientes será reducida a la polimerización viviente ideal (Colombani, 1997).

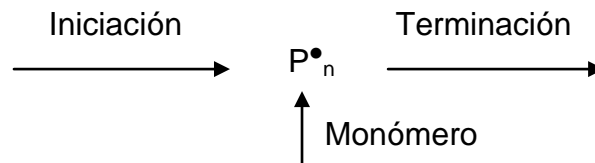
## 2.2 Polimerizaciones controladas

Los sistemas vivientes (ideales y cuasi-vivientes) permiten sintetizar homopolímeros y copolímeros bien definidos y también copolímeros de bloque. Qui y Matyjaszewski (2001), por otra parte definen que son posibles las reacciones de interrupción de crecimiento de cadena (desactivación), pero la iniciación y las reacciones de intercambio deben ser rápidas. Si estas reacciones son rápidas se obtendrán polímeros bien definidos.

La polimerización convencional por radicales libres es uno de los procesos más usados a nivel comercial para la producción de polímeros de alto peso molecular, además de que puede ser usada para polimerizar una gran cantidad de monómeros, incluyendo metacrilatos, estirenos, metilacrilamidas, butadieno y acetatos de vinil. Otra ventaja de esta polimerización es la tolerancia que tiene a diferentes grupos funcionales (ej. -OH, -NR<sub>2</sub>, -COOH, -CONR<sub>2</sub>). Además esta polimerización se puede llevar a cabo en distintas condiciones de reacción (en masa, solución, emulsión, miniemulsión, dispersión y suspensión). Esta técnica es muy fácil de implementar y es muy barata, comparada con otras tecnologías de polimerización. Sin embargo, el proceso de polimerización convencional por radicales libres tiene notables limitaciones respecto al grado

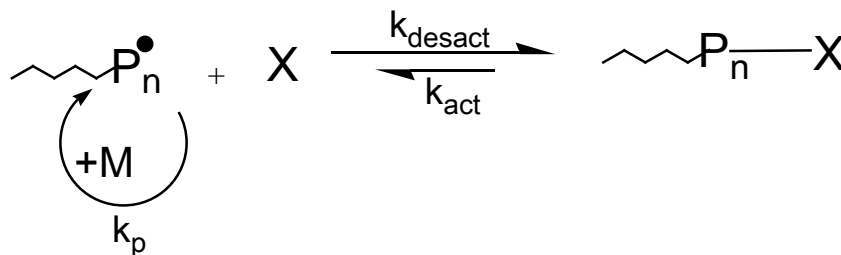
de control de la microestructura. Esto se observa principalmente en el bajo control en la distribución de pesos moleculares, en la composición y en la arquitectura de los polímeros obtenidos (Moad et al., 2005).

Para entender la polimerización radicalica controlada es necesario entender la polimerización convencional por radicales libres, la cual involucra 4 reacciones elementales: iniciación, propagación, transferencia de cadena y terminación bimolecular. En el esquema 2.1 se muestran algunas de las reacciones involucradas en este tipo de polimerización, donde las cadenas poliméricas son iniciadas por radicales libres primarios (obtenidos a partir de un iniciador) que se adicionan al monómero. La propagación involucra la adición secuencial de unidades monoméricas al radical polimérico ( $P_n^\bullet$ ). La terminación ocurre cuando los radicales poliméricos reaccionan entre sí por combinación o desproporción.

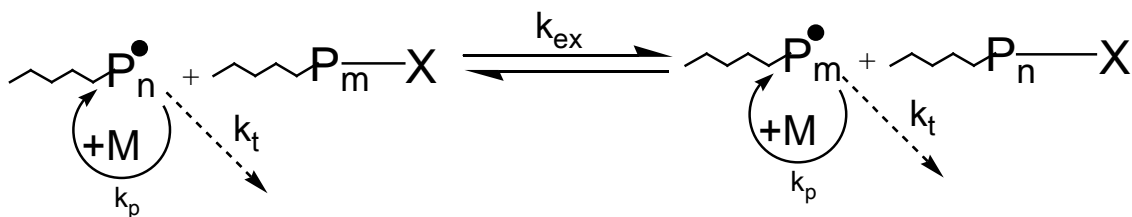


**Esquema 2.1**

A diferencia de la polimerización convencional por radicales libres en la polimerización radicalica controlada es necesario agregar un compuesto (X) que reacciona con el radical polimérico ( $P_n^\bullet$ ) por desactivación reversible (Esquema 2.2) o por transferencia de cadena reversible (Esquema 2.3) para mantener la mayor cantidad de cadenas en la forma durmiente ( $P_n-X$ ).



**Esquema 2.2**



Esquema 2.3

Las polimerizaciones radicálicas controladas que han recibido mayor atención son la polimerización radicálica mediada por nitroxidos (NMRP), la polimerización radicálica por transferencia de átomo (ATRP) y la polimerización controlada por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (RAFT).

Lo que tienen en común todos los sistemas de polimerización radicálica controladas es el equilibrio dinámico entre radicales poliméricos y varios tipos de especies durmientes. Los radicales se propagan y se intercambian con especies durmientes mediante otras reacciones típicas de los radicales libres (ej. transferencia, rearrreglo, fragmentación, etc.)

Existen dos diferentes tipos de mecanismos que establecen el equilibrio mencionado anteriormente entre las especies durmientes y activas. El primero se debe a una “terminación” reversible (desactivación), a diferencia del segundo que se basa en una “transferencia” reversible (intercambio degenerativo). En ambos casos, la activación intermitente ocurre cuando un radical polimérico se propaga unos momentos antes de ser convertido a un estado durmiente. El índice de polidispersidad dependerá de la eficiencia del iniciador, la contribución de las reacciones de interrupción permanente del crecimiento de las cadenas y de la rapidez del proceso dinámico de intercambio. La polidispersidad es baja cuando el intercambio es bajo (ej. menos unidades monoméricas son añadidas durante cada paso de activación) (Braunecker y Matyjaszewski, 2007).

Existen sistemas que se basan en el efecto del radical persistente (PRE), el cual muestra un comportamiento cinético peculiar que provee un efecto de autorregulación en ciertos sistemas (ej. ATRP). En este caso, la rapidez de polimerización depende de la adición de radicales primarios que generarán nuevas cadenas activas, en forma continua. En el caso de la polimerización RAFT, el mecanismo generalmente involucra el desplazamiento de radicales y la adición química. La especie durmiente formada en el proceso RAFT es metaestable y altamente sensible, mientras que en ATRP las especies durmientes formadas son estables y fáciles de obtener; sin embargo, requieren de complejos de transición metálicos como catalizadores que necesitarán ser removidos al final de la polimerización (Braunecker y Matyjaszewski, 2007). La polimerización mediada por nitróxidos es el proceso más simple y seguro debido a que no requiere una purificación adicional de metales o de compuestos que contienen azufre (Díaz-Camacho et al., 2004).

### **2.2.1 ATRP**

El control sobre la polimerización radicalica se basa en dos principios: primero, que la iniciación debe ser rápida para proveer una concentración constante de las cadenas en crecimiento y segundo, en el efecto del radical persistente (PRE), donde la mayor parte de las cadenas en crecimiento son cadenas durmientes que tienen la habilidad de crecer. El proceso ATRP cumple adecuadamente ambos requisitos al usar metales de transición, en combinación con un ligando adecuado. El complejo catalítico establece un equilibrio reversible entre las cadenas en crecimiento y las especies durmientes (Coessens et al., 2001). En la tabla 2.1 se muestran las ventajas y desventajas de esta técnica.



**Tabla 2.1. Ventajas y desventajas de ATRP**

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se necesitan cantidades catalíticas del complejo de transición metálico</li> <li>• Existen muchos iniciadores comerciales para este sistema</li> <li>• Incluye sistemas multifuncionales e híbridos</li> <li>• Gran número de monómeros polimerizables</li> <li>• Amplio intervalo de temperatura</li> <li>• Copolimerización en bloque</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El complejo de transición metálico debe ser removido a menudo del producto final</li> <li>• Los monómeros ácidos requieren protección</li> </ul>

### 2.2.2 NMRP

Como en el caso de la polimerización ATRP en la polimerización NMRP es necesario cumplir los dos principios en los que se basa la ATRP. En este caso la identidad de los radicales,  $R^\bullet$ , es crítica para lograr control en la polimerización. Para ello existen diferentes tipos de radicales persistentes o de estabilización. Algunas de las especies usadas para lograr esto son los compuestos (arilazo)oxi, trifenilos sustituidos, verdazil, triazolinil, nitróxidos, etc. De todos estos, los compuestos mayormente estudiados son los nitróxidos y sus derivados alquilados. Moad et al. (1982) demostraron que a baja temperatura (40-60°C), al usar un nitróxido como el 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxi (TEMPO) y reaccionar con un radical,  $R^\bullet$ , da como resultado un derivado de alcoxiamina que es esencialmente estable a estas temperaturas y no participa en reacciones posteriores, actuando así como un atrapador de radicales libres (Hawker et al., 2001). En la tabla 2.2 se muestran las ventajas y desventajas de esta técnica.

**Tabla 2.2. Ventajas y desventajas de NMRP**

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se usan únicamente sistemas orgánicos</li> <li>• La técnica es aplicables a una gran cantidad de monómeros (incluyendo los monómeros ácidos)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Los compuestos ocupados para esta polimerización son relativamente caros.</li> <li>• Es necesario utilizar una cantidad estequiométrica relativa al número de cadenas a formar.</li> <li>• Es necesario utilizar altas temperaturas para algunos sistemas.</li> </ul>

### 2.2.3 RAFT

La polimerización RAFT se basa en un sistema de transferencia degenerativo que opera vía el intercambio de actividad (por ejemplo el centro radicalico) entre una especie activa y una durmiente por un mecanismo de transferencia de cadena reversible. En contraste con los sistemas basados en el PRE, los sistemas de transferencia degenerativa requieren la adición de un iniciador de radicales libres, ya que el proceso de activación-desactivación no está asociado con un cambio en el número de radicales.

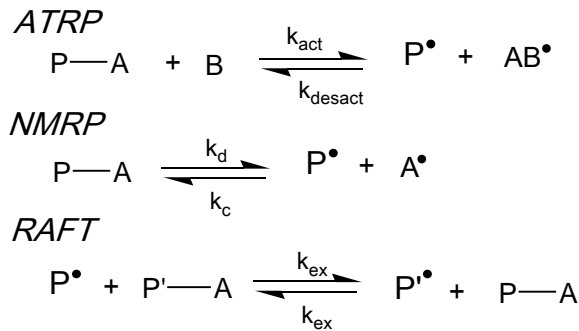
Por lo tanto, en un caso donde la transferencia de cadena es ideal (cuando la cinética no depende del tamaño de cadena), la cinética de polimerización es la misma que en una polimerización convencional por radicales libres, excepto en los casos en que si haya dependencia con el tamaño de cadena, como es el caso para las reacciones de terminación (Zetterlund et al., 2008). En la tabla 2.3 se muestran las ventajas y desventajas de esta técnica.

**Tabla 2.3. Ventajas y desventajas de RAFT**

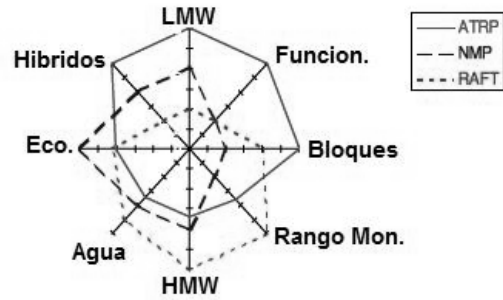
Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Es posible polimerizar una gran cantidad de monómeros.</li> <li>• Existen pequeñas perturbaciones cinéticas respecto a la polimerización radicalica convencional.</li> <li>• Usa sistemas orgánicos en su mayoría.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No existe una gran cantidad de agentes de transferencia comerciales.</li> <li>• Es necesario remover los ditioésteres y otros compuestos de este tipo debido al cambio de color, toxicidad y olor.</li> </ul>

### 2.2.4 Diferencias entre ATRP, NMRP y RAFT

Las diferencias principales entre estos tres sistemas controlados se deben a cómo proceden las reacciones de activación-desactivación de las cadenas poliméricas. Estas diferencias se ejemplifican en el esquema 2.4. En la figura 2.1 se comparan aspectos relacionados con aplicaciones, monómeros polimerizables y otros aspectos relevantes.



**Esquema 2.4. Mecanismos de activación-desactivación de las 3 técnicas principales de CRP.**



### 2.2.5 Similitudes y diferencias entre la polimerización convencional por radicales libres (RP) y la polimerización radicalica controlada (CRP)

Ambas polimerizaciones proceden vía el mismo mecanismo básico de reacción, por lo cual exhiben una similar selectividad química y estereoquímica y pueden polimerizar diversos polímeros similares. Sin embargo existen diferencias importantes que se enumeran a continuación (Braunecker y Matyjaszewski, 2007):

1. La vida de las cadenas en crecimiento se extienden desde ~1 s en RP a más de 1 h en CRP debido a la participación de especies durmientes y a la activación reversible que se realiza intermitentemente.
2. En RP la iniciación es lenta y el radical libre primario proveniente del iniciador generalmente se consume totalmente al final de la polimerización. En la mayoría de los sistemas de CRP la iniciación es muy rápida y se puede lograr instantáneamente el crecimiento de casi todas las cadenas que finalmente es lo que permitirá el control sobre la arquitectura de las cadenas.

3. Casi todas las cadenas en RP son moléculas de polímero muerto al final de la polimerización, a diferencia a la CRP donde la proporción de cadenas muertas es usualmente menor al 10%.
4. La polimerización CRP es más lenta que en RP.
5. La terminación en RP usualmente ocurre entre cadenas largas y se generan nuevas cadenas en forma constante, mientras que en CRP todas las cadenas son cortas en las etapas tempranas de la polimerización y van creciendo progresivamente. Además, la rapidez de terminación disminuye significativamente conforme avanza el tiempo.
6. Una de las diferencias fundamentales entre ambas polimerizaciones es en la evolución del peso molecular. El equilibrio entre las especies activas y durmientes hace que todas las cadenas posean la misma posibilidad de crecimiento por lo que el peso molecular en CRP aumentará conforme aumenta la conversión y en la RP cuando la rapidez de iniciación sea constante el peso molecular se mantendrá conforme aumente la conversión.

### 2.3 Polimerización RAFT

La polimerización radicalica controlada por transferencia de adición-fragmentación reversible, es una de las polimerizaciones vivientes más exitosas debido a la gran cantidad de monómeros a los que puede ser aplicado este proceso. Las reacciones de intercambio en esta técnica son muy rápidas, y los sistemas obtenidos pueden ser altamente controlados. La aplicación exitosa de esta técnica dependerá del agente RAFT que sea usado para la polimerización de cada monómero. Se han usado en forma eficiente varios ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbamatos y xantanos como agentes de transferencia para controlar los pesos moleculares, la distribución de pesos moleculares, e incluso la arquitectura molecular (Braunecker y Matyjaszewski, 2007).

A continuación se enumeran las características principales de la polimerización RAFT:

1. La polimerización RAFT se lleva a cabo simplemente añadiendo una cantidad apropiada de agente RAFT (Esquema 2.5, (1)) a una polimerización convencional por radicales libres.
2. La polimerización RAFT posee características usualmente asociadas a una polimerización viviente. Todas las cadenas empiezan su crecimiento al inicio de la polimerización y continuarán su crecimiento hasta que el monómero se consuma.
3. El peso molecular puede ser calculado utilizando la siguiente ecuación:

$$\overline{Mn} \text{ (calc)} = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[1]_0} * m_M$$

Donde  $[M]_0 - [M]_t$  es el monómero consumido, 1 es el agente RAFT y  $m_M$  es el peso molecular del monómero.

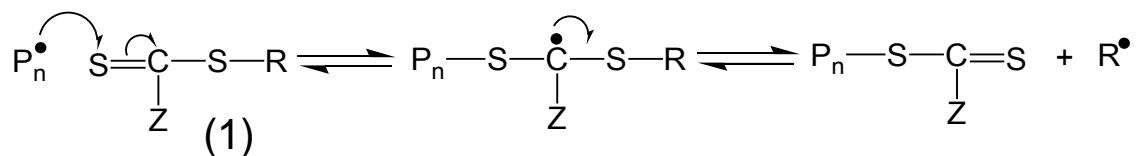
4. Es posible obtener distribuciones estrechas de pesos moleculares.
5. Es posible obtener arquitecturas moleculares complejas (p. ej. bloques, estrella).

Los compuestos más estudiados usados como agentes RAFT son los tiocarbonilos. En el esquema 2.5 se muestra el mecanismo de reacción con estos compuestos. La adición del agente RAFT  $[S=C(Z)SR]$  al radical polimérico ( $P_n^\bullet$ ), en las etapas tempranas de la polimerización, y la subsecuente fragmentación del radical intermedio permiten la formación de un agente RAFT polimérico y un nuevo radical ( $R^\bullet$ ).

*Iniciación y propagación*



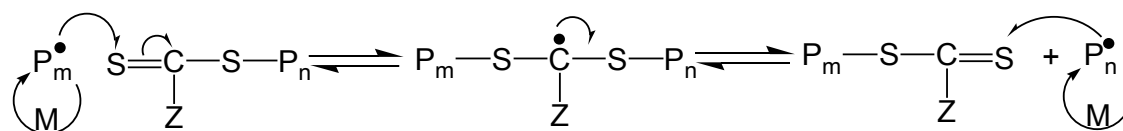
*Adición del agente RAFT*



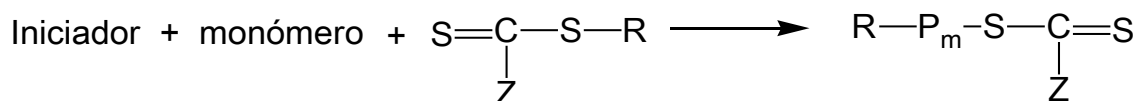
*Reiniciación*



*Equilibrio de la adición-fragmentación reversible*



*Reacción Global*



**Esquema 2.5. Mecanismo general de la polimerización radicalica controlada por transferencia de adición-fragmentación reversible. (Tomado de Matyjaszewski y Davis, 2000)**

El radical  $\text{R}^\bullet$  reinicia la polimerización por reacción con el monómero para formar un nuevo radical polimérico ( $\text{P}_m^\bullet$ ). En presencia de monómero, el equilibrio entre las especies activas ( $\text{P}_n^\bullet$  y  $\text{P}_m^\bullet$ ) con la especie polimérica RAFT durmiente provee una igual probabilidad para que todas las cadenas crezcan. Este equilibrio es lo que permite que mediante el proceso RAFT sea posible obtener polidispersidades estrechas. Cuando la polimerización termina, la mayoría de las cadenas contiene el grupo tiocarbónico como grupo terminal.

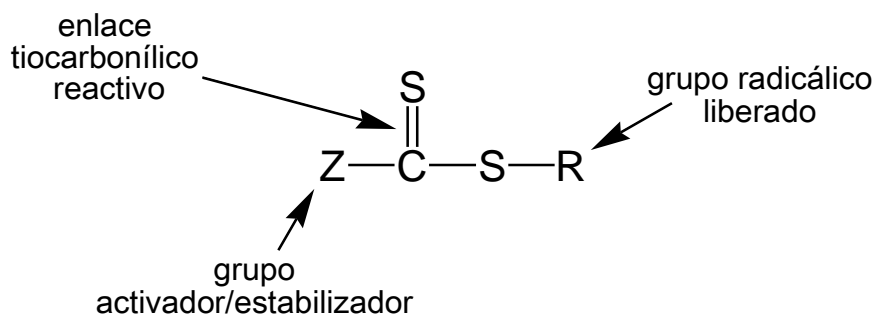
Pueden existir además una gran variedad de reacciones indeseables que desactiven los radicales, retardando esto la polimerización, creando sub-

productos y anomalías en la distribución de pesos moleculares, esto dependerá de la combinación agente RAFT/monómero y de las condiciones de reacción.

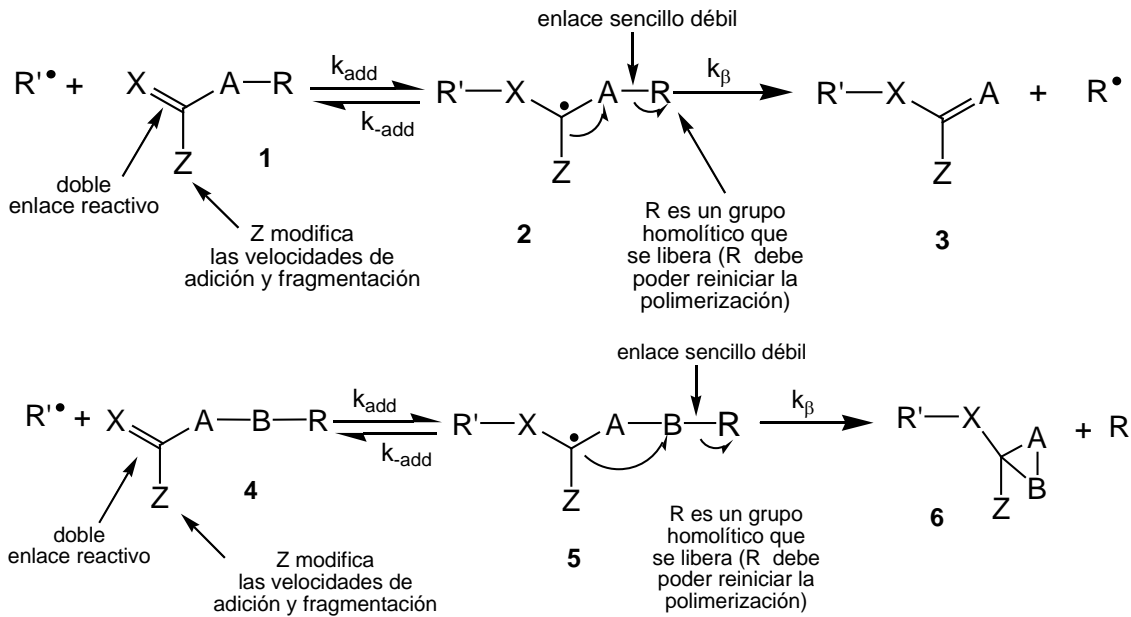
Las consideraciones más críticas en el proceso RAFT son la elección del agente de transferencia (agente RAFT) y del sistema de iniciación apropiado.

### 2.3.1 Agente RAFT

Como se ha mencionado, el agente RAFT (esquema 2.6) debe ser elegido para que su actividad como agente de transferencia de cadena sea apropiada para el ó los monómero(s) que se polimerizarán. La efectividad del agente RAFT dependerá también de las propiedades de las radicales libres que se liberen (grupo R) y del grupo Z, el cual ayudará a activar o desactivar el doble enlace del tiocarbonilo; esto a su vez modificará la estabilidad de las radicales intermedios (esquema 2.7).



Esquema 2.6. Agente RAFT convencional



**Esquema 2.7. Mecanismo de transferencia de cadena por adición-fragmentación.**

Para un proceso RAFT eficiente se debe cumplir lo siguiente:

- Que tanto el agente RAFT (1) como el macroagente RAFT (3) tengan un doble enlace reactivo C=S (alta  $k_{add}$ ).
- Que los radicales aductos (2 y 5) se fragmenten rápidamente (alta  $k_{\beta}$ , débil enlace S-R) y no realicen otro tipo de reacciones.
- El aducto formado en el proceso reversible de transferencia de cadena (2) debe fragmentarse a favor de los productos ( $k_{\beta} > k_{add}$ ).
- Los radicales  $R^{\bullet}$  liberados deberán re-iniciar eficientemente la polimerización.

A pesar de existir una gran cantidad de agentes RAFT investigados, generalmente las polimerizaciones RAFT sólo se realizan con 2 tipos de agentes RAFT; para los metacrilatos, metaacrilamidas y monómeros estirénicos se utilizan compuestos tiocarbonatos de cianoalquil terciarios, mientras que para monómeros vinílicos como acetato de vinilo se utilizan cianoalquil xantanos.



### 2.3.2 Iniciación

La polimerización RAFT es iniciada por medio de radicales libres. Este proceso usualmente se inicia con los mismos iniciadores usados en la polimerización convencional por radicales libres (p. ej. AIBN). La concentración del iniciador y la rapidez de generación de radicales en la polimerización RAFT se escogen para proveer un balance aceptable entre la rapidez de polimerización y un nivel aceptable de cadenas muertas. Usualmente se escogen condiciones adecuadas para que el peso molecular deseado sea el 10% del que se obtendría sin agente RAFT. Una concepción errónea que se tiene es que para alcanzar un bajo índice de polidispersidad es necesario tener una baja rapidez de polimerización. A veces, al usar una alta rapidez de polimerización y un tiempo de reacción bajo, pueden obtenerse mejores resultados.

Es muy importante no utilizar tiempos prolongados de reacción cuando la retención de la funcionalidad RAFT es importante. También se debe tener en cuenta que pueden existir reacciones secundarias entre el iniciador y el agente RAFT. Generalmente la concentración del iniciador es alrededor de seis veces menor que la concentración del agente RAFT (Moad et al., 2005).

## 2.4 Generalidades sobre polimerización en sistemas heterogéneos

En un inicio las polimerizaciones radicálicas controladas se estudiaban predominantemente en sistemas homogéneos (en masa y en solución), que son menos atractivos a nivel industrial. Debido a que las polimerizaciones a gran escala se realizan generalmente en sistemas dispersos acuosos, y particularmente en emulsión, el estudio de las polimerizaciones radicálicas controladas en sistemas heterogéneos (suspensión, dispersión, emulsión y miniemulsión) ha adquirido una importancia muy alta.

Las polimerizaciones heterogéneas (o de formación de partículas) son sistemas usualmente en dos fases, en donde el monómero y/o el polímero resultante están en forma de una fina dispersión en un líquido inmisible. El iniciador de la

polimerización puede ser soluble en el monómero (fase orgánica) o en la fase acuosa, y puede o no estar presente durante la formación de las partículas del polímero. Además de monómero(s), el medio de polimerización y el iniciador, se añaden a la mezcla de polimerización uno o más aditivos para emulsificar el monómero, y/o para estabilizar las gotas de monómero y las partículas resultantes de polímero. Varias combinaciones de las posibilidades mencionadas son usadas para producir partículas esféricas (o de forma irregular) de polímero con tamaño de partícula desde 50 nm hasta 1-2 mm, o mayores (Arshady, 1992).

Existen básicamente cuatro técnicas diferentes que pueden ser utilizadas para la polimerización por adición de monómeros vinílicos. Las más usadas en fase dispersa para producir partículas de polímero son: los procesos de “emulsión” y “suspensión”. El parámetro fundamental por el cual estas dos técnicas se distinguen es el tamaño de gota/partícula donde, la diferencia es de 1  $\mu\text{m}$  (1000 nm). Los fluidos que contienen gotas/partículas menores a 1  $\mu\text{m}$  son conocidos como “emulsiones” (latex o coloides), y aquellos que contienen partículas mayores a 1  $\mu\text{m}$  son llamados “suspensiones”. El tamaño límite de partícula para una polimerización en suspensión es de 1-2 mm.

Además del tamaño de partícula, las polimerizaciones heterogéneas se distinguen tanto en el estado inicial de la mezcla de reacción, en los procesos cinéticos que engloba la polimerización, en el mecanismo de formación de partículas, y en el tamaño y forma de las partículas obtenidas. La interdependencia de estos factores es lo que hace a una técnica distinta de la(s) otra(s). Los factores cinéticos y los tamaños de partícula formados por las diferentes técnicas de polimerización heterogénea se presentan en la Figura 2.2 (Arshady, 1992).

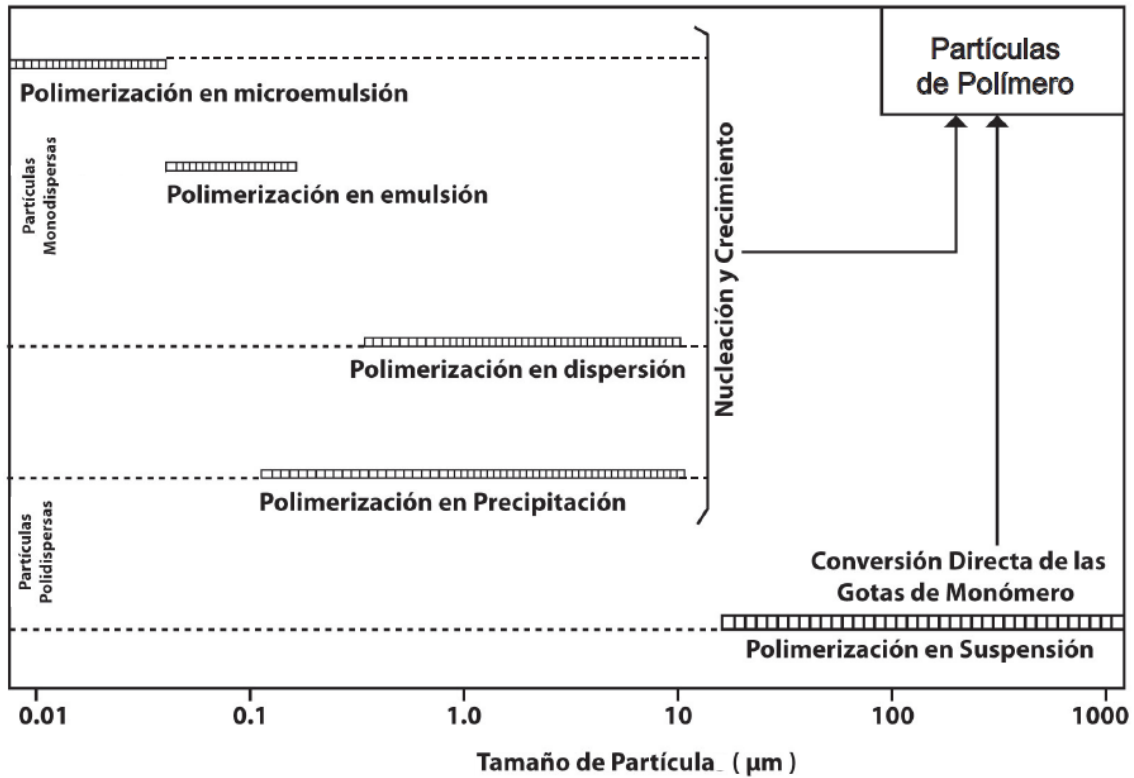


Figura 2.2. Diferencias en las polimerizaciones heterogéneas respecto al tamaño de partícula y al mecanismo de formación.

Es importante remarcar que el monómero usualmente está contenido en la “fase dispersa”, “fase del monómero” o “fase orgánica”, mientras que la fase líquida en la que está disperso el monómero se define como “medio de polimerización”, “fase continua” o “medio continuo”. Además de la adición del monómero(s) y de la fase continua, se puede agregar otro líquido (que debe ser miscible con el monómero e inmiscible con el medio continuo) al monómero. Este líquido es conocido como “diluyente del monómero” o “disolvente”.

Las mezclas poliméricas compuestas por fases acuosas y fases orgánicas (no-acuosas) son generalmente clasificadas en “aceite en agua” (o por sus siglas en inglés O/W) cuando la fase orgánica está en menor proporción que la fase acuosa, o “agua en aceite” (W/O) cuando la fase orgánica se encuentra en mayor proporción que la fase acuosa. La más usada para el caso de las polimerizaciones vinílicas es la O/W.

Las polimerizaciones en medio acuoso han recibido cada vez más atención. Los factores más importantes que han provocado esto son el incremento en la conciencia ecológica y el crecimiento que han tenido las aplicaciones para los polímeros hidrofílicos en el campo farmacéutico y médico. Además, esta técnica permite una mejor transferencia de calor y la posibilidad de obtener polímeros de mayor peso molecular, con altas conversiones, y mayor rapidez de polimerización que en sistemas en masa o en solución (Qui y Matyjaszewski, 2001).

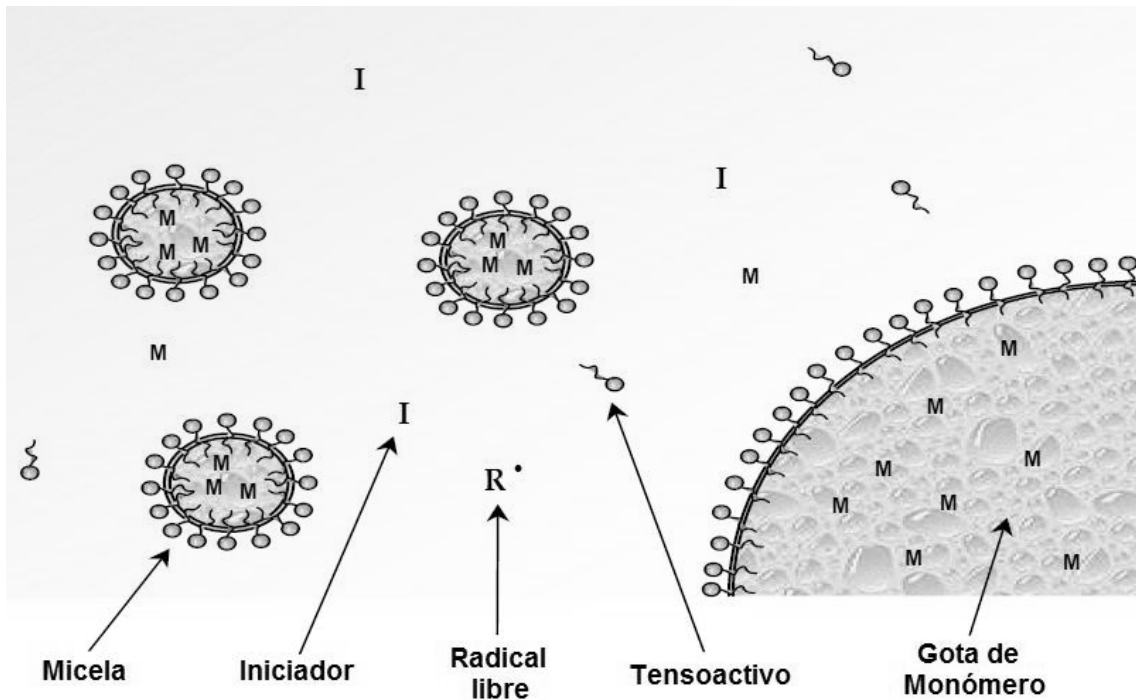
A pesar de que los sistemas homogéneos en agua (polimerización en solución) son de gran interés, existen muy pocos monómeros que puedan ser solubilizados en agua y esto limita la aplicación de esta técnica. En contraste, las polimerizaciones en sistemas heterogéneos son aplicables a una gran cantidad de monómeros. Actualmente, las polimerizaciones radicálicas controladas en sistemas heterogéneos en medio acuoso son procesos industriales muy importantes para obtener polímeros sintéticos.

### **2.4.1 Polimerización en emulsión**

En un proceso clásico de polimerización en emulsión, el monómero es insoluble o parcialmente soluble en la fase continua, pero es emulsificado con la ayuda de un tensoactivo. En una polimerización en emulsión clásica el iniciador es insoluble en la fase dispersa, aunque existen sistemas donde el iniciador es soluble en la fase orgánica (p. ej. AIBN). En circunstancias convencionales, el monómero está presente en la mezcla en parte como gotas (de diámetro de 1-10  $\mu\text{m}$  o mayor), y en parte como micelas (de alrededor de 50-100  $\text{\AA}$ ), dependiendo de la naturaleza y la concentración del tensoactivo. Un pequeño porcentaje del monómero está disuelto molecularmente en el medio (p. ej. la solubilidad del estireno en agua, a 70 °C, es de 4 g/l) (Arshady, 1992).

La relación volumétrica de la fase orgánica respecto a la fase continua es usualmente de 0.1-0.5, y usualmente las polimerizaciones se realizan entre 40-

80 °C. El estado de la polimerización en emulsión en su etapa temprana se muestra en la figura 2.3.



**Figura 2.3. Representación de la polimerización en emulsión**

Como el iniciador solo está presente en la fase continua, es ahí donde inicia la polimerización (fuera de las gotas de monómero y de las micelas). Los radicales oligoméricos formados en el medio acuoso pueden ser rodeados por monómero disuelto y moléculas de tensoactivo, o pueden ser absorbidos por las micelas.

En cualquiera de los dos casos, los oligoradicales formados inicialmente producen núcleos estabilizados (partículas primarias). Posteriormente, el núcleo estabilizado por el tensoactivo se convierte en el lugar principal donde se llevará la polimerización al absorber más oligoradicales y moléculas de monómero, tanto del medio continuo como de las gotas de monómero. En este sentido, las núcleos estabilizados crecen gradualmente hasta que el monómero se consume totalmente. El tamaño de las partículas de látex formadas es de entre 0.05-1  $\mu\text{m}$  en diámetro. Los detalles exactos de la formación de partículas y el crecimiento están fuertemente influenciados por la naturaleza de la mezcla de reacción (Chern, 2006).

Para la polimerización en emulsión O/W (p. ej. estireno y metacrilato de metilo en agua), el peroxidisulfato de potasio (NaPS) y el dodecilsulfonato de sodio son usados como iniciador y tensoactivo, respectivamente. Se pueden usar mezclas de tensoactivos iónicos y no-iónicos para lograr la emulsificación.

Para los monómeros solubles en agua, se emulsifica una solución acuosa en un líquido inmisible en agua (un aceite), en presencia de un tensoactivo agua-en-aceite (W/O), y se usa un iniciador soluble en la fase orgánica. Un ejemplo de esta polimerización es el de la acilamida y el 4-vinilbencensulfonato de sodio en tolueno, en presencia de peróxido de benzoílo como iniciador.

Una de las técnicas que ha atraído más la atención en los últimos años, es una modificación de la polimerización en emulsión clásica, la cual se conoce como polimerización en miniemulsión.

#### **2.4.2 Polimerización en miniemulsión**

En la polimerización en emulsión convencional el monómero es dispersado en una solución acuosa de surfactante con una concentración que exceda la concentración micelar crítica (CMC) y la polimerización se inicia por un sistema de iniciador generalmente soluble en agua. En principio, las partículas de polímero pueden ser formadas por la entrada de los radicales libres al interior de las micelas (nucleación heterogénea), por la precipitación de los oligómeros en crecimiento en la fase acuosa (nucleación homogénea), y por la entrada de un radical libre a las gotas de monómero. Sin embargo, las gotas de monómero son relativamente grandes (1-10  $\mu\text{m}$ ) comparadas con el tamaño de las micelas hinchadas de monómero (10-20 nm) y, por lo tanto, el área superficial de las micelas es mayor en magnitud que para las gotas de monómero. Consecuentemente, la probabilidad de que un radical entre en una gota de monómero es muy baja, por lo cual la mayor parte de las partículas se formará por nucleación homogénea o heterogénea.

La transferencia de masa del monómero, desde las gotas de monómero a las partículas poliméricas a través de la fase acuosa, es un proceso controlado por difusión. La necesidad del transporte de monómero en la fase acuosa disminuiría si todas (o al menos una fracción) de las gotas de monómero fueran nucleadas.

Para que la nucleación de las gotas prevalezca es necesario que el área superficial de las gotas de monómero sea mayor comparada con el área de las micelas, y ésto requiere un tamaño de gota en el orden de submicrones. El término de miniemulsión se usa para describir las dispersiones de aceite en agua que tienen gotas de monómero cuyo tamaño es del orden de submicrones y que son estables por largos periodos, desde horas hasta meses (Asua, 2002).

### **2.4.3 Polimerización en dispersión**

En la polimerización en dispersión, tanto el monómero como el iniciador son solubles en la fase continua, pero el medio es un mal solvente para el polímero obtenido. De acuerdo con esto, la mezcla de reacción es homogénea al inicio de la polimerización y, por lo tanto, la polimerización es iniciada en una solución homogénea. Dependiendo de la solvatación de los macroradicales y macromoléculas formadas existirá generalmente una rápida separación de fases en el sistema polimérico.

Esto conlleva a la nucleación y a la formación de partículas primarias. Sin embargo, las partículas primarias formadas en la polimerización en dispersión son hinchadas por el medio de polimerización y/o por el monómero. Como resultado, la polimerización procede mayormente en las partículas individuales. El resultado de esto será la formación de partículas esféricas con diámetros de entre  $0.1$  a  $10 \mu\text{m}$ .

Ejemplos típicos de polimerizaciones en dispersión son aquellas de estireno y metacrilato de metilo en hidrocarburos o alcoholes menores a seis carbonos (Hong et al., 2007).

#### **2.4.4 Polimerización en precipitación**

En la polimerización en precipitación, al igual que en la polimerización en dispersión, al inicio de la polimerización existe una solución homogénea en la mezcla de reacción. Sin embargo, en este caso las partículas primarias no se hinchan en el medio, y, por lo tanto, las partículas formadas precipitan. En estas condiciones, la iniciación y la polimerización toman lugar en la mezcla homogénea. Esto resulta en una nucleación continua y la coagulación de los núcleos resultantes para formar partículas más y más grandes. Además, la polimerización en precipitación produce partículas polidispersas y de forma irregular. No obstante, es posible obtener partículas de forma regular (esféricas) (Jin et al., 2007).

Ejemplos de polimerizaciones realizadas en precipitación son las del acrilonitrilo y del tetrafluoroetileno.

#### **2.4.5 Polimerización en suspensión**

En la polimerización en suspensión, el iniciador es soluble en el monómero, y estos dos son insolubles en el medio continuo. El volumen de la fase orgánica (monómero + iniciador) respecto a la fase acuosa generalmente se mantiene en una relación de 0.1-0.5 ( $V_{\text{monómero}}/V_{\text{agua}}$ ), pero esta relación puede llegar a ser uno a uno. La fase orgánica es suspendida con ayuda de un agitador y de un agente estabilizante (agente de suspensión), formando pequeñas gotas (microgotas) (Arshady, 1992).

Posteriormente la polimerización se inicia a la temperatura deseada (20-100°C generalmente), y se deja polimerizar hasta el 100% de conversión, si es posible. Con estas condiciones, las microgotas de monómero son convertidas



directamente a las correspondientes partículas (o micropartículas) de polímero, de aproximadamente el mismo tamaño.

En diferentes estudios realizados hace más de dos décadas (Hohenstein et al., Mark et al., Trommsdorff et al.) descubrieron que la cinética de polimerización en suspensión es muy similar a las polimerizaciones en masa y en solución, dependiendo de la ausencia o presencia de un diluyente del monómero. En este sentido, la polimerización en suspensión se asemeja a una polimerización en masa realizada en muchos microreactores, debido a que cada gota de monómero representa una polimerización realizada en masa en un microreactor. El medio de suspensión (generalmente agua) que hospeda a los microreactores actúa como un eficiente agente de transferencia de calor. Como resultado, la rapidez de polimerización puede ser alta, pudiendo alcanzar conversión total en tiempos de reacción relativamente cortos. (Arshady, 1992).

El poliestireno, poli(cloruro de vinilo) o PVC, poliacrilatos y poli(acetato de vinilo) son algunos ejemplos de importantes polímeros producidos por suspensión (O/W).

#### **2.4.5.1 Detalles sobre polimerización en suspensión**

Un monómero insoluble es dispersado en la fase continua (agua) como gotas líquidas por agitación vigorosa. Se usa para iniciar la polimerización en las gotas un iniciador soluble en disolventes orgánicos. Durante el curso de la polimerización, se regula la coalescencia de gotas del monómero y la adhesión de las partículas parcialmente polimerizadas con la ayuda de una pequeña cantidad de estabilizador, que puede ser un polímero soluble en agua, como poli(N-vinilpirrolidona) o poli(alcohol vinílico-co-acetato de vinilo), o una sal inorgánica como talco, carbonatos de calcio y magnesio, silicatos o fosfatos. El estabilizante puede mejorar la dispersión al incrementar la viscosidad de la fase acuosa, pero generalmente se utiliza para recubrir las gotas o partículas, previniendo así la coalescencia por efectos estéricos.

El principal interés a nivel industrial se centra en el control y previsión de los diámetros de las partículas obtenidas en la polimerización en suspensión (tamaño de partícula y distribución de tamaños de partícula). Generalmente se acepta como razonable que el diámetro de partícula sea igual al tamaño de las gotas que iniciaron la polimerización. No obstante, el tamaño de partícula está fuertemente influenciado por diversos factores, como las densidades y las viscosidades de las fases continua y dispersa (Jégat et al., 2001), la tensión interfacial, el tipo y concentración del agente de suspensión (estabilizador), la relación agua/monómero, el tipo de agitador y la rapidez de agitación, así como la cinética de polimerización.

Los factores que más influyen en la distribución de tamaños de partícula (DTP) en estos sistemas son la geometría y el tamaño del reactor, el tipo de agitador, el diámetro del agitador, la ubicación del agitador en el reactor, la presencia o ausencia de accesorios internos, así como la cantidad de energía suministrada al fluido a través del impulsor (Vivaldo-Lima et al., 1997). Se ha corroborado que el efecto del mezclado en la DTP es muy importante, indicando que existen diferentes zonas de mezclado en un tanque convencional, y que cada zona promueve la formación de diferentes poblaciones de tamaños de partícula (Vivaldo-Lima et al., 2006). En el caso de copolimerizaciones también es necesario tomar en cuenta la cantidad de agente entrecruzante adicionado, además del diluyente.

Otra propiedad importante, que está directamente relacionada con la aplicación que se le dará al polímero, es la superficie y morfología de cada partícula. Las partículas en que el polímero es soluble en su propio monómero tendrán una superficie suave y una textura relativamente homogénea (p. ej. poliestireno y poli(metacrilato de metilo)). Sin embargo, cuando el polímero es insoluble en el monómero, las partículas tendrán una superficie rugosa y una morfología porosa (p. ej. poli(cloruro de vinilo) y poli(acrilonitrilo)). El poliestireno entrecruzado con grado controlado de porosidad y grado controlado de estructura es obtenido por polimerización en suspensión usando un diluyente que disuelve muy poco el estireno y los comonómeros del divinilbenzeno.

El número promedio de radicales por partícula ( $n$ ) es del orden de  $10^{2-6}$ , por lo que cada partícula actuará como un microreactor y la cinética se asemejará a la polimerización en masa (o en solución). Consecuentemente, el tamaño de gota y la cantidad de estabilizante no afectarán la rapidez de polimerización. La fase continua solo sirve para disminuir la viscosidad y disipar el calor generado por la polimerización. El diámetro de las partículas oscila en un rango de 20-2000  $\mu\text{m}$ , dependiendo de la rapidez de mezclado, la proporción de monómero/agua, la concentración del estabilizante, la viscosidad de ambas fases y el diseño del reactor.

Para poder entender la polimerización en suspensión es necesario dilucidar cómo ocurren tanto el proceso de formación de gotas, como la evolución que tienen durante la polimerización (evolución de la distribución de tamaños de gotas), así como los factores que afectan el tamaño de partícula.

#### **2.4.5.2 Formación de gotas**

La transferencia de energía para que se realice el rompimiento de gotas es el siguiente: el motor provee la energía necesaria para mover el agitador; esta energía es transferida desde el agitador a la fase continua, lo que a su vez formará un sistema de agitación a gran escala (remolinos) para que posteriormente sea transferido a uno de menor escala que estará en movimiento turbulento (Villalobos, 1989).

El agitador crea zonas de turbulencia intensa en sus inmediaciones más cercanas pero esta turbulencia se ve reducida en las zonas alejadas al agitador. En un sistema de agitación adecuado, las gotas de monómero son formadas en las zonas de turbulencia intensa y después circulan dentro del reactor. De acuerdo con esto, el mecanismo de formación de gotas en la zona cercana al agitador será diferente que en el resto del tanque.

La mayor parte de la energía es disipada en la región del agitador. Oldshue (1978) estimó que el 20 % de la energía total a la entrada se pierde en el

agitador, 50 % se pierden en las paredes del reactor y el 30% restante se transfiere a los grandes remolinos para que después se transfiera esta energía a los pequeños remolinos dentro del tanque.

### **2.4.5.3 Coalescencia y Rompimiento de gotas**

En la polimerización en suspensión existe rompimiento y coalescencia simultánea de las gotas, debido a las condiciones de turbulencia que existen dentro del reactor. La estabilidad de las gotas formadas y el tamaño de las mismas dependerán de varios factores. El tipo y la concentración del agente de suspensión son dos de esos factores, los cuales juegan un papel muy importante en el fenómeno de coalescencia. Conforme avance la polimerización, la viscosidad de las gotas monómero-polímero aumentará con la conversión (Zerfa y Brooks, 1996).

La fuerza asociada con la turbulencia de la fase continua hace que las gotas de la fase dispersa se deformen y rompan en gotas pequeñas. Esta fuerza está balanceada por la fuerza superficial debido a la tensión superficial y la fuerza asociada con la viscosidad de la gota. Si la fuerza viscosa es grande comparada con la fuerza interfacial, la estabilidad de la gota estará gobernada por la viscosidad de la gota.

Jahanzad et al. (2002) estudiaron el efecto del mezclado cuando se añaden nuevos materiales a una dispersión líquido-líquido. Estudiaron el tamaño de gota como función del tiempo de agitación, observando que el tamaño de gota decrece con el tiempo hasta que se vuelve más o menos constante. Durante el periodo inicial de la dispersión líquido-líquido, la rapidez de rompimiento domina sobre la rapidez de coalescencia. Este resultado mostró que existe un equilibrio dinámico para las dispersiones en una solución de PVA al 0.02 % en peso, después de 60 minutos. En esta etapa se establece un estado estacionario en el cual existe igual rapidez de rompimiento que de coalescencia. Explicaron que esto se debe a que es necesario cierto tiempo para que las moléculas de PVA se adsorban en la superficie de las gotas, que

se rearreglen y prevengan así la coalescencia de las gotas. Además, entre mayor sea la viscosidad de la fase dispersa, mayor será el tamaño de gota, debido a que la viscosidad contribuye de forma aditiva con las fuerzas cohesivas, por lo que el rompimiento será menor. Concluyeron que existe un tamaño crítico de gota que determina el efecto de la eficiencia de coalescencia. Por encima del tamaño crítico de gota, la rapidez de mezclado aumenta conforme disminuye la viscosidad de las gotas, mientras que por debajo del tamaño crítico de gota, el tamaño de gota de la dispersión determina la rapidez de coalescencia; conforme aumenta el tamaño de gota, la rapidez de coalescencia aumentará.

#### **2.4.5.4 Evolución de la distribución de tamaños de partícula (DTP) en los procesos en suspensión**

En los procesos en dispersión (sin polimerización), la evolución del tamaño de gota puede ser dividido en dos etapas; la de “transición” y la de “estado estacionario”. La distribución de tamaños de gota en el estado estacionario en una dispersión líquido-líquido se mantendrá dependiendo de las magnitudes relativas de las velocidades de rompimiento y coalescencia de gota. Cuando existe un equilibrio entre el rompimiento y coalescencia de las gotas a éste se le llama “estado estacionario dinámico”.

Jahanzad et al. (2004) estudiaron la evolución de tamaños de partícula en una polimerización en suspensión. La figura 2.4 muestra los resultados obtenidos para la polimerización en suspensión de metacrilato de metilo con 0.05 g/l de PVA. Se observa la evolución de  $d_{32}$ . Similar a los procesos en dispersión, durante la etapa de transición las gotas reducen su tamaño, hasta que alcanzan un tamaño promedio constante. Se observa en la Figura 2.4 cómo la rapidez de rompimiento de las gotas es menor durante la etapa de transición para la polimerización en suspensión, comparada con la polimerización en dispersión. Esto implica que la formación de una pequeña cantidad de polímero, contenido en las gotas de monómero, durante los primeros minutos de la polimerización suprime la rapidez de rompimiento y da como resultado gotas más grandes al final del primer intervalo.

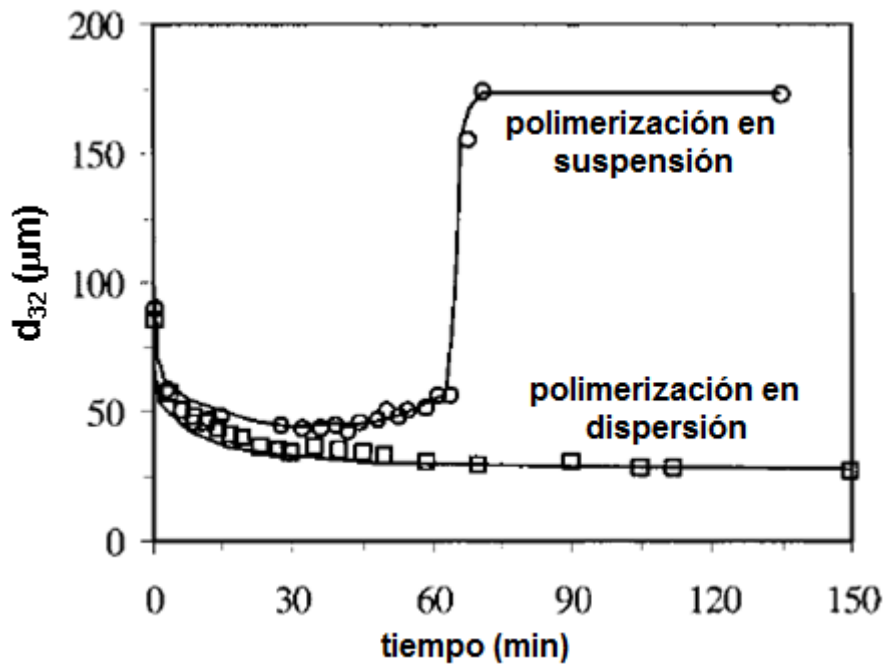
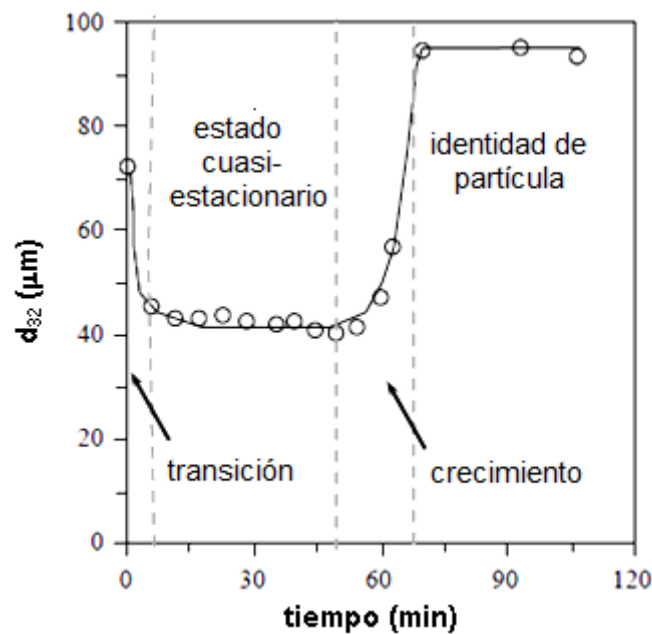


Figura 2.4. Evolución de  $d_{32}$  para la polimerización en suspensión de metacrilato de metilo.

De acuerdo con la Figura 2.4, la partícula empieza a crecer a los 45 min, pero a los 60 minutos se parecía un gran salto en el tamaño de partícula debido al efecto de autoaceleración.

Basados en la variación del tamaño de partícula observado en la Figura 2.4, el patrón de comportamiento del tamaño de partícula al final de la etapa de transición puede estar caracterizado por tres intervalos, dependiendo de las condiciones de polimerización. El primer intervalo es la “etapa de estado estacionario” donde el tamaño de partícula permanece constante debido al balance entre las velocidades de coalescencia y rompimiento de gotas, a pesar del incremento en la viscosidad de las gotas. Posteriormente se observa un pequeño “estado cuasi-estacionario”, el cual no siempre está presente y en algunas ocasiones nunca es alcanzado. Conforme aumenta la viscosidad de las gotas, se alcanza un cierto nivel en donde ya no es fácil romperlas pero si puede existir coalescencia, por lo que las gotas empiezan a crecer. Este intervalo podría llamarse “etapa de crecimiento”, pero se conoce en la literatura como

“etapa pegajosa” (“sticky stage”). Jahanzad et al. (2005) creen que está mal entendido el concepto debido a que durante este intervalo las partículas son usualmente más estables contra la coalescencia que en etapas anteriores, debido a la reducción de la movilidad de la superficie de las gotas. El aumento en la viscosidad de las gotas reduce la rapidez de rompimiento significativamente, más que la coalescencia, resultando esto en un incremento en el tamaño de las gotas. El incremento abrupto del tamaño de las gotas durante la etapa de crecimiento es un resultado directo del aumento repentino en la viscosidad debido al efecto de autoaceleración. En la Figura 2.5, se muestran los intervalos característicos en la evolución del tamaño de gotas.



**Figura 2.5. Intervalos característicos en la evolución de tamaños de gota.**

Al final de la etapa de crecimiento, las gotas tendrán una alta viscosidad y se comportarán como partículas sólidas. Estas gotas ya no coalescerán y mantendrán su identidad por lo que resta del proceso. Este punto ha sido llamado “punto de identidad de partícula”. Hay variaciones en el tamaño promedio de gota tanto en la etapa de transición como en la etapa de crecimiento, pero se mantiene casi constante durante las etapas de estado estacionario y de “identidad de partícula”, aunque pueden existir algunas fluctuaciones durante en esta última etapa.

### 2.4.5.5 Factores que afectan el tamaño de partícula

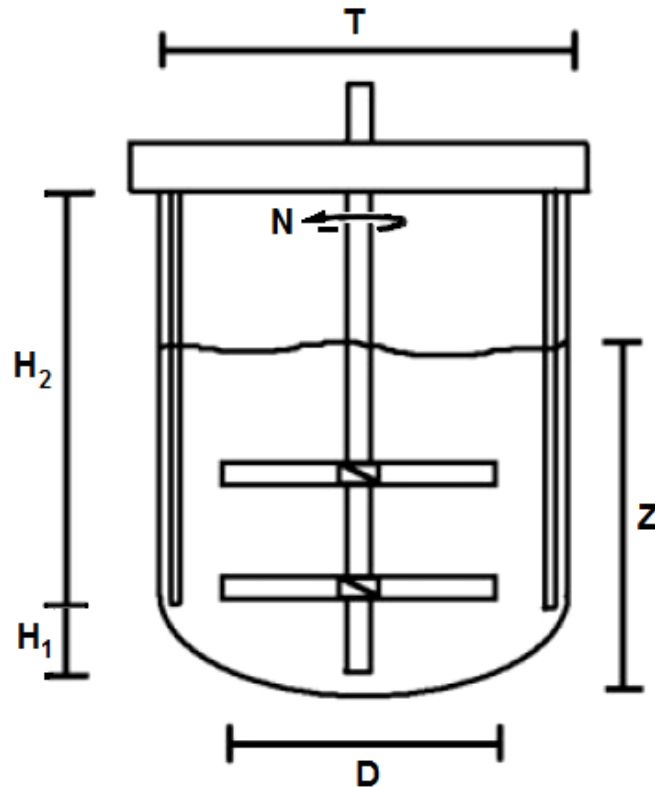
- Viscosidad de la fases continua y dispersa

Las viscosidades tanto de la fase continua como de la fase dispersa son muy cercanas a las del agua, a la temperatura de polimerización. La adición de modificadores como gomas de xantato, arcillas o compuestos gelatinosos puede resultar en un incremento en la estabilidad de las gotas al disminuir la frecuencia de colisión (Dowding y Vincent, 2000). Jégat et al. (2001) estudiaron el efecto de la viscosidad de la fase continua sobre el diámetro máximo de partícula de poli(estireno-divinilbenceno), con goma de acacia (material tensoactivo) y con sacarosa (material no-tensoactivo). Los resultados obtenidos fueron que los diámetros máximos fueron menores con la goma de acacia debido a su acción como tensoactivo al reducir la tensión interfacial y aumentar la viscosidad dinámica de la fase continua. Encontraron que al aumentar el porcentaje de estabilizador disminuye el diámetro máximo de las partículas obtenidas y, que al aumentar la viscosidad de la fase dispersa aumenta la estabilidad durante la coalescencia de las gotas, al incrementarse la rigidez de la superficie las gotas.

- Reactor y arreglo interno

La Figura 2.6 muestra la representación esquemática de un reactor con su respectivo sistema de agitación, típico de las polimerizaciones en suspensión, con la nomenclatura usada y sus dimensiones principales.





**Figura 2.6. Reactor con sistema de agitación.**

La relación usual entre el ancho del reactor y la altura del mismo ( $Z/T$ ) es mayor a 1.2, por lo cual es necesario de 2 agitadores colocados a  $H_1 = T/3 - T/4$  y  $H_2 = 2/3 Z$ ; esto es necesario para lograr un mezclado adecuado. Cuatro aspas con inclinación de  $45^\circ$  componen cada agitador, en los sistemas comúnmente usados. El diámetro de cada agitador de acero inoxidable es  $D = 0.4 - 0.5 T$ , con un ancho =  $0.15 - 0.25 D$ . con un espesor variable. La agitación del reactor ( $N$ ) depende del volumen del reactor, el sistema de estabilización y la concentración de la fase dispersa, así como del tipo de agitador. La rapidez de agitación usada en las polimerizaciones en suspensión varía de 3 a 6 m/s (Villalobos, 1989).

- Rapidez de agitación

Cuando dos líquidos inmiscibles son puestos en contacto por agitación, se forman gotas. El tamaño de estas gotas dependerá de muchos factores, incluyendo la rapidez de agitación. Un incremento en la rapidez de agitación hará que aumente la rapidez de rompimiento de las gotas y, por lo tanto,

favorecerá la formación de gotas pequeñas. Sin embargo, a muy alta rapidez de agitación el tamaño de las gotas aumentará con la rapidez de agitación, debido al incremento en la rapidez de coalescencia porque las gotas tendrán una mayor área superficial y se verá reducida la efectividad del agente de suspensión (estabilizador) en la interfase (Jahanzad et al., 2005).

- Estabilizadores

Uno de los factores cruciales en el control del tamaño de partícula en la polimerización en suspensión es el tipo y la concentración del estabilizador usado. La mayoría de los estabilizadores usados son materiales poliméricos solubles en agua o partículas inorgánicas (Jahanzad et al., 2005).

Se puede suponer que el agente dispersante o estabilizador aumenta la viscosidad de la fase continua. Sin embargo, existe evidencia de que el estabilizante forma una delgada capa alrededor de la superficie de las gotas/partículas. Esta película o capa previene la coalescencia y la aglomeración por un mecanismo análogo a una estabilización estérica.

Un buen estabilizador estérico es aquel que se adsorbe fuerte y rápidamente en la superficie de las partículas, que está bien anclado y que provee una delgada barrera. Además, un estabilizante disminuye la tensión interfacial y, dependiendo del estabilizante, las propiedades de protección de la película formada afectarán las propiedades del polímero. Cuanto mayor sea la parte hidrofóbica de la molécula, mayor será la actividad superficial del compuesto.

Los estabilizadores solubles en agua, además de prevenir la coalescencia, facilitan el rompimiento de las gotas al reducir la tensión interfacial. El poli(acetato de vinilo) y el poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizados son algunos de los materiales poliméricos solubles en agua que son usados en las polimerizaciones en suspensión y emulsión. En diversos estudios se ha demostrado que el mejor grado de PVA como agente estabilizador en la polimerización en suspensión es PVA 80-90% hidrolizado y peso molecular mayor a 70,000. Con este grado de PVA se forma una capa delgada y fuerte en

la interfase monómero/agua y tiene una tendencia menor a ser desorbido. El uso de un PVA con bajo grado de hidrólisis (<80%) o bajo peso molecular resultará en coagulación o aglomeración de las partículas de polímero y en la formación de grumos de polímero, mientras que el usar el PVA con un gran grado de hidrólisis >90% resultará en una dispersión inestable que llevará a la formación de un polímero en masa deforme. Al aumentar la concentración del estabilizador en general, y en particular del PVA, se ha encontrado que aumenta su habilidad para estabilizar la dispersión debido a efectos estéricos (Jahanzad et al., 2005).

- Relación agua/monómero

A nivel industrial es deseable aumentar la cantidad de producto para minimizar los costos. En la polimerización en suspensión este objetivo usualmente se cumple al aumentar la cantidad de monómero añadido. Sin embargo, la incorporación de más monómero desestabilizará las partículas y además aumentará la posibilidad de que se produzca un aumento brusco en la temperatura. Por lo tanto, es necesario analizar las interacciones de los parámetros que engloban la polimerización en suspensión. El incremento en la relación agua/monómero aumenta la viscosidad de la dispersión y esto ocasionará una disminución en la turbulencia del sistema, lo que a su vez aumentará la frecuencia de colisión entre las gotas dispersadas (Jahanzad et al., 2005).

Un aspecto importante de importancia de la relación agua /monómero está relacionado con la solubilidad del monómero en el agua. Este factor puede afectar la cinética de la reacción y la calidad del producto. Cuando la solubilidad del monómero en la fase acuosa es despreciable (como en el caso de estireno, por ejemplo) la cinética de la polimerización en suspensión puede ser descrita de manera similar a la que ocurre en la polimerización del estireno en masa. No obstante, en los casos donde la solubilidad del monómero es moderada o alta, parte del monómero reside en la fase acuosa y no participa en la polimerización.

- Temperatura

La variación de la temperatura de reacción afectará tanto las propiedades del monómero como los de la mezcla que compone la fase dispersa. Un incremento de 10°C en la temperatura resultará en un aumento del doble o triple en la rapidez de polimerización. Además, el efecto que tiene la temperatura sobre el estabilizador es complejo y no es bien entendido en la literatura. Esto dependerá de cómo se distribuye el estabilizador en ambas fases a altas temperaturas. Para el PVA, por ejemplo, se ha observado que al aumentar la temperatura disminuye la estabilidad de las gotas, y, dependiendo del tipo de PVA usado, será la magnitud de reducción. Se ha demostrado que este efecto no se debe a una disminución en la viscosidad de la fase continua al aumentar la temperatura (Jahanzad et al., 2005).

- Iniciador

Los iniciadores usados son solubles en solventes orgánicos y la polimerización se realiza en las gotas de monómero. La concentración del iniciador generalmente es entre 0.1-0.5 % en peso respecto al monómero. Un simple cálculo muestra que las gotas de monómero son tan grandes que pueden contener una gran cantidad de radicales (alrededor de  $10^8$  radicales). Por lo tanto, el mecanismo cinético se asemejará a una polimerización en masa y se observará el mismo tipo de dependencia con la rapidez de polimerización.

- Entrecruzantes (copolimerizaciones)

Kangwansupamonkon et al. (2002) estudiaron este efecto para la copolimerización de estireno-divinilbenceno a partir de mediciones de hinchamiento y de temperatura de transición vítrea de la mezcla reaccionante. Los resultados mostraron que el porcentaje de conversión total aumenta al incrementarse el contenido de DVB. Además, a una concentración muy baja de DVB las partículas formadas se aglomeraron, y no se observó la formación de partículas esféricas. También al aumentar el porcentaje de entrecruzante el tamaño promedio de partícula disminuyó y la forma de las partículas no se

afectó. El hinchamiento de las partículas disminuyó al aumentar la densidad de entrecruzamiento (entre mayor sea el entrecruzamiento mayor será la densidad de entrecruzamiento de las partículas). Esto se debe a que a mayor densidad de entrecruzamiento las partículas tendrán una estructura más rígida y por lo tanto será más difícil que el disolvente penetre las partículas y las hinche.

- Diluyente

Kangwansupamonkon et al. (2001) también estudiaron el efecto del diluyente utilizado sobre las propiedades de las partículas obtenidas. Observaron que el porcentaje de conversión total no depende de la composición del diluyente, y que los cambios en la composición del diluyente no afectan el tamaño promedio de partícula. Asimismo, realizaron pruebas con mezclas de disolventes, tanto con tolueno (buen solvente) y heptano (mal solvente), mostrando que la relación tolueno/heptano solo afectará tanto el interior de la partículas como la morfología de la superficie de las copolímeros. Entre “mejor” sea el solvente, las partículas obtenidas serán menos porosas, y entre mayor cantidad de heptano exista en la mezcla, las partículas obtenidas serán más porosas.

## **2.5 Polimerización radicalica controlada en suspensión**

La primera polimerización radicalica controlada realizada en suspensión fue descrita por Georges et al. (1993). Se trató de la copolimerización en suspensión de estireno con butadieno, iniciada por BPO y en presencia de TEMPO. Obtuvieron polidispersidades razonablemente bajas (~1.35). En la Tabla 2.4 se muestran otras polimerizaciones radicalicas controladas en suspensión reportadas en la literatura.

**Tabla.2.4. Polimerizaciones radicáticas controladas en suspensión.**

Tipo de CRP	Monómeros	Agente	Iniciador	Comentarios	Ref.
NMRP	Estireno y butadieno	TEMPO	BPO	Se obtuvo un $M_w/M_n = 1.35$	Georges et al., 1993
ATRP	MMA	dNbpy	EBiB	A altas conversiones se obtuvieron $M_w/M_n = 1.18$ a $1.33$ con diferentes estabilizadores	Jousset et al., 2001
RAFT	VND y EGDMA	Xantatos		Distribución de las microesferas de poli(VND-EGDMA) similar a la obtenida por RP	Nguyen et al., 2007
ATRP	Acetato de vinilo (VAc)	Co(acac) <sub>2</sub>	V-70	Obtuvieron partículas de manera satisfactoria de P(VAc) con $M_w/M_n = 1.35$	Debuigne et al., 2005
ATRP	n-butil acrilato y estireno	Fe(Cp)I(CO) <sub>2</sub>	A	Para el poli(n-butil acrilato), $M_w/M_n$ fue 1.25 y para el poliestireno de 1.2	Fuji et al., 2002
ATRP	Metacrilato de butilo	Cu(I)Br y Cu(I)Cl	EBiB	Dependiendo del sistema de ligandos será el $M_n$ y $M_w/M_n$	Limer et al., 2005
ATRP	MMA	RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	B	Alto $M_n$ (~10 <sup>5</sup> ) y $M_w/M_n = 1.1$	Nishikawa et al., 1999
NMRP	Cloruro de vinilo	TEMPO	C	Poli (cloruro de vinilo) con $M_w/M_n = 1.9$	Wannemacher et al., 2003
NMRP	Estireno y acrilato de butilo	TEMPO	BPO	Obtuvieron oligómeros con $M_n = 4793$ y con $M_w/M_n = 1.14$ de poliestireno	Kaminski et al., 2005
	MMA y DVB	TMTD y p-XDC		Obtuvieron microesferas con DTP estrecha	Saito et al. 1997
NMRP	Estireno	TEMPO	BPO y DCP	Obtuvieron productos de polimerización de $M_n > 100,000$ y $M_w/M_n < 1.5$	Schmidt-Naake et al., 1999
NMRP	Estireno, acrilonitrilo y metacrilato de butilo	TEMPO	BPO y DCP	Obtuvieron diversos copolímeros de bloque con $M_w/M_n \sim 1.5$	Taube y Schmidt-Naake, 2000
RAFT	MMA	2-ciano-2-propil ditiobenzoato	AIBN	Obtuvieron poli(MMA) con $M_w/M_n \sim 1.25$	Biasutti et al., 2005
NMRP	Cloruro de vinilo	TEMPO		Se obtuvo poli(cloruro de vinilo) con estrecha distribución de pesos moleculares	Braun, 2005

dNbpy: haluro de cobre /4,4'-di(5-nonil)-2,2'-bipiridina

EBiB: etil-2-bromoisobutirato

VND: neodecanoato de vinilo

EGDMA: etilen-glicol-dimetacrilato

V-70: 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetil valeronitrilo)

Co(acac)<sub>2</sub>: acetilacetato de cobre

A: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>-Et)I

B: dicloroacetofenona

C: 1,1-dimetil-2-etilhexanperoxaoto

TMTD: disulfuro de tetrametiluram

p-XDC: dimetildithiocarbamato- p-xileno

DCP: peróxido de dicumilo

AIBN: 2,2'-azobisisobutironitrilo

### 2.5.1 Polimerización RAFT en suspensión

La polimerización RAFT en suspensión ha sido poco estudiada. Se ha reportado la polimerización de metacrilato de metilo usando 2-ciano-2-propil ditiobenzoato como agente RAFT, obteniendo polidispersidades bajas (~1.25) (Cunningham, 2008; Biasutti et al., 2005). Nguyen et al., (2007) obtuvieron microesferas de poli(VND-EGDMA) con distribución similar a la obtenida por la polimerización por radicales libres convencional. Por el momento no existe reportada otra polimerización RAFT en suspensión en la literatura.

- Efecto de inhibición y retardación

Se ha intentado trasladar las ventajas de los sistemas vivientes de la polimerización en emulsión (alta rapidez de polimerización, buen control de temperatura y poco cambio en viscosidad) pero existen algunos problemas cuando se intenta llevar a cabo la polimerización RAFT en sistemas heterogéneos, incluso en la polimerización en emulsión que se ha estudiado mucho más. Ello se debe a que este sistema muestra procesos significativos de inhibición y retardación, comparados con los encontrados en una polimerización en emulsión convencional.

La reducción en la rapidez de polimerización se puede deber a causas químicas (p. ej. reacciones secundarias no deseadas que involucran a los radicales libres) o a causas físicas y cinéticas (p. ej. eventos de transferencia de fase o terminación dependiente de la longitud de cadena).

Una de las posibles causas propuestas por Smulders et al. (2003) es que la salida de las partículas de radicales libres pequeños que ocurre durante la polimerización (debido a la baja actividad del agente RAFT que no es consumido al inicio de la polimerización) conlleva a un incremento en la rapidez de desorción de los radicales y, por lo tanto, a una reducción en la rapidez de polimerización. Además, como lo explican Prescott et al. (2006) otro efecto que se observa es la inhibición, este proceso ocurre cuando las cadenas

durmientes son tan pequeñas que dos radicales de la misma partícula reaccionan instantáneamente para formar una cadena muerta. Para este problema mostraron que el reducir la especificidad del radical  $R^\bullet$  al del agente RAFT (haciendo el proceso de reiniciación más eficiente) tiene un efecto marcado en el periodo de inhibición y, por lo tanto, se reducirá la salida de los radicales  $R^\bullet$ .

Una solución para los procesos RAFT en emulsión es el uso de agentes RAFT menos activos, debido a que los agentes con mayor actividad promovían el mecanismo de salida de los radicales. Como lo demostraron Prescott et al. (2000), a mayor concentración de agente RAFT habrá mayor probabilidad de formar cadenas cortas por lo que al aumentar  $C_{tr}$  (constante de transferencia de cadena) aumentaría la probabilidad de formar estas cadenas. Para reducir la formación de estas cadenas es necesario disminuir la  $C_{tr}$ . Además, otra mejora que es posible hacer es usar un aducto oligomérico para el agente RAFT o puede intentarse usar un agente RAFT con un grupo R muy hidrofóbico para reducir el periodo de inhibición.

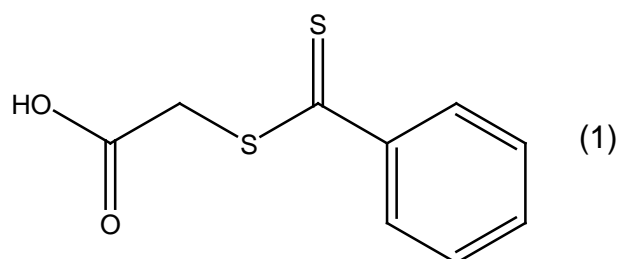
## 2.6 Polimerización RAFT usando como agente RAFT el ácido S-(tiobenzoil)tioglicólico

El número de cadenas en una polimerización RAFT estándar debe ser función del número de cadenas generadas por el iniciador, además del número de radicales liberados por el agente de transferencia. Por otro lado, la cantidad máxima de cadenas terminadas no debe exceder la concentración del radical primario proveniente del iniciador. Si el intercambio entre el radical que atacará al aducto y el radical libre que se liberará del agente de transferencia RAFT es rápida, comparada con la propagación, todos los radicales liberados se volverán grupos finales de las cadenas poliméricas.

En este estudio se usará el ácido S-(tiobenzoil)tioglicólico (1) como agente RAFT (Esquema 2.8), el cual se ha usado anteriormente en polimerizaciones con estireno (Farmer y Patten, 2002; Uzulina et al., 2003; Rivera et al., 2005;

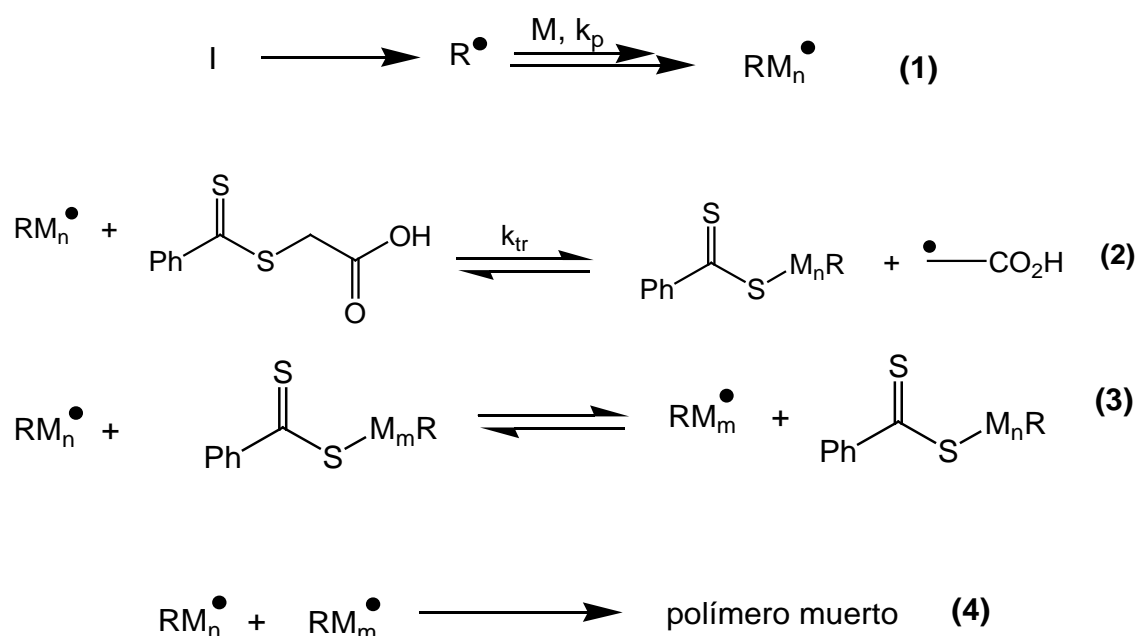


Jaramillo-Soto et al., 2009) y con metacrilato de metilo (Jaramillo-Soto et al., 2010).



**Esquema 2.8. Ácido S-(tiobenzoil)tioglicólico (agente RAFT)**

Cuando se añade a la mezcla de reacción un agente de transferencia de cadena (CTA) como (1), además de monómero (M) e iniciador (I) se llevará a cabo una polimerización radicalica controlada con el mecanismo de reacción mostrado en el Esquema 2.9.



**Esquema 2.9. Mecanismo de reacción usando ácido S-(tiobenzoil)tioglicólico como agente RAFT.**

A muy baja conversión, la descomposición del iniciador genera radicales libres, los cuales propagarán. Los radicales libres poliméricos (esquema 2.10, (1)) reaccionarán con el CTA, para formar cadenas durmientes (esquema 2.10, (2)). El tamaño de estas cadenas será igual a  $C_{tr}^{-1}[M]_0/[CTA]_0$ , donde  $C_{tr}$  ( $k_{tr}/k_p$ ) es la constante de transferencia de cadena (Benedicto et al., 1995). Además, el peso molecular del polímero extrapolado a cero da acceso directo al valor de  $C_{tr}$ . Chiefari et al. (1998) han reportado que el valor de  $C_{tr}$  está alrededor de 200, y el peso molecular inicial es muy cercano a 0. Después de un tiempo suficiente, la proporción de polímero durmiente es suficientemente alta por lo que la transferencia de cadena ocurre entre los radicales poliméricos y el polímero durmiente (esquema 2.10, (3)).

Debido a esta reacción de transferencia reversible, todas las cadenas del polímero crecen al mismo tiempo, resultando esto en una distribución estrecha de pesos moleculares. Idealmente, como el agente de transferencia no cambia la concentración total de radicales,  $[R^\bullet]$ , la rapidez de polimerización no se ve afectada por la presencia de la transferencia reversible. Habrá terminación de cadenas durante todo el proceso, pero la proporción será despreciable si  $[I] \ll [CTA]$ . De acuerdo con esto, el número de cadenas muertas que son terminadas (por reacción entre dos radicales) corresponde exactamente a la cantidad de iniciador descompuesto. Por lo tanto, para obtener una polimerización radicalica mejor contralada será necesario que  $[I] \ll [CTA]$  (Uzulina et al., 2000).

Uzulina et al. (2000) estudiaron la partición del agente RAFT entre las fases acuosa y orgánica y concluyeron que es posible obtener un mejor control cuando el agente RAFT es parcialmente soluble en ambas fases. Además, demostraron que es posible usar (1) para polimerizar estireno en miniemulsión, debido al alto grado de hidrofobicidad (en su forma ácida). A pesar de no alcanzar conversión total, la polimerización procedió más rápido que en masa,  $\bar{M}_n$  se incrementó ligeramente, aunque el valor de  $\bar{M}_n$  fue muy bajo comparado con el teórico. Esto se explicó debido a la baja eficacia de (1) y a la baja constante de transferencia (aparentemente  $C_{tr} \cong 2$ ). Este bajo valor no se observó en la polimerización en masa. En conclusión, encontraron que la

polimerización en masa comparada con la realizada en miniemulsión es más rápida pero el nivel de control es menor.

Farmer et al. (2002) mostraron que el uso de (1) como agente RAFT puede controlar la polidispersidad en la polimerización de estireno, disminuyéndola de 1.96 sin agente RAFT, a 1.38.

Rivera et al. (2005) llevaron a cabo la polimerización de estireno en emulsión y en masa, estudiando del cociente  $[\text{RAFT}]/[\text{Iniciador}]$  ( $r$ ) en la rapidez de polimerización. Observaron que al aumentar  $r$  mejora el control (menor polidispersidad), pero la rapidez de polimerización disminuye, lo cual se puede deber a un efecto de inhibición, de retardación, o ambos. Encontraron que los valores estimados de  $C_{tr}$  estuvieron entre 4.8 – 5.1 a 110°C y de 14.9 a 120°C. La polidispersidad tendió a aumentar con la conversión, desde 1.45 a 1.55, sin embargo, en el caso donde  $r$  fue mayor la polidispersidad se mantuvo casi constante en 1.3.

## 2.7 Copolimerización de estireno-divinilbenceno

Se han reportado varios estudios para este sistema. El copolímero estireno-divinilbenceno ha diversificado sus aplicaciones en años recientes. Comercialmente se produce para columnas de equipos de cromatografía de permeación en gel (GPC), resinas de intercambio iónico, catalizadores soportados en polímeros y superabsorbentes usados en aplicaciones médicas, químicas y en agricultura (Kiatkamjornwong et al., 2001).

Existen diversos estudios en la literatura para esta copolimerización tanto en suspensión (Kiatkamjornwong et al., 2001; Vivaldo-Lima et al., 1998, 2006; Jégat et al., 2001), en masa, emulsión y miniemulsión en presencia de controladores NMRP y RAFT (Tuinman et al., 2006; Zetterlund et al., 2005; Barner et al., 2004; Zheng y Pan, 2005). Todavía no se ha reportado ningún artículo relacionado con esta copolimerización RAFT en suspensión en agua.

En la Tabla 2.5 se muestran algunas copolimerizaciones de estireno-divinilbenceno en suspensión, mientras que en la Tabla 2.6 se muestran algunas copolimerizaciones controladas de estireno-divinilbenceno.

**Tabla 2.5. Copolimerizaciones (S-DVB) en suspensión**

Iniciador	Estabilizador	Temp. (°C)	Tiempo de polim.	Comentarios	Ref.
BPO	PVA	70	240 min	Al a tiempo señalado formación de partículas. A mayor % de DVB (7.5-10%) mejor formación de partículas	Kiatkamjornwong et al., 2001
BPO	PVP	80		Importancia relativa de distintos factores en la DTP.	Vivaldo-Lima et al., 2006

**Tabla 2.6. Algunas Copolimerizaciones (S-DVB) Radicálicas Controladas**

Tipo de Polim.	Temp. (°C)	Sistema	Agente usado	Comentarios	Ref.
NMRP	120	En masa	TEMPO	El comportamiento viviente se pierde después del 75% de conversión	Tuinman et al., 2006
NMRP	125	Mini-emulsión	Macro-TEMPO	Menores reactividades y entrecruzamiento que en masa	Zetterlund et al., 2005 y Alam et al., 2006
RAFT	70	Precipitación	PEDB	Copolimerización en la capa únicamente, se realizó en acrilonitrilo	Barner et al., 2004
ATRP	80	En masa	A	Se obtuvo alto Mw ( $10^5$ ) a una conversión del 80%	Honglan et al., 2007

A: 2-bromo-isobutil-ter-butirato

## Capítulo 3

### Desarrollo Experimental

#### 3.1 Reactor de Polimerización

Las reacciones de polimerización en suspensión se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable, marca Parr Instrument Co., con capacidad de 1308 cm<sup>3</sup> (Figura 3.1). La geometría del reactor y el tipo de agitador usado se muestran en los Esquemas 3.1 y 3.2, respectivamente. El calentamiento se proporcionó con una mantilla externa de calentamiento. El enfriamiento se logró con un serpentín interno de acero inoxidable (Figura 3.2), conectado a un recirculador con refrigeración y control de temperatura, marca Polyscience.



**Figura 3.1. Reactor de polimerización**



**Figura 3.2. Serpentín de enfriamiento y sistema de agitación**

La agitación de las reacciones se realizó con un agitador magnético acoplado a la tapa del reactor (Figura 3.2).

## 3.2 Materiales

El estireno (Sigma Aldrich, 99%) y el divinilbenceno (DVB) (80%), fueron usados como monómero y agente entrecruzante respectivamente y se utilizaron tal y como se recibieron.

Como iniciador se utilizó peróxido de benzoílo (Sigma Aldrich, 97%) y como estabilizador se utilizó 2-hidroxietil celulosa (HEC) (Aldrich Chemical Company,  $M_v=1,300,000$ ). Como agente de transferencia de cadena (agente RAFT) se utilizó el ácido S-(tiobenzoil)tioglicólico (Sigma Aldrich, 99%).

## 3.3 Procedimiento experimental

Las reacciones de polimerización en suspensión se llevaron a cabo en el reactor descrito anteriormente. La temperatura de polimerización se mantuvo constante en 80°C para todas las polimerizaciones. Además, en todos los experimentos se presurizó el reactor (40-60 psig) con nitrógeno para prevenir la presencia de oxígeno. Las variables modificadas durante las polimerizaciones realizadas fueron la rapidez de agitación y la concentración de agente RAFT.

Siguiendo la metodología utilizada por Vivaldo-Lima et al. (2006) y con la Figura 3.3, los parámetros usados en las polimerizaciones se muestran en la Tabla 3.1. Tanto la fracción mol de entrecruzante ( $f_{DVB}$ ), la concentración de iniciador, la temperatura, la fracción de la fase dispersa,  $\phi$  (definida como el cociente volumen de fase dispersa a volumen del sistema reaccionante), así como la cantidad de estabilizador se mantuvieron constantes en los experimentos realizados.

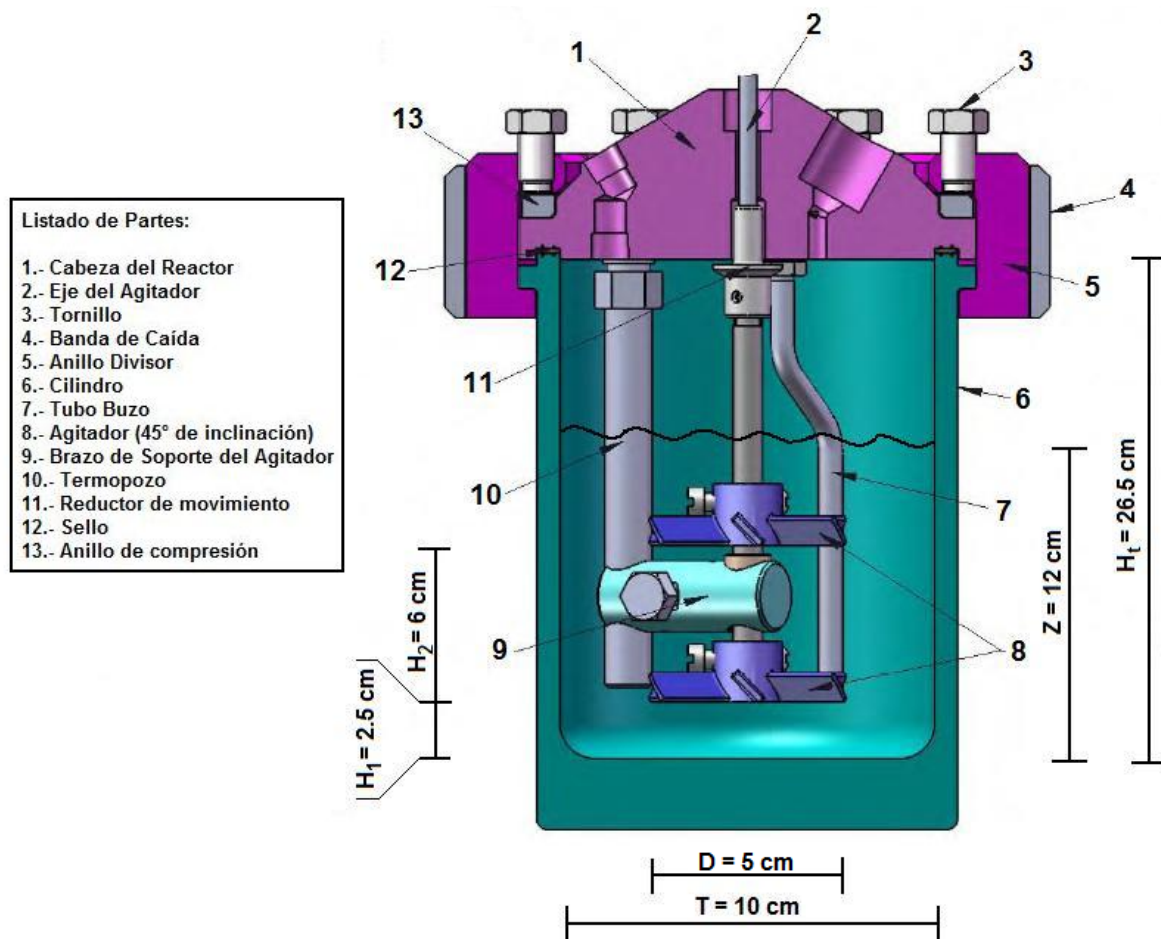


Figura 3.3. Esquema del reactor usado en las polimerizaciones en suspensión.

Tabla 3.1. Parámetros geométricos del reactor y la formulación.

Parámetros	Valor
Temperatura (°C)	80
BPO (% en peso con respecto al monómero)	0.1
HEC (g)	4
Agente RAFT	Variable (Ver tabla 3.3)
$f_{DVB}$	0.001
Fracción de fase dispersa ( $\phi$ )	0.27
H (cm)	6
D (cm)	5
Z/T	1.2
Velocidad de agitación (rpm)	Variable (Ver tabla 3.3)

En la Tabla 3.2 se muestra un ejemplo de formulación típica para las polimerizaciones en suspensión de este trabajo. El procedimiento de adición de los reactivos se explica en la siguiente sección.

Tabla 3.2. Ejemplo de formulación usada en las polimerizaciones.

Componente	Masa
Agua	706.5 g
Monómero Estireno	213.14 g
Entrecruzante Divinilbenceno	2.6642 g
Estabilizador HEC	4.00 g
Agente RAFT (1)	1.866 g
Iniciador BPO	2.1314 g

(1): ácido S-(tiobenzoil)tioglicólico



Se realizaron 8 experimentos diferentes para observar el efecto de la concentración de agente RAFT y de la rapidez de agitación sobre la cinética de polimerización, evolución de pesos moleculares, contenido de gel y DTP. La concentración de agente RAFT se modificó en cada experimento de acuerdo con la relación  $[BPO]_0:[RAFT]_0$ , donde RAFT es el agente de transferencia usado en todas las polimerizaciones, el cual es el ácido S-(tiobenzoil)tioglicólico. En la Tabla 3.3 se observan los datos que se modificaron en cada experimento, en el caso de la relación  $[BPO]_0:[RAFT]_0$  se mantuvo constante el BPO.

**Tabla 3.3. Experimentos realizados**

Nombre del Experimento	$[BPO]_0:[RAFT]_0$	Rapidez de agitación (rpm)
P.S. 1	1:0	800
P.S. 2	1:0.7	800
P.S. 3	1:1	800
P.S. 4	1:1.5	800
P.S. 5	1:0	500
P.S. 6	1:0.7	500
P.S. 7	1:1	500
P.S. 8	1:1.5	500

### 3.3.1. Preparación de la corrida

Antes de realizar cualquier polimerización en suspensión en el reactor de polimerización, son necesarios los siguientes pasos:

1. Prender el equipo y el recirculador de agua (ajustar la temperatura a 5°C).
2. Disolver 4 gr hidroxietilcelulosa (HEC) en 500 ml de agua desionizada a 80°C y dejar agitando toda la noche a temperatura ambiente y a baja rapidez de agitación, para evitar la introducción de oxígeno disuelto.

3. Revisar que el reactor esté limpio y libre de partículas o polvo.
4. Poner el arreglo interno deseado y checar las posiciones del agitador (H).
5. Pesar la solución de HEC y adicionar la cantidad faltante de agua a la mezcla.
6. Ajustar el pH de la fase continua (solución de HEC), en  $8.0 \pm 0.05$  adicionando una solución de hidróxido de sodio (0.1 M).
7. Cargar al reactor la solución de HEC.
8. Pesar la cantidad de iniciador.
9. Disolver la cantidad de iniciador en el estireno (previamente pesado), agitar vigorosamente por 5 minutos.
10. Pesar la cantidad de divinilbenceno y adicionar a una pequeña porción de estireno libre de iniciador.
11. Cargar al reactor la solución de iniciador y la mezcla estireno-divinilbenceno.
12. Cerrar el reactor herméticamente con las 8 tuercas, apretándolas de manera alternada.
13. Remover el aire del reactor presurizándolo repetidamente con nitrógeno (aproximadamente 50 psig). Dejar el reactor con nitrógeno.

### 3.3.2. Inicio de la reacción

1. Prender el agitador y dejar agitando por 15 min a temperatura ambiente, para alcanzar el equilibrio de tamaño de gotas sin reaccionar.
2. Checar los parámetros del controlador de la temperatura y cambiar el setpoint a la temperatura de  $65^{\circ}\text{C}$  a la velocidad de calentamiento alta. Una vez alcanzada dicha temperatura cambiar el setpoint a la temperatura de polimerización de  $80^{\circ}\text{C}$  y disminuir la velocidad de calentamiento. Comienza el ciclo de calentamiento.

3. La polimerización debe realizarse en forma isotérmicamente. Una vez que el tiempo de polimerización ha terminado, se empieza el enfriamiento de la reacción.

### 3.3.3. Paro del reactor y limpieza

1. Cambiar el setpoint de la temperatura a 20°C. Empieza el ciclo de enfriamiento.
2. Cuando la temperatura del reactor llegue a los 20°C despresurizar lentamente el reactor, a través de la válvula de nitrógeno, hasta que se alcance la presión atmosférica.
3. Apagar el agitador.
4. Bajar el reactor y traspasar la mezcla a un recipiente de plástico.
5. Llenar el reactor con THF. Cuando se añade el THF es necesario un sistema de respiración.
6. Levantar el reactor, cerrarlo y dejarlo agitando toda la noche, con el sistema de recirculación abierto.
7. Bajar el reactor y enjuagar las paredes con THF limpio. Si es necesario, lavar el reactor con agua.

## 3.4 Caracterización del polímero

### 3.4.1 Conversión total de monómero

La conversión total de monómero se define como la relación de la masa total de polímero formada en el reactor entre la masa total de monómero alimentado conforme avanza el tiempo. La conversión total de monómero se determinó gravimétricamente. Se tomaron pequeñas cantidades de muestra (aprox. 3 g) a través de la válvula inferior del reactor y se transfirieron a una charola de

aluminio, donde se detuvo la reacción con la adición de hidroquinona. Esta muestra se pesó para obtener la cantidad de polímero húmedo (polímero, monómero y agua). Posteriormente, el líquido fue evaporado en una estufa a 90°C hasta peso constante para obtener la cantidad de polímero seco. Con estos datos se pudo calcular el % de conversión con respecto al monómero.

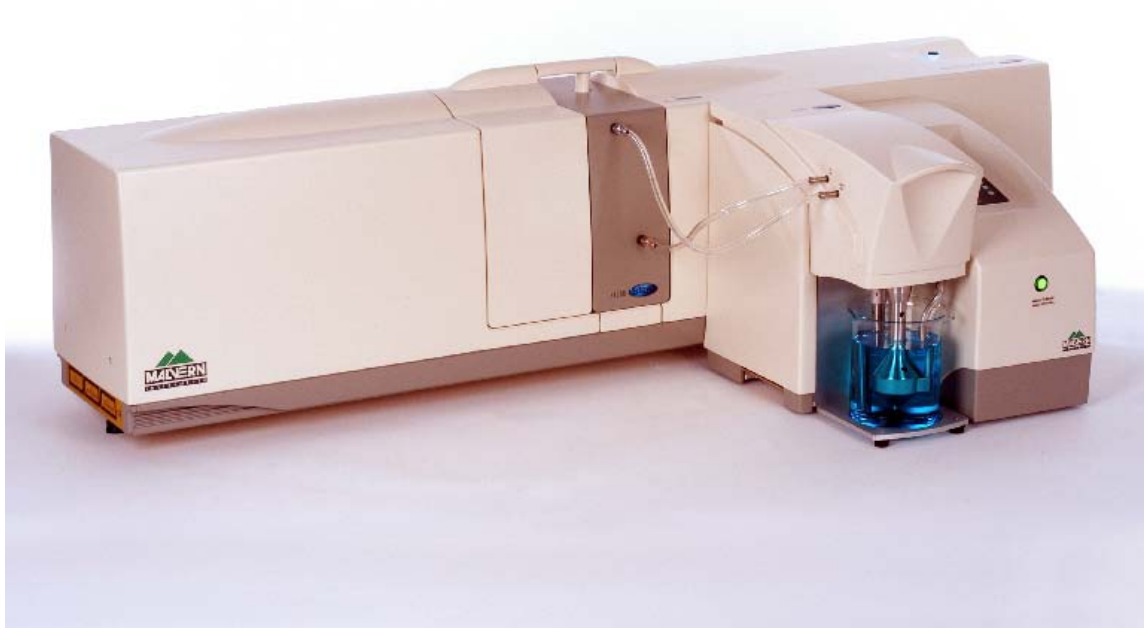
### **3.4.2 Distribución de tamaños de partícula**

La distribución de tamaños de partícula puede tener un efecto fundamental en las propiedades físicas de las dispersiones que pueden ser usadas como producto final, o pueden ser usadas como polvo para otras aplicaciones.

El muestreo es fundamental para la obtención de resultados confiables. La probabilidad de obtener una muestra que represente perfectamente la distribución aparente es muy remota. Por lo tanto, el aspecto crítico de la medición del tamaño de partícula es la obtención de una muestra representativa del producto de la suspensión.

La segregación de las partículas es el mayor problema que le atañe al muestreo de partículas suspendidas. Debido a que el muestreo se realizó en la parte inferior del reactor, las partículas segregadas pudieron haber tenido un efecto negativo en la medición de la distribución del tamaño de partícula.

El equipo usado para determinar la distribución de tamaños de partícula fue un Mastersizer 2000 (Figura 3.4), marca Malvern Instruments. El Mastersizer realiza la medición mediante la técnica de difracción con láser. Las partículas dispersan la luz a un ángulo que es inversamente proporcional a su tamaño. La intensidad de la luz dispersada es después medida por una serie de sensores fotosensibles. Los datos de las intensidades dispersadas y el ángulo de dispersión, son los recursos primarios para el cálculo del tamaño de partícula.



**Figura3.4. Mastersizer 2000**

### **3.4.3 Distribución de pesos moleculares**

La cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), también conocida como cromatografía de permeación en gel (GPC), es uno de los métodos más sencillos y confiables para la determinación de pesos moleculares en número y en peso, así como para la obtención de la distribución completa de pesos moleculares. El instrumento usa el principio de fraccionamiento hidrodinámico, en donde las macromoléculas (cadenas poliméricas) son separadas de acuerdo a su tamaño (volumen hidrodinámico). El proceso cromatográfico empieza con un flujo continuo y con velocidad constante de la fase móvil a través del sistema. Posteriormente, se hace pasar a través de una columna empacada con pequeñas partículas sólidas (material poroso) una solución de polímero diluido que contiene una distribución amplia de cadenas poliméricas de diversos pesos moleculares. Las moléculas más grandes viajarán más rápido que las pequeñas

a través del material empacado, ya que son detenidas mientras penetran los poros del material empacado. Las cadenas poliméricas son detectadas por detectores sensibles a los polímeros, como los refractómetros. El refractómetro mide la concentración de cada fracción eluida de la solución del polímero después del proceso de separación. Los resultados obtenidos se muestran en un gráfico de concentración de la solución contra el tiempo, que posteriormente el equipo de cómputo analiza y reporta los datos correspondientes a la distribución completa de pesos moleculares.

En este trabajo el análisis de la distribución de pesos moleculares se llevo a cabo usando un equipo de cromatografía de permeación en gel modelo Alliance 2695 de la marca Waters, acoplado con un banco de cuatro columnas y tres detectores. El primer detector es un arreglo de fotoidos para el intervalo del espectro UV-Vis, modelo PDA 2996, marca Waters; el segundo, detector es de índice de refracción, modelo RI-2414 de Waters, y el tercero es un detector Viscotek 260D. Los resultados fueron procesados con los paquetes de software Empower y OmniSEC. La calibración se realizó usando estándares de poliestireno (con pesos moleculares desde 392 a  $3.1 \times 10^6$  Da). Las columnas utilizadas para la cromatografía de permeación en gel fueron marca Shodex (Tabla 3.4).

**Tabla 3.4 Tipo de columnas usadas para la cromatografía de permeación en gel.**

<b>Modelo de la Columna</b>	<b>Límite de exclusión</b>
<b>KF-801</b>	$1.5 \times 10^3$
<b>KF-802</b>	$5 \times 10^3$
<b>KF-803</b>	$7 \times 10^4$
<b>KF-804</b>	$4 \times 10^5$
<b>KF-806</b>	$2 \times 10^7$

### 3.4.4 Contenido de Gel e Índice de Hinchamiento

El contenido de gel expresado como porcentaje de gel en la muestra indica la cantidad de material insoluble (polímero entrecruzado con estructura de red) en la muestra, mientras que el índice de hinchamiento indica el nivel de entrecruzamiento del polímero entrecruzado. Uno de los métodos para poder conocer estas propiedades es el método de ultracentrifugación. El método de ultracentrifugación permite separar la parte insoluble del material entrecruzado mediante el proceso de precipitación/sedimentación. El procedimiento mediante el cual se obtiene el porcentaje de gel en la muestra se explica a continuación:

1. Pesar 0.15 g (W1) de material y colocarlo en un vial de 20 ml.
2. Adicionar 15 ml de tolueno al vial, tapar y dejar por 24 h la mezcla.
3. Tarar un tubo con tapa para ultracentrífuga (T).
4. Transferir la muestra del vial cuantitativamente dentro del tubo de centrífuga, enjuagar el vial 2 o 3 veces con un poco de tolueno y transferirlo al tubo de ultracentrífuga.
5. Adicionar suficiente tolueno para balancear todos los tubos  $\pm 0.1$  g (usualmente el peso de los tubos con 2/3 de la dispersión original se ajustan con tapa entre los 55-60 g).
6. Colocar los tubos cerrados dentro del rotor de la ultracentrífuga. Los tubos deben estar simétricamente distribuidos en el rotor para un balanceo adecuado del mismo.
7. Centrifugar a 18,000 rpm por 1 hr a 5° C.
8. Quitar el rotor con cuidado y colocarlo en una mesa en posición horizontal, sacar los tubos del rotor y en cada uno transferir la fase sobrenadante dentro de un vial limpio usando la pipeta, con cuidado extremo para no destruir el precipitado.
9. Secar el gel por 4 horas a 70°C en estufa de vacío.
10. Colocar el tubo en un desecador, esperar a que se estabilice y pesar (W2).

El cálculo del porcentaje de gel en la muestra se realiza mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de gel} = ((W2 - T) / W1) \times 100$$

El equipo utilizado para realizar la ultracentrifugación fue:

- Ultracentrífuga Beckman modelo L8-60M con refrigeración.
- Rotor de ángulo fijo 60,000 RPM tipo 60 Ti.
- Tubos de acero inoxidable para ultracentrífuga, marca Beckman 38.5 ml, 25 x 89 mm, No. de parte 301112, con tapas de acero inoxidable, marca Beckman, No. de parte 302133.

El índice de hinchamiento (swelling index) nos dice que tan entrecruzado está un polímero, midiendo las veces que el polímero se hinchó respecto al polímero seco (sin disolvente).

Los pasos para obtener el índice de hinchamiento se describen a continuación:

1. Una vez centrifugada la muestra esperar a que se estabilice la muestra.
2. Retirar con una pipeta la parte soluble del polímero.
3. Cuando se observe el gel no disuelto con un poco de solvente detener la extracción de la parte soluble.
4. Pesar el tubo y su contenido (W3).

La fórmula para obtener el índice de hinchamiento se muestra a continuación:

$$\text{Índice de Hinchamiento} = (W3 - T) / (W2 - T)$$

El equipo utilizado fue el mismo que en el caso de la obtención del porcentaje de gel.



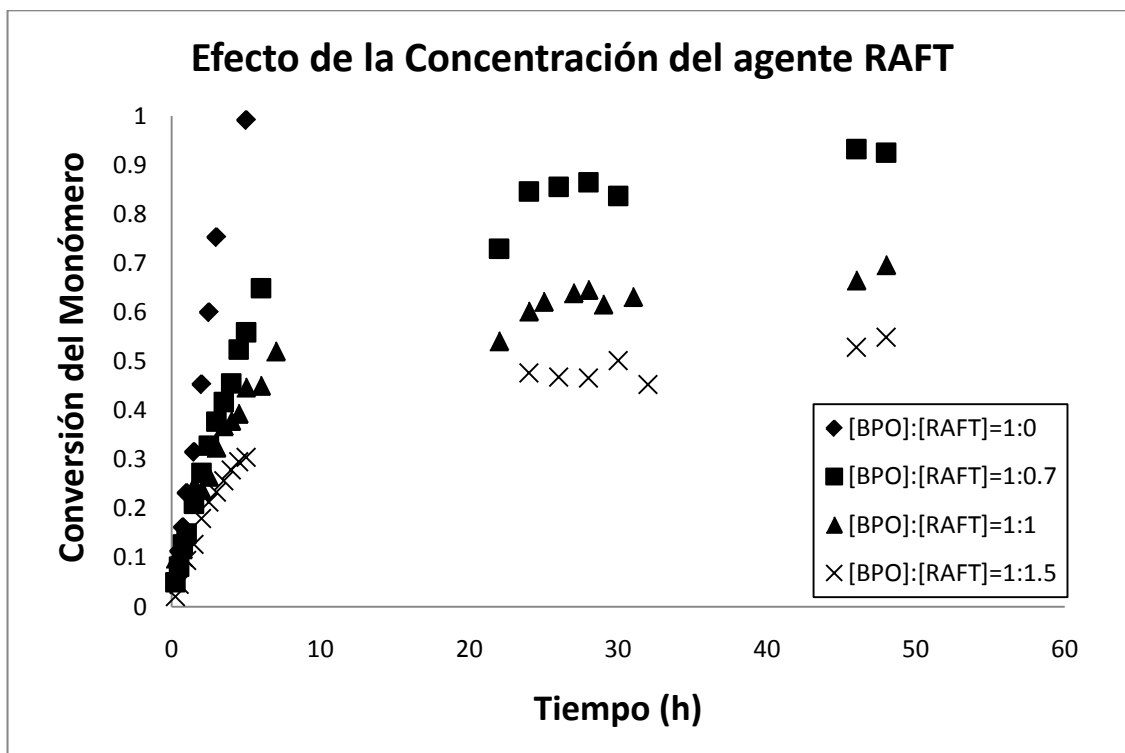
## Capítulo 4

### Análisis de Resultados

#### 4.1 Efecto de las condiciones de reacción en la rapidez de polimerización

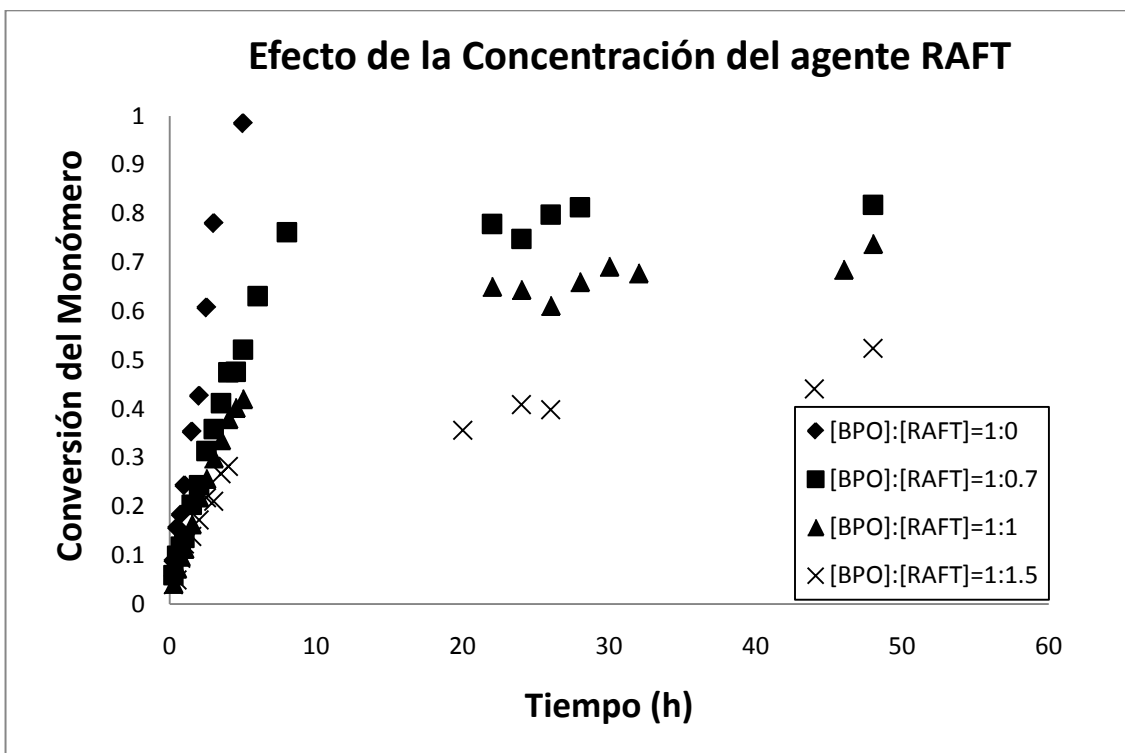
De los 8 experimentos realizados (Tabla 3.3) los resultados obtenidos se muestran en las figuras 4.1-4.6 para la conversión total de monómero y la concentración del agente RAFT. La Figura 4.1 presenta la evolución de la conversión del monómero en las polimerizaciones P.S.1- P.S.4, en donde la concentración inicial de iniciador respecto a la concentración inicial del agente RAFT ( $[BPO]:[RAFT]$ ) varía desde 0 a 1.5 respecto a  $[RAFT]$  con una concentración constante de iniciador y estabilizador.

En la Figura 4.1 se observa que la concentración inicial de agente RAFT afecta directamente la rapidez de polimerización ( $R_p$ ). A mayor concentración de agente RAFT la  $R_p$  disminuye, debido a un efecto de retardo. Dado que la polimerización RAFT es un proceso de transferencia de cadena, no debería tener una influencia significativa en la  $R_p$ , si la fragmentación ocurriera lo suficientemente rápido y el radical intermediario no tuviera reacciones indeseables; sin embargo, el retardo en la  $R_p$  se ha notado en otros sistemas. Fukuda y Goto (2004) explican que esto se puede deber a dos posibles causas, por un lado, puede existir una lenta fragmentación y, por otro, se puede deber a que los radicales intermedios formados pueden tener una terminación cruzada.



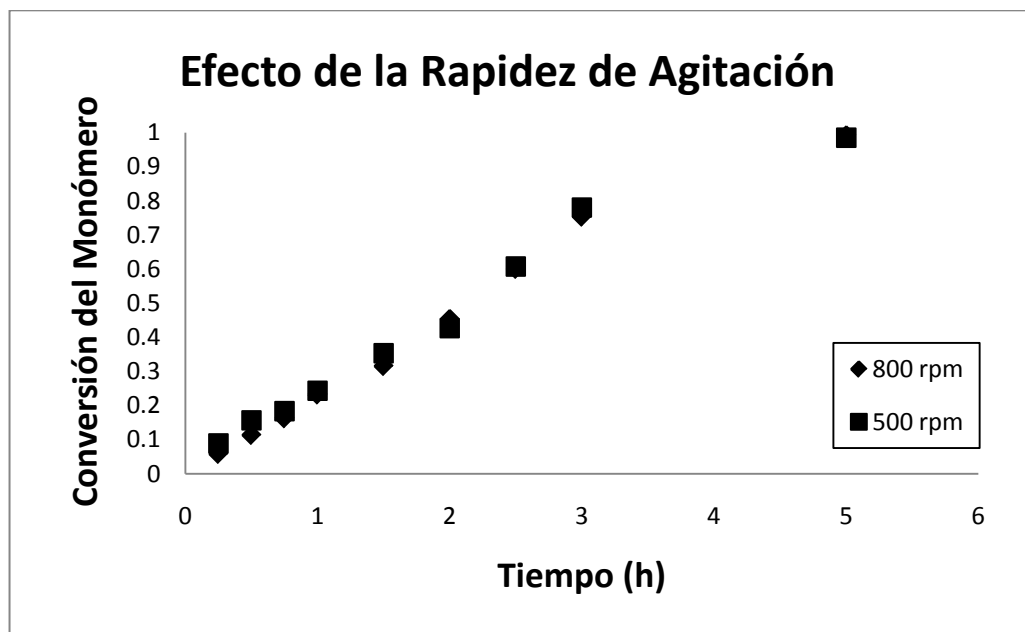
**Figura 4.1.** Efecto de la concentración de agente RAFT en la conversión del monómero para la polimerización a 80°C, a una rapidez de agitación de 800 rpm.

El efecto de la concentración del agente RAFT cuando la rapidez de agitación en las polimerizaciones fue de 500 rpm se muestra en la Figura 4.2. Se observa una tendencia similar que la mostrada en Figura 4.1, donde existe un efecto de retardación en la  $R_p$  al aumentar la concentración del agente RAFT.



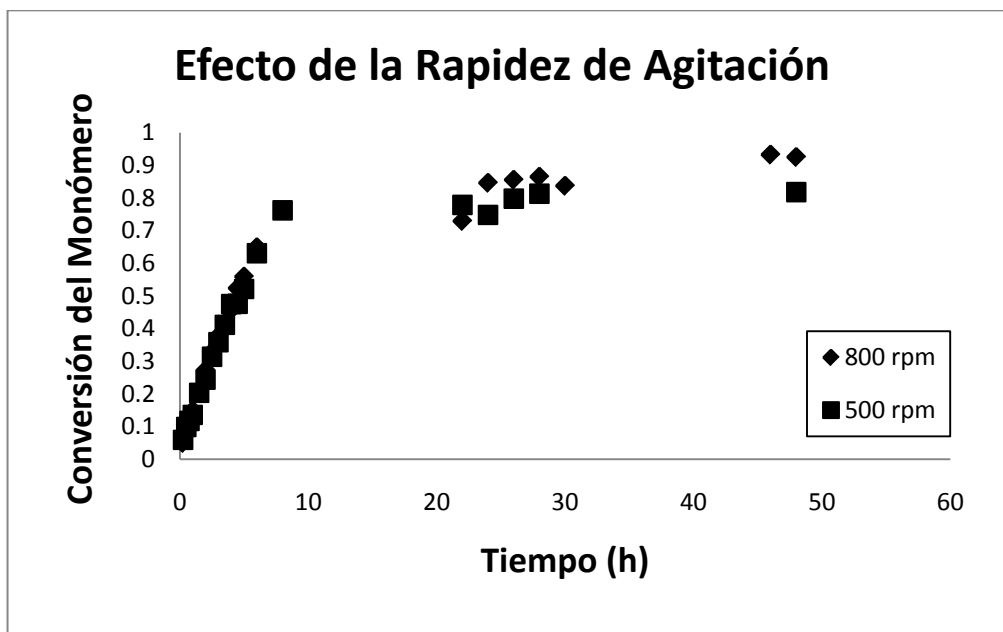
**Figura 4.2.** Efecto de la concentración de agente RAFT en la conversión del monómero para la polimerización a 80°C, a una rapidez de agitación de 500 rpm.

En las Figuras 4.3 – 4.6 se observa con mayor detalle el efecto de la rapidez de agitación en la rapidez de polimerización. La Figura 4.3 muestra las polimerizaciones realizadas con una relación [BPO]:[RAFT]=1:0. En esta figura se observa que tienen prácticamente el mismo perfil de conversión cuando es modificada la rapidez de agitación. Esto se debe a que la rapidez de agitación no modifica la cinética de polimerización y, por lo tanto, no hay cambio en la rapidez de polimerización.



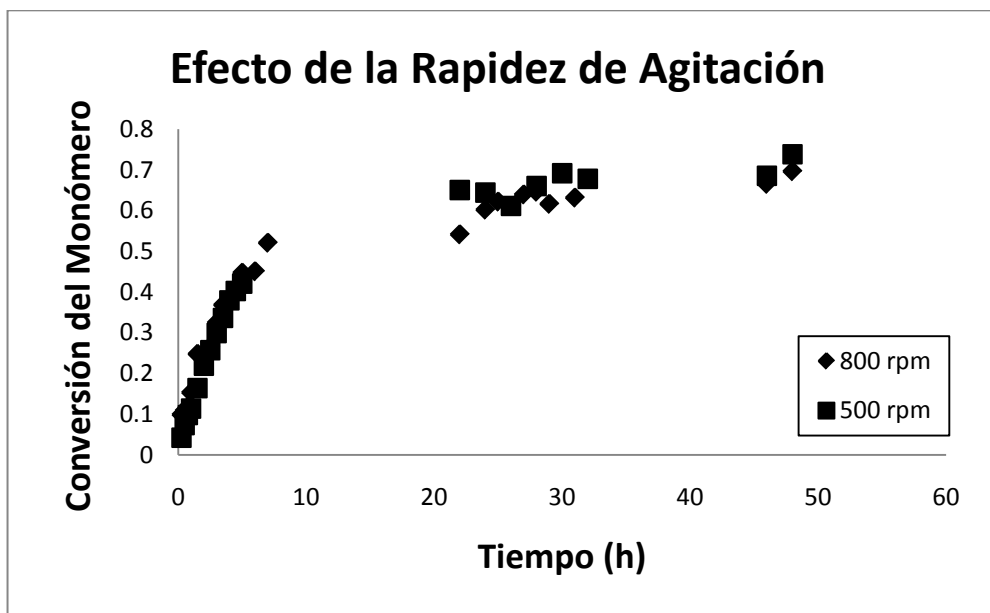
**Figura 4.3.** Efecto de la rapidez de agitación en la conversión del monómero para la polimerización a 80°C, con [BPO]:[RAFT]=1:0.

La Figura 4.4 muestra un comportamiento similar en el perfil de conversión que para la mostrada cuando [BPO]:[RAFT]=1:0, sólo que en este caso las polimerizaciones se realizaron con una relación [BPO]:[RAFT]=1:0.7. Se observa en la Figura 4.4 que la rapidez de agitación no modifica de manera severa la cinética de polimerización, y solo se observa que la conversión total de monómero es un poco menor cuando la polimerización se realizó a 500 rpm.



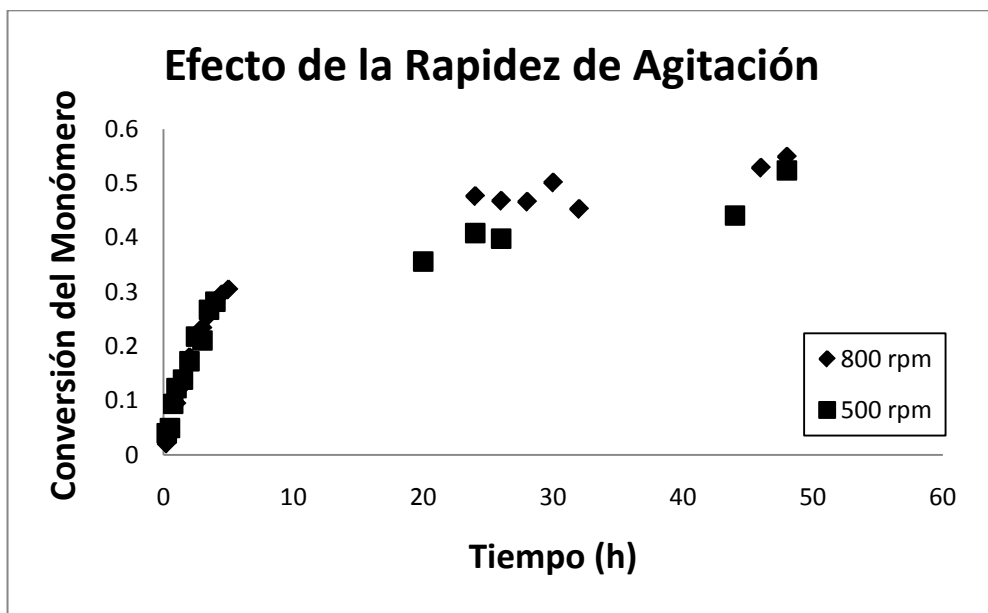
**Figura 4.4.** Efecto de la rapidez de agitación en la conversión del monómero para la polimerización a 80°C, con [BPO]:[RAFT]=1:0.7.

El efecto de la rapidez de agitación en la rapidez de polimerización cuando las polimerizaciones se realizaron con una relación [BPO]:[RAFT]=1:1 se muestra en la figura 4.5. En esta figura se observa que no existe un efecto significativo en el perfil de conversión; sin embargo, en este caso se observa que la conversión fue un poco mayor cuando la rapidez de agitación fue de 500 rpm, pero no se observa un efecto notable en el cambio de la  $R_p$ .



**Figura 4.5.** Efecto de la rapidez de agitación en la conversión del monómero para la polimerización a 80°C, con [BPO]:[RAFT]=1:1.

En la Figura 4.6 se observa que cuando las polimerizaciones se realizaron con la relación [BPO]:[RAFT]=1:1.5, el perfil de conversión varía solo un poco, mostrando que cuando la polimerización se llevó a cabo con una rapidez de agitación de 500 rpm la conversión fue menor, comparada con la realizada a 800 rpm. Esto significa que la rapidez de polimerización se vio ligeramente afectada debido a la rapidez de agitación, pero ello ocurre a altas conversiones.



**Figura 4.6.** Efecto de la rapidez de agitación en la conversión del monómero para la polimerización a 80°C, con [BPO]:[RAFT]=1:1.5.

Al parecer no existe ningún indicio de que exista un cambio significativo en la  $R_p$  cuando se modifica la rapidez de agitación, los pequeños cambios en la conversión total de monómero se pueden deber a errores experimentales, tanto en el muestreo, como en la obtención de los resultados.

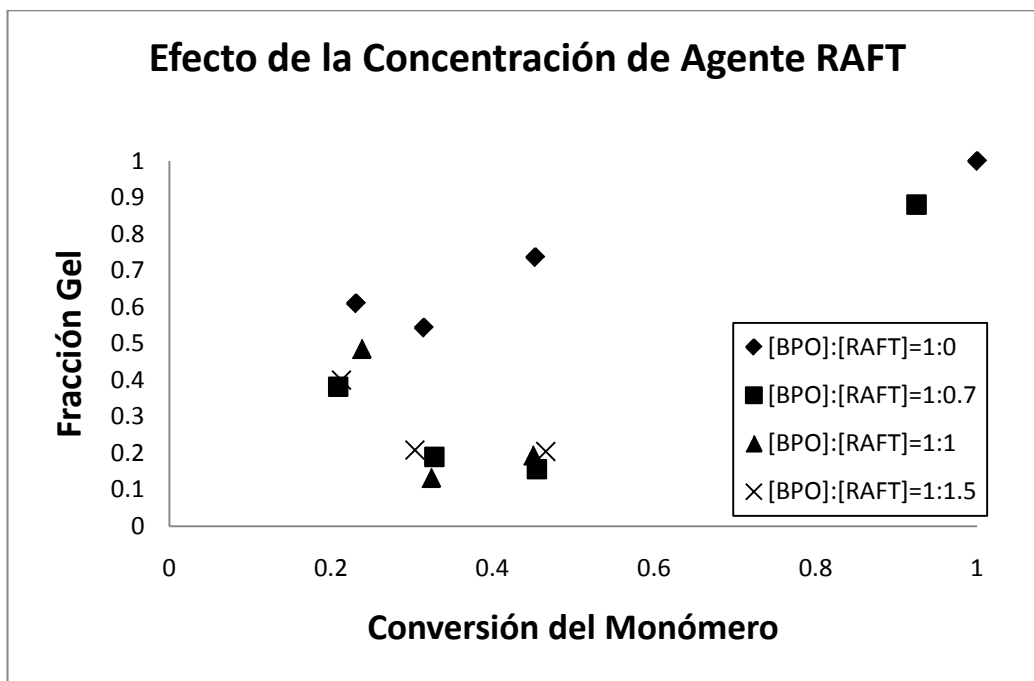
## 4.2 Efecto de las condiciones de reacción en el entrecruzamiento del polímero

El efecto de las condiciones de reacción en el entrecruzamiento del polímero se analizó a través de dos mediciones; la primera fue el análisis del contenido de gel obtenido, expresado como porcentaje de gel en la muestra, y el segundo análisis fue la medición del índice de hinchamiento el cual indica qué tanto una red polimérica se hincha cuando se agrega un disolvente.

### 4.2.1 Efecto en el porcentaje de gel

La Figura 4.7 muestra el efecto de la concentración del agente RAFT en el porcentaje de gel. Se observa que cuando la conversión es baja ( $< 50\%$ ) el contenido del gel es menor para los casos donde la polimerización se realizó vía RAFT, mostrando además similitud en el perfil del contenido de gel. Ello se debe a que cuando se agrega a una polimerización en suspensión un agente de transferencia, la polimerización se retarda y, por lo tanto, el contenido de gel se verá disminuido respecto a las polimerizaciones realizadas sin agente RAFT para una misma conversión. Este efecto lo observaron Vivaldo-Lima et al. (1998) en la copolimerización de estireno-divinilbenceno usando un agente de transferencia (no RAFT), observando que el porcentaje de gel es menor cuando se adiciona un agente de transferencia respecto a la polimerización sin agente de transferencia de cadena (CTA) para la misma conversión; sin embargo, el contenido de gel tiende a aumentar paulatinamente en las polimerizaciones con CTA. Cuando se alcanzó una alta conversión ( $> 80\%$ ) se observa que el contenido de gel es similar cuando la polimerización se realizó con y sin agente RAFT. No obstante, la tendencia observada en la evolución de contenido de gel es extraña y opuesta a lo esperado en todos los casos, ya que se observa una disminución, alcanzando un mínimo, y luego un incremento en el porcentaje de gel. Lo esperado era que el contenido de gel aumentara abruptamente a partir del punto de gelación, como lo observaron Tuinman et al. (2006) en la copolimerización estireno-divinilbenceno vía NMRP donde a partir del 50% de conversión se observa un cambio abrupto en el contenido de gel. Pudiera ser que el error experimental haya sido inusualmente alto en las determinaciones alrededor de 25% de gel.

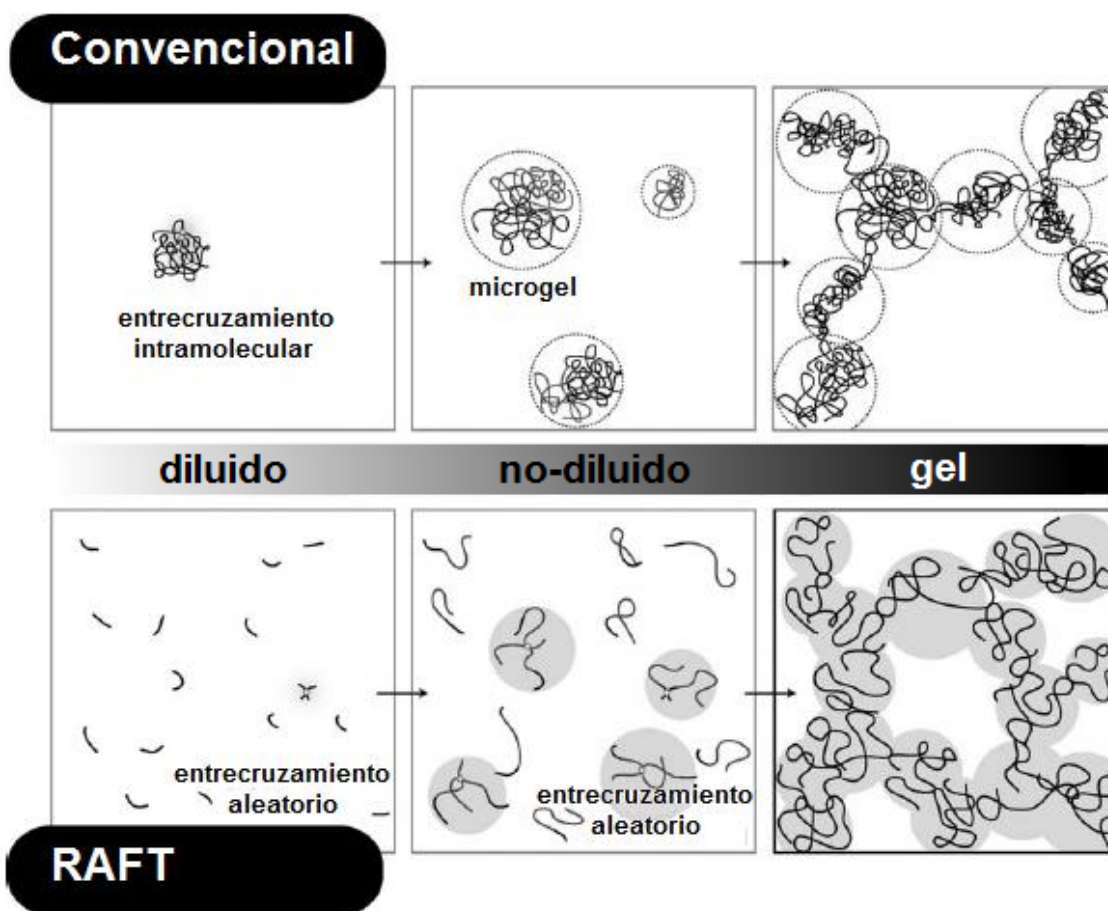




**Figura 4.7.** Efecto de la concentración de agente RAFT en la fracción gel para la polimerización a 80°C, a una rapidez de agitación de 800 rpm.

Una de las vías para preparar geles es la copolimerización de monómeros vinílicos y divinílicos en presencia de un solvente. Norisuye et al. (2005) estudió la posibilidad de obtener redes poliméricas homogéneas mediante la copolimerización RAFT en emulsión de estireno-divinilbenceno y llegaron a la conclusión de que al realizar las copolimerizaciones vía RAFT era posible obtener redes poliméricas más homogéneas debido a que en los sistemas RAFT, donde la concentración de cadenas primarias es suficientemente alta y constante, la reacción de entrecruzamiento ocurre de manera más aleatoria, resultando esto en la formación de una red polimérica más homogénea. La diferencia en el perfil del porcentaje de gel obtenido entre la polimerización sin agente RAFT y las polimerizaciones con agente RAFT sugieren que existe una diferencia en el proceso de entrecruzamiento. En la polimerización por radicales libres convencional (sin agente RAFT), se forman cadenas poliméricas (muertas) desde el principio. Debido a que las cadenas poliméricas en una solución diluida rara vez se entrecruzan con otras cadenas, el entrecruzamiento se dará en su

mayoría en la misma molécula. Conforme procede la reacción, y el número de cadenas se incrementa, existirá entrecruzamiento intermolecular más frecuentemente y esto formará moléculas más grandes. Una vez que se han formado las moléculas grandes, éstas absorberán otras cadenas más efectivamente que las pequeñas, las que a su vez formarán partículas macroscópicas (ej. microgeles) incluso a bajas conversiones. A una mayor conversión, estos microgeles serán unidos para formar una sola molécula (red polimérica). La formación de estas redes poliméricas se observa en la Figura 4.8. En esta figura, el gel formado por la polimerización convencional es esencialmente una colección de microgeles combinados. Además, en la Figura 4.8 se observa cómo ocurre la formación de los geles para las polimerizaciones vía RAFT. En un sistema controlado, como la copolimerización con un agente RAFT, la concentración de las cadenas primarias es alta y constante desde el principio de la reacción, por lo que el entrecruzamiento será aleatorio a través de toda la polimerización y la formación de los geles se retrasará hasta altas conversiones, como se observa en la figura 4.7.

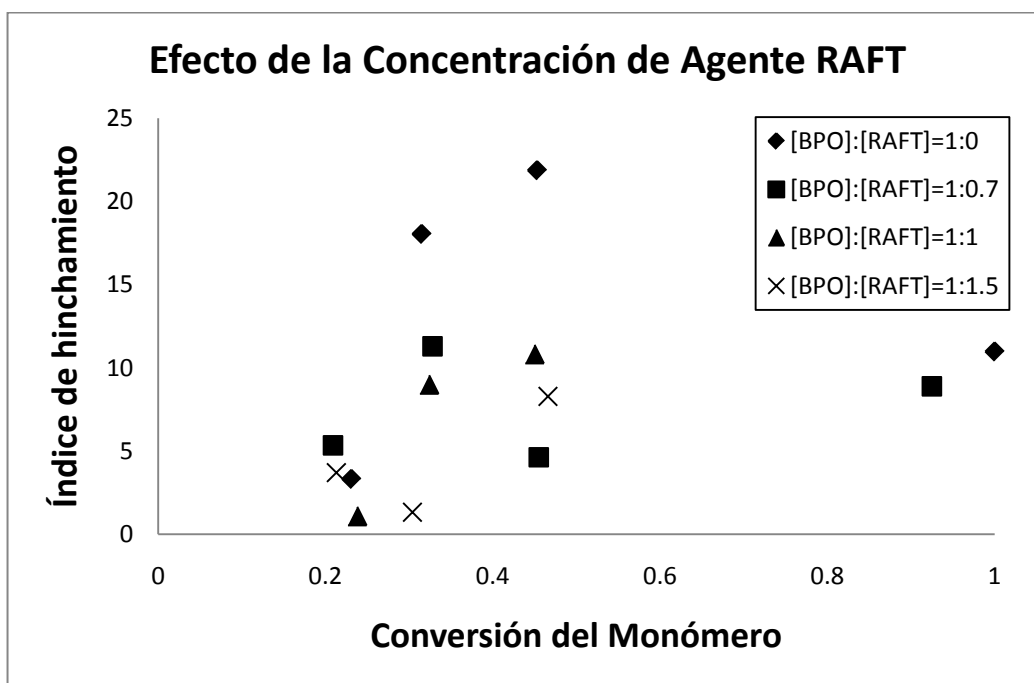


**Figura 4.8.** Representación esquemática de la formación de geles tanto en la polimerización radicalica convencional como en la polimerización vía RAFT.

#### 4.2.2 Efecto en el índice de hinchamiento

Otro análisis donde se observa cómo se están formando las redes poliméricas en una copolimerización de monómeros vinílico/divinílico es el índice de hinchamiento. La evolución del índice de hinchamiento conforme avanza la reacción se muestra en la Figura 4.9. Se observa que para el caso de la polimerización por radicales libres convencional el índice de hinchamiento crece paulatinamente hasta una conversión del 50% y luego decrece. Este comportamiento se debe a que en ese punto el entrecruzamiento empieza a hacerse mucho más pronunciado, el entrecruzante (DVB) empieza a interactuar más con las cadenas poliméricas, lo que hace que se formen redes

poliméricas más estrechas y que no permiten que se hinche el polímero, por lo que el índice de hinchamiento disminuye. En las polimerizaciones controladas, por otro lado, el índice de hinchamiento se mantiene casi constante por lo que se puede decir que las redes poliméricas formadas tienen un crecimiento uniforme y ordenado.



**Figura 4.9.** Efecto de la concentración de agente RAFT en el índice de hinchamiento para la polimerización a 80°C, a una rapidez de agitación de 800 rpm.

Fukuda e Ide (1999) explican que en la polimerización por radicales libres convencional al principio el polímero se entrecruza consigo mismo, produciendo una partícula menos hinchada. Conforme avanza la reacción se formarán microgeles. A altas conversiones estos microgeles serán unidos en una gran molécula entrecruzada. Esta molécula será la combinación de microgeles unidos débilmente, exhibiendo propiedades de hinchamiento similares a las que poseían los microgeles originales, que tendrán una alta densidad de

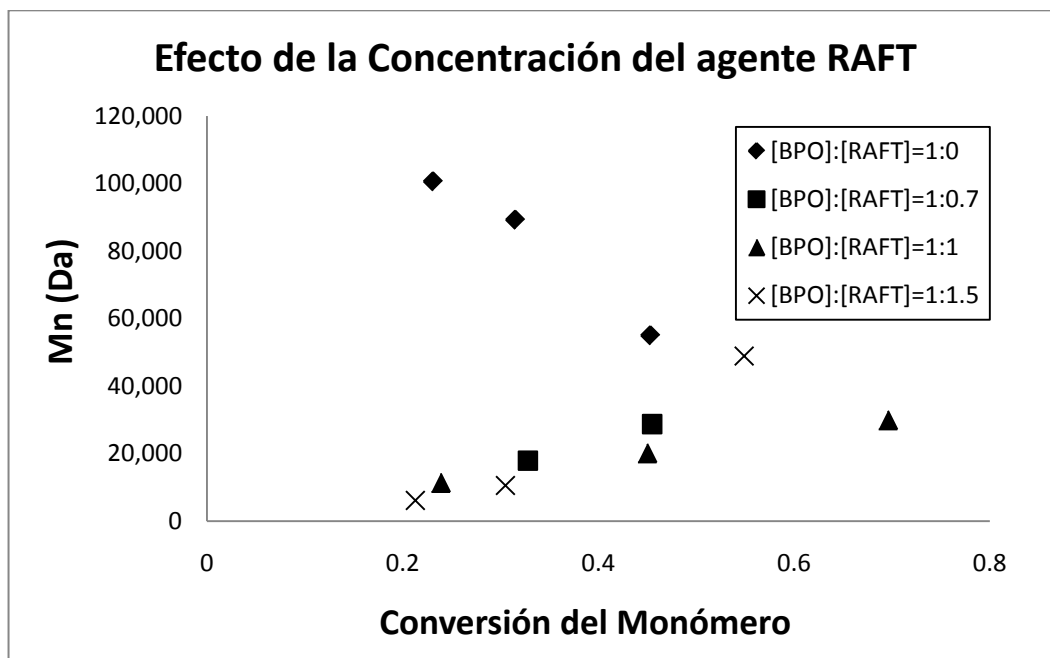
entrecruzamiento. En la Figura 4.9 se observa este comportamiento; sin embargo, cuando prácticamente se ha consumido todo el monómero el índice de hinchamiento descenderá, debido al muy alto entrecruzamiento entre los microgeles. Fukuda e Ide (1999) también explicaron que en las polimerizaciones controladas los geles se forman de manera ordenada desde el principio de la polimerización, y no existe la formación de microgeles. De acuerdo con esto se puede decir que los resultados obtenidos en este estudio están acordes con resultados previos en la literatura, mostrando así que la polimerización controlada tiene un efecto significativo en el entrecruzamiento del polímero.

### **4.3 Efecto de las condiciones de reacción en la distribución de pesos moleculares**

A continuación se analiza el efecto de la concentración del agente RAFT y de la rapidez de agitación sobre la evolución de pesos moleculares ( $M_n$ ,  $M_w$  y  $M_w/M_n$ ) de la fase soluble (sol) del copolímero obtenido. Como se mencionó en el capítulo donde se describe la parte experimental de esta tesis, la separación entre sol y gel se llevó a cabo por ultracentrifugación del material hinchado con tolueno. En algunos casos no fue posible hacer la determinación de pesos moleculares, a pesar de haber obtenido una fracción “soluble” con la técnica de ultracentrifugación, ya que al intentar filtrar esas muestras el material quedó atrapado en el filtro; es decir, se tenía gel, o sol de muy alto peso molecular. Es probable que esas muestras correspondieran a tiempos muy cercanos al punto de gelación, ya fuera durante el pregel o durante el postgel.

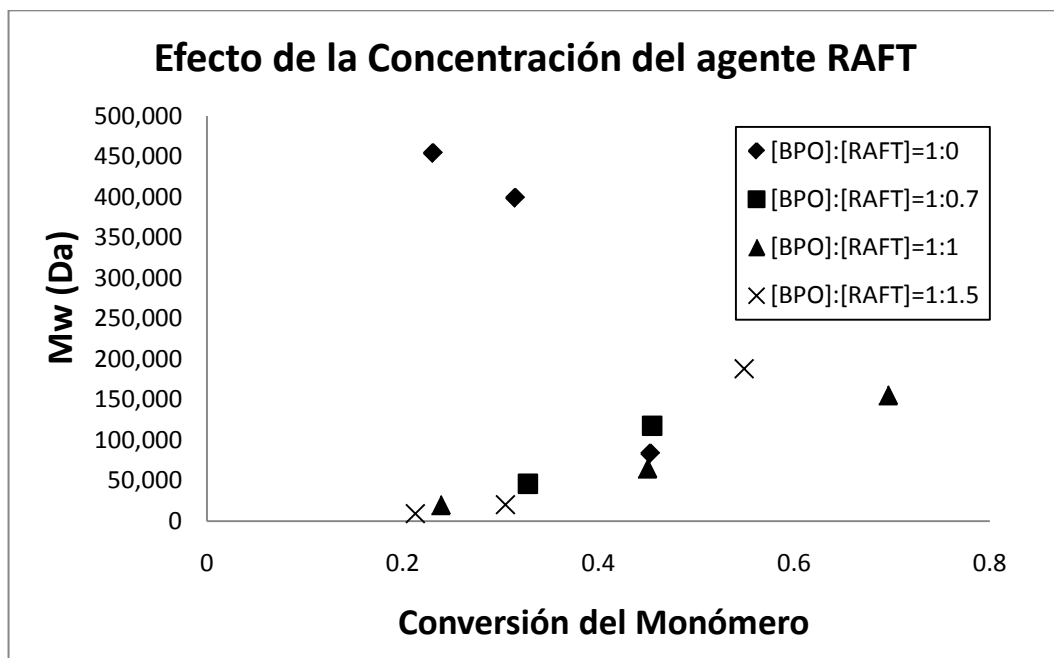
En las Figuras 4.10, 4.11 y 4.12 se observa la evolución de  $M_n$ ,  $M_w$  y PDI ( $M_w/M_n$ ) respectivamente, para las polimerizaciones realizadas a una rapidez de agitación de 800 rpm. En la Figura 4.10 se observa que para la polimerización realizada sin agente RAFT el  $M_n$  disminuye conforme procede la polimerización.

Se observa comportamiento similar en la Figura 4.11 para  $M_w$ , y en la Figura 4.12 para el índice de polidispersidad (PDI). Ese comportamiento sugiere que todas las muestras evaluadas en el caso convencional fueron obtenidas después del punto de gelación; es decir, que el polímero que prevalece en la fase sol después del punto de gelación es cada vez de menor peso molecular, ya que el polímero soluble de alto peso molecular se va incorporando a la red polimérica (por propagación a través de dobles ligaduras colgantes de la red o por terminación por combinación con radicales libres pertenecientes a la red polimérica). Por el contrario, el comportamiento en los casos controlados es de un incremento gradual en  $M_n$  y  $M_w$  hasta aproximadamente 50% de conversión, con un comportamiento aparentemente constante en PDI y un incremento considerable tanto en  $M_n$  como en  $M_w$  y PDI después del 50%, lo cual es consistente con un crecimiento controlado de la red polimérica hasta la región del punto de gelación. No obstante, esta interpretación parece contradictoria con lo mostrado en la Figura 4.7, donde se observa formación de gel desde conversiones tan bajas como 20%. Para poder explicar esta contradicción, sería conveniente llevar a cabo estudios cinéticos en masa, ya sea en ampolletas o usando alguna otra técnica, o replicar algunos de los experimentos en presencia de agente RAFT.

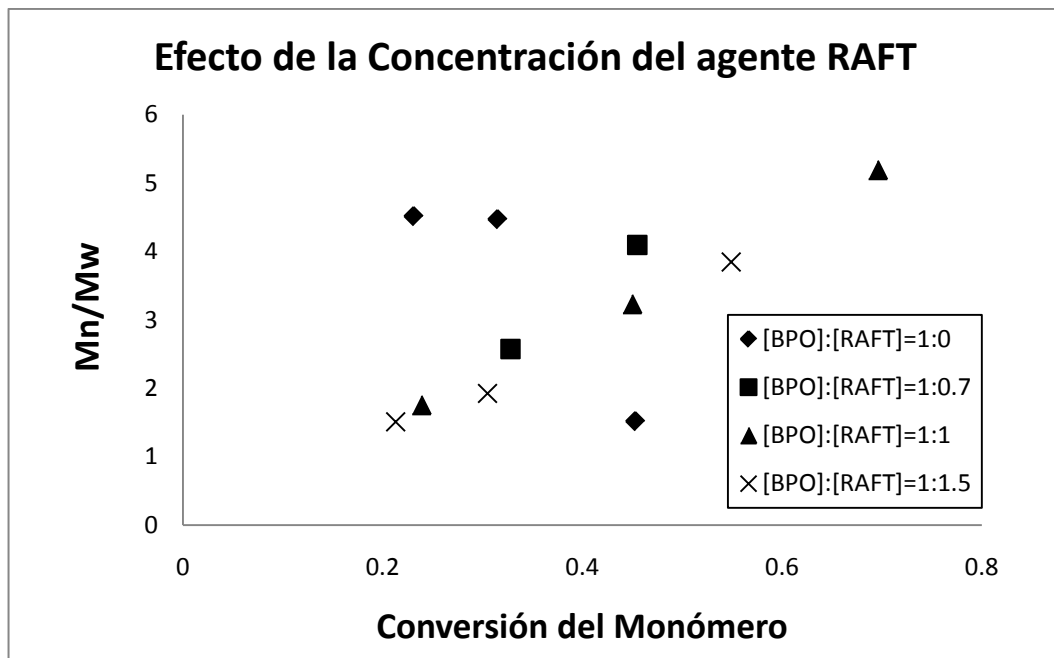


**Figura 4.10.** Efecto de la concentración de agente RAFT en el promedio en número de peso molecular, ( $M_n$ ) para la polimerización a 80°C, a una rapidez de agitación de 800 rpm.

Rivera et al. (2005) y Uzulina et al. (2003) observaron comportamiento similar en la polimerización en masa de estireno usando como agente RAFT el ácido S-(tiobenzoil)tioglicólico, donde  $M_n$  aumentaba conforme avanzaba la reacción, mostrando así un comportamiento controlado.



**Figura 4.11.** Efecto de la concentración de agente RAFT en el promedio en peso de peso molecular, ( $M_w$ ) para la polimerización a 80°C, a una rapidez de agitación de 800 rpm.



**Figura 4.12:** Efecto de la concentración de agente RAFT en el PDI, ( $M_w/M_n$ ) para la polimerización a 80°C, a una rapidez de agitación de 800 rpm.



En la Tabla 4.1 se puede apreciar el efecto de la rapidez de agitación en  $M_n$ ,  $M_w$  y  $M_w/M_n$ . En este caso solo fue posible comparar datos para las polimerizaciones realizadas con una relación [BPO]:[RAFT] de 1:1 y 1:1.5. En ambos casos tanto  $M_n$  y  $M_w$  fueron mayores cuando las polimerizaciones se realizaron a 800 rpm para conversiones similares. En el caso del índice de polidispersidad (PDI) no parece haber una tendencia específica, aunque se observó un mayor incremento (menor control) cuando la polimerización se realizó a 800 rpm con una relación [BPO]:[RAFT]=1:1. Dado que físicamente se observó que el controlador se repartía tanto en la fase dispersa como en la continua, es posible que la intensidad de mezclado pueda tener cierto efecto sobre el reparto del controlador, pudiendo disolver más controlador en el agua.

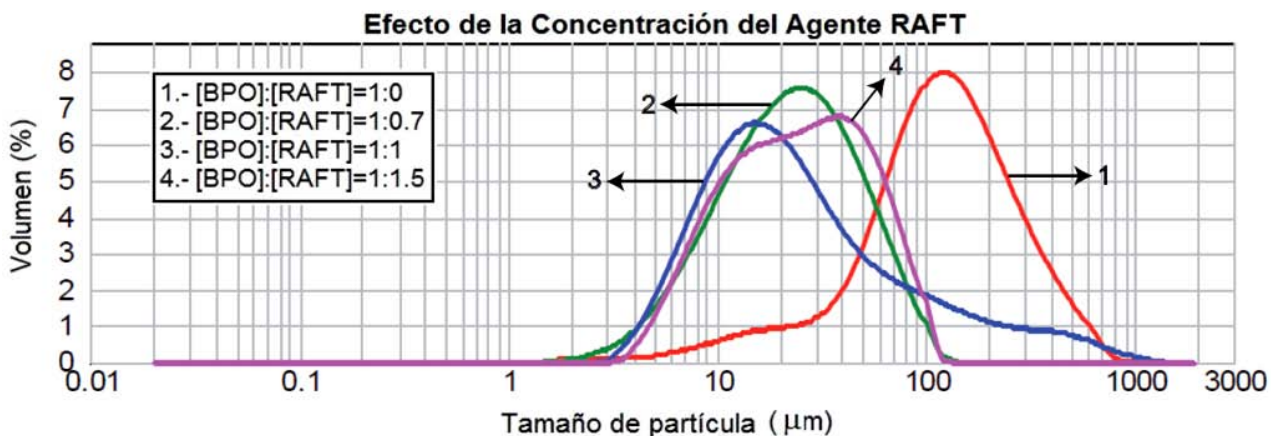
**Tabla 4.1. Efecto de la rapidez de agitación en  $M_n$ ,  $M_w$  y  $M_w/M_n$ .**

Relación [BPO]:[RAFT]	Rapidez de agitación (rpm)	Conversión (%)	$M_n$ (Da)	$M_w$ (Da)	$M_w/M_n$
1:1	500	73.8	18,678	66,241	3.546
1:1	800	69.6	29,935	155,423	5.192
1:1.5	500	52.4	33,014	111,003	3.362
1:1.5	800	54.9	48,893	188,047	3.846

#### 4.4 Efecto de las condiciones de reacción en la distribución de tamaños de partícula

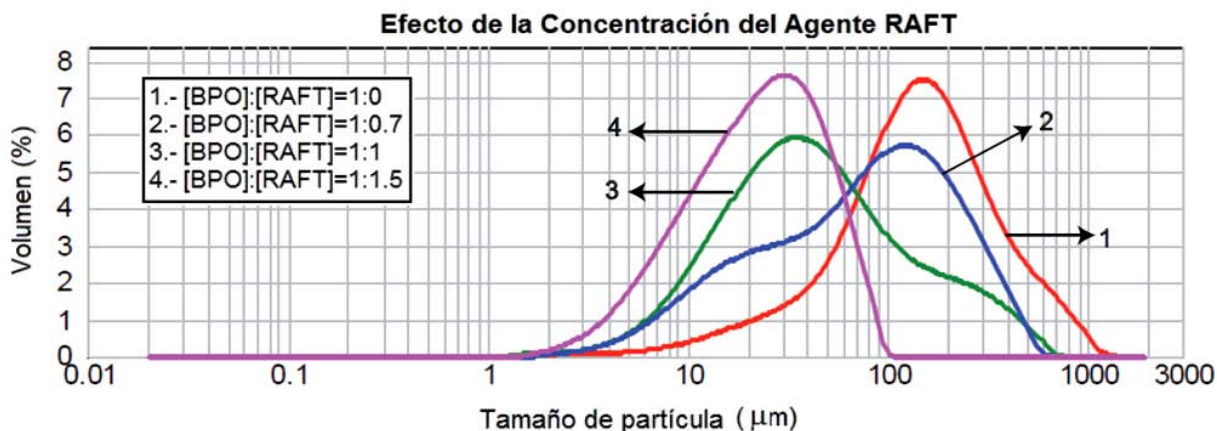
En las polimerizaciones llevadas a cabo en este estudio se observó cómo variaba la distribución de tamaños de partícula (DTP), respecto a la concentración de agente RAFT usada. Además, también se analizó el efecto de la rapidez de agitación en la DTP. En la Figura 4.13 se muestra el efecto de la concentración de agente RAFT en la DTP. Se observa que el tamaño promedio

de partícula obtenido vía polimerización RAFT es menor para todos los casos, comparado con a la polimerización por radicales libres convencional. Ello podría deberse a que cuando la polimerización se realiza sin agente RAFT las cadenas crecen rápidamente y esto disminuye la tasa de rompimiento de gotas, ya que la partícula se endurece rápidamente conforme avanza la reacción. Por otro lado, en las polimerizaciones controladas, la tasa de rompimiento es mayor, debido a que conforme avanza la reacción sólo una porción de las gotas es polímero y están duras, lo que permite una mayor transferencia de masa, lo que generaría más gotas de menor tamaño. Además, se observa que para los casos cuando la relación [BPO]:[RAFT] es de 1:0.7 y 1:1.5, la DTP es más estrecha, comparada con la polimerización sin agente RAFT. Ello se debe a que el agente RAFT controla el crecimiento de las cadenas poliméricas y esto a su vez controla el tamaño de las partículas formadas que tendrán un tamaño similar, por lo que la DTP será más estrecha. Bisuatti et al. (2004) mostraron que en general a mayor concentración de agente RAFT, menor será el tamaño de partícula final. Lo cual es justificable debido a la menor viscosidad de las partículas y de las gotas con alta concentración de agente RAFT, las cuales tienden a romperse más fácilmente. Además, las cadenas durmientes con el grupo terminal RAFT podrían tener propiedades de superficie o podrían tener interacciones con el estabilizador que tendrían a reducir la tensión interfacial.



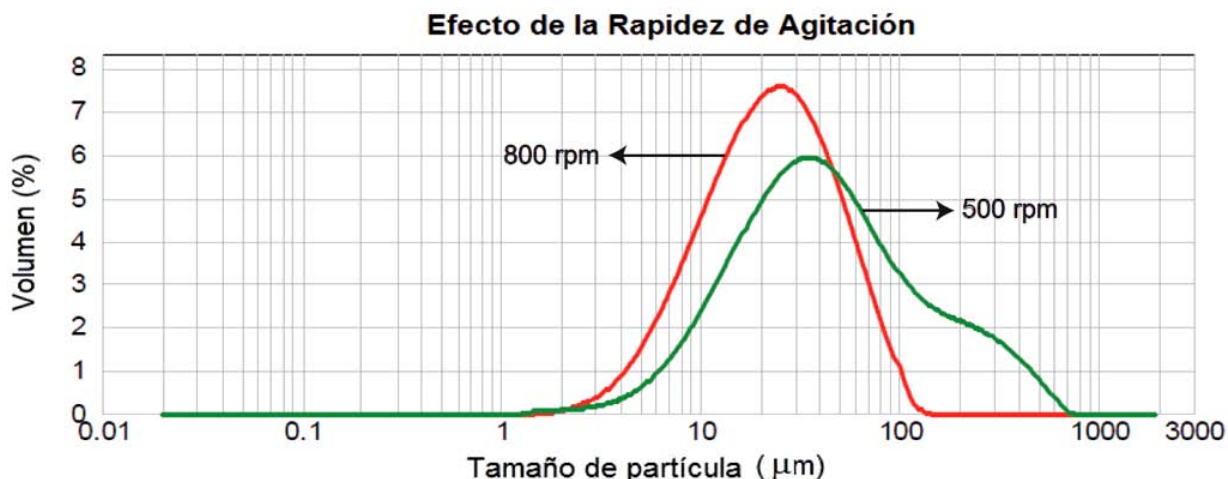
**Figura 4.13.** Efecto de la concentración de agente RAFT en la DTP para la polimerización a  $80^{\circ}\text{C}$ , a una rapidez de agitación de 800 rpm.

La Figura 4.14 muestra el efecto de la concentración del agente RAFT cuando las polimerizaciones se llevaron a cabo con una rapidez de agitación de 500 rpm. Se observa que al igual que en las polimerizaciones a 800 rpm, el tamaño promedio de partícula es menor para las polimerizaciones controladas, por lo que se puede decir que el agente RAFT tiene control sobre el tamaño de las partículas formadas. La polimerización con una relación [BPO]:[RAFT] de 1:1.5 mostró la DTP más estrecha. Tanto en la polimerización a 800 rpm como en la polimerización a 500 rpm cuando la relación [BPO]:[RAFT] fue 1:1.5, la DTP fue la más estrecha. Ello indica que dependiendo de la concentración de agente RAFT que se use será la DTP que se obtenga.



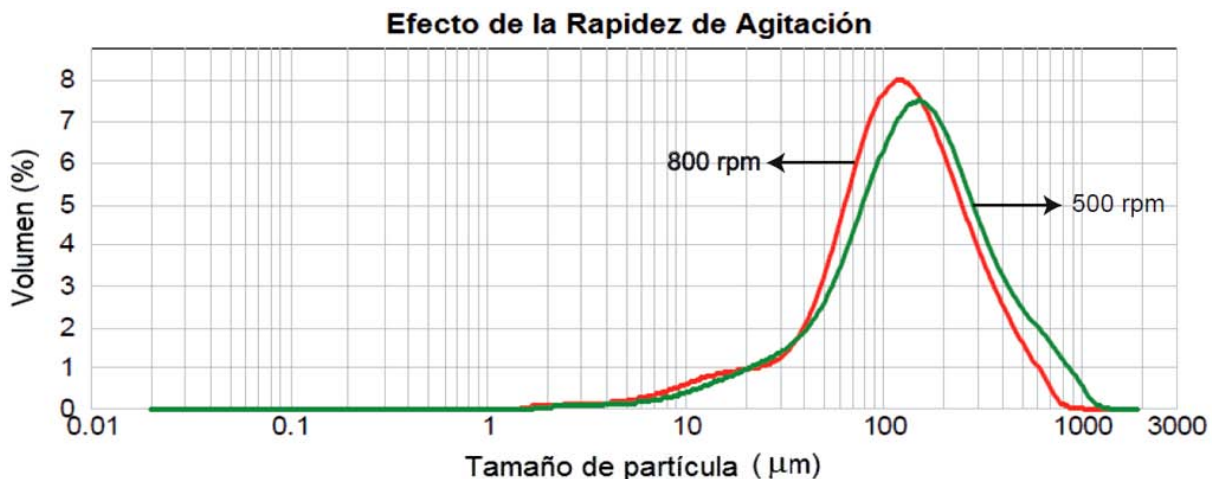
**Figura 4.14.** Efecto de la concentración de agente RAFT en la DTP para la polimerización a 80°C, a una rapidez de agitación de 500 rpm.

En la Figura 4.15 se muestra el efecto de la rapidez de agitación en la DTP en las polimerizaciones sin agente RAFT. Se observa que la polimerización a 800 rpm tiene un tamaño de partícula promedio menor que aquella a 500 rpm. Ello se debe a que en la polimerización a mayor rapidez de agitación la rapidez de rompimiento de las gotas es mayor y, por lo tanto, favorece la formación de gotas pequeñas. Estas gotas se convierten posteriormente en partículas, al proceder la polimerización. Respecto a la DTP se observa que la polimerización realizada a 800 rpm tiene una distribución más estrecha.

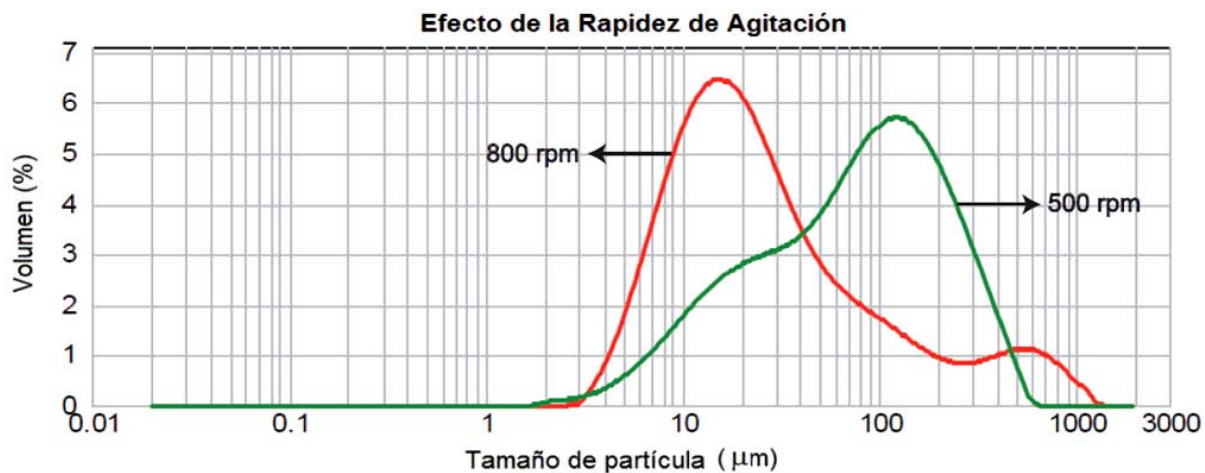


**Figura 4.15.** Efecto de la rapidez de agitación en la DTP para la polimerización a 80°C, [BPO]:[RAFT]=1:0.

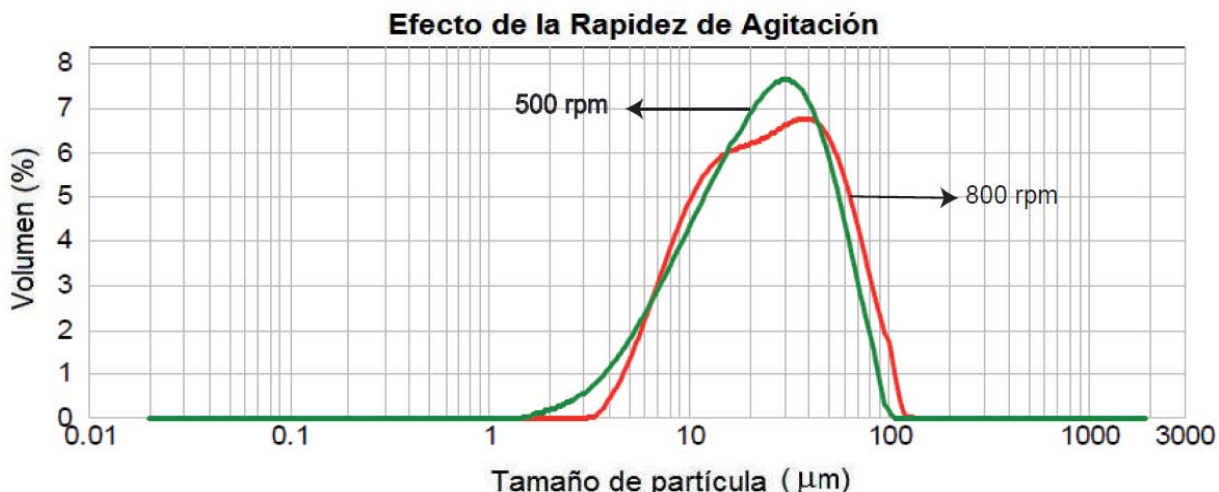
El efecto de la rapidez de agitación en las polimerizaciones RAFT se muestra en las Figuras 4.16, 4.17 y 4.18. En todos los casos se observa que el tamaño promedio de partícula es menor cuando las polimerizaciones se llevaron a cabo a 800 rpm. Esto, al igual que en la polimerización sin agente RAFT, se debe a que a mayor rapidez de agitación será mayor la rapidez de rompimiento de las gotas de monómero y, por lo tanto, se formarán gotas más pequeñas. En la polimerización con una relación [BPO]:[RAFT]=1:0.7 (Figura 4.16), el efecto de la agitación es menor y las distribuciones son similares. Para el caso donde la relación [BPO]:[RAFT]=1:1 (Figura 4.17), la distribución a menor rapidez de agitación fue mucho más amplia. En el caso donde la relación [BPO]:[RAFT] fue 1:1.5 (Figura 4.18), ambas distribuciones son parecidas y estrechas, mientras que el tamaño de partícula promedio es muy similar para ambos casos.



**Figura 4.16.** Efecto de la rapidez de agitación en la DTP para la polimerización a 80°C, con [BPO]:[RAFT]=1:0.7.

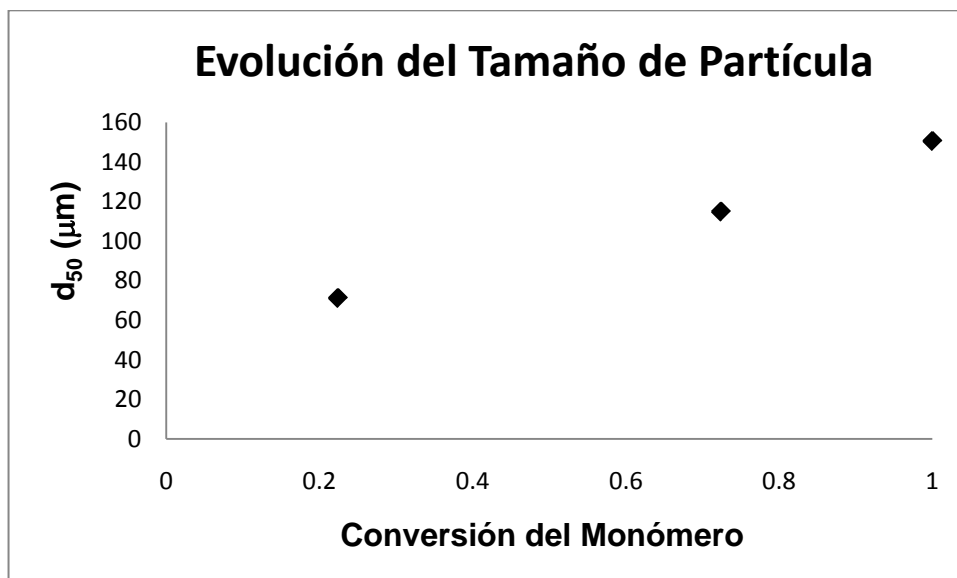


**Figura 4.17.** Efecto de la rapidez de agitación en la DTP para la polimerización a 80°C, con [BPO]:[RAFT]=1:1.

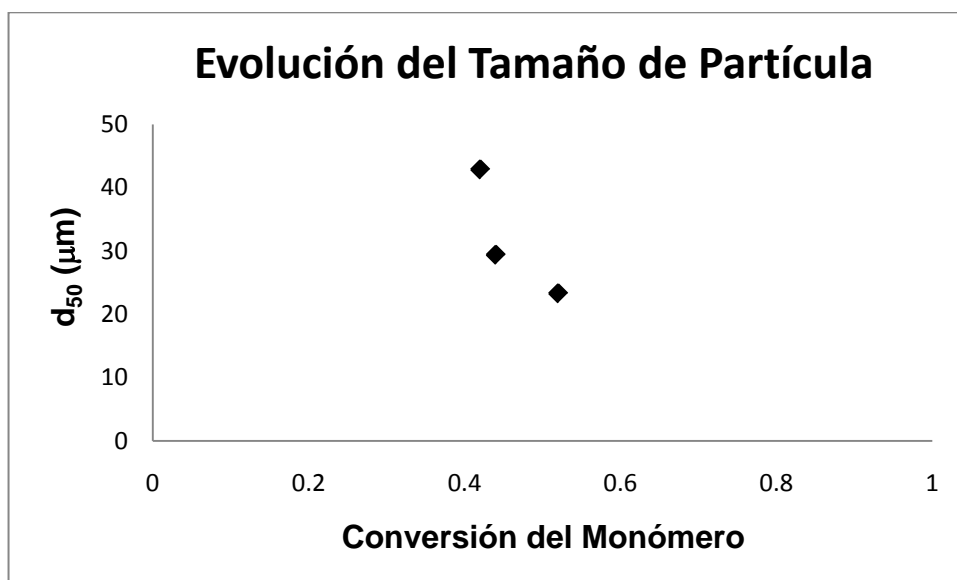


**Figura 4.18.** Efecto de la rapidez de agitación en la DTP para la polimerización a 80°C, con [BPO]:[RAFT]=1:1.5.

La evolución del tamaño promedio de partícula en una polimerización por radicales libres convencional y en una polimerización radicalica controlada se muestra en las Figuras 4.19 y 4.20, respectivamente. En el caso de la polimerización por radicales libres convencional se observa un pequeño incremento en el tamaño de partícula promedio, conforme avanza la reacción, mientras que en la polimerización radicalica controlada se observa una disminución en el tamaño promedio de partícula conforme avanza la reacción. Ello se puede explicar de la siguiente forma; en la polimerización por radicales libres convencional el monómero polimeriza rápidamente, por lo que el punto de identidad de partícula se alcanzó más rápido. Por otro lado, en la polimerización radicalica controlada el monómero reacciona lentamente debido al agente RAFT, lo que hace que las partículas tengan más tiempo para formarse por lo que la rapidez de coalescencia y rompimiento de las gotas propicia gotas de menor tamaño.



**Figura 4.19:** Evolución del tamaño promedio de partícula ( $d_{50}$ ) para la polimerización a 80°C con una relación [BPO]:[RAFT]=1:0, y rapidez de agitación de 800 rpm.

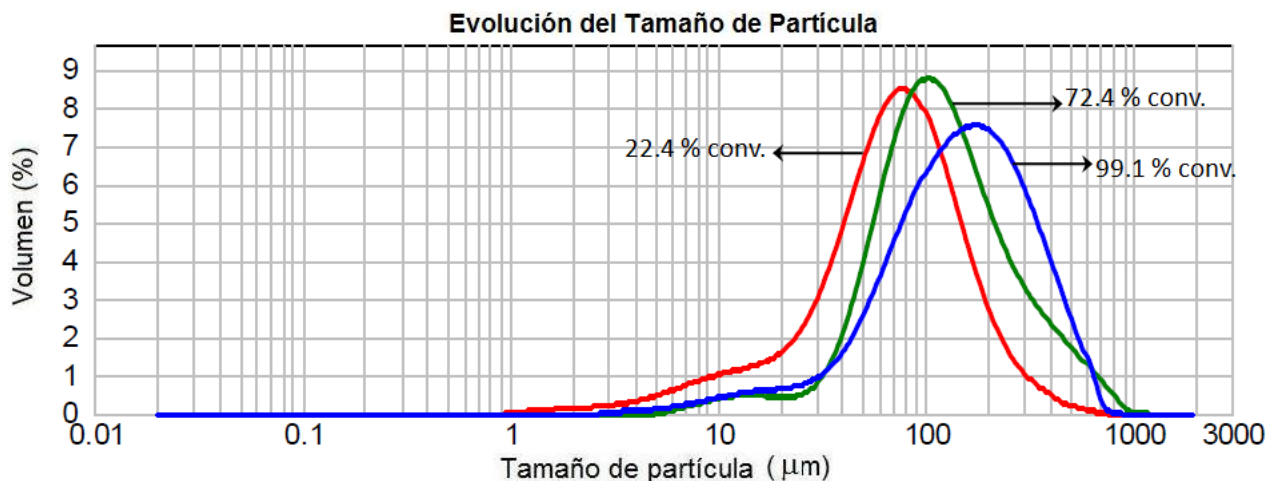


**Figura 4.20.** Evolución del tamaño promedio de partícula ( $d_{50}$ ) para la polimerización a 80°C, con [BPO]:[RAFT]=1:1.5, y rapidez de agitación de 500 rpm.



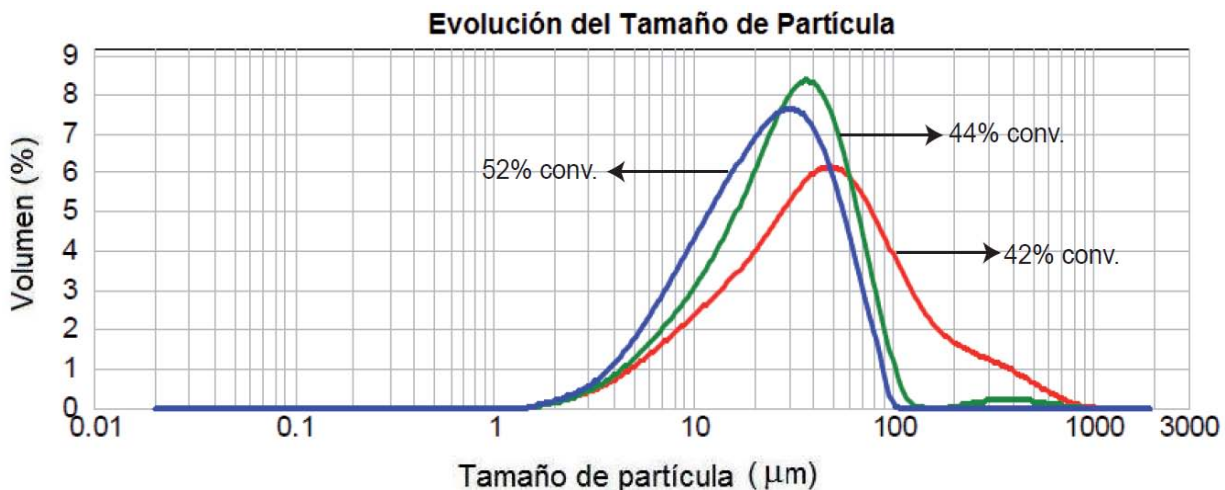
En la Figura 4.21 se muestra la evolución de la distribución de tamaños de partícula en una polimerización convencional por radicales libres. Se observa un ensanchamiento muy marcado en la varianza de la distribución entre 22 y 74% de conversión. Entre 72 y 99.1% de conversión no se aprecia variación importante en la varianza de la distribución, aunque la moda de la distribución prácticamente se duplica. No obstante, aunque la moda es mayor en la distribución a 99.1% de conversión, la distribución es un poco más ancha (la “cola” es más “larga”) en el caso a 72% de conversión, lo que parece indicar que el promedio no variaría significativamente. Si además se considera la posible variación en la distribución de tamaños de partícula (DTP) debido al error de muestreo, la Figura 4.18 indica que a 22% de conversión no se ha alcanzado el punto de identidad de partícula, pero a 72% es evidente que ya ha ocurrido.

Uno de los factores que más afecta la DTP en una polimerización en suspensión es el carácter dinámico de la viscosidad, tanto de la fase continua como de la fase dispersa, aunque esto se debe a que al proceder la polimerización las gotas de monómero se van endureciendo, con lo cual se ve modificada la dinámica de rompimiento y coalescencia de gotas, hasta alcanzar un punto en que las gotas son lo suficientemente “duras” como para retener su “identidad”; es decir, hasta alcanzar el “punto de identidad de partícula” (PIP).



**Figura 4.21.** Evolución de la distribución de tamaños de partícula para la polimerización a 80°C, con [BPO]:[RAFT]=1:0, a una rapidez de agitación de 800 rpm.

En la Figura 4.22 se muestra la evolución con la conversión de la DTP. Se observa que conforme avanza la reacción la distribución se va estrechando, debido a que la eficiencia de coalescencia disminuye al aumentar la viscosidad de las gotas y, al mismo tiempo, también disminuye la rapidez de rompimiento. Si se hubiera tomado una muestra a mayor conversión, se observaría que la DTP se “congela” en el punto de identidad de partícula.



**Figura 4.22.** Evolución de la distribución de tamaños de partícula para la polimerización a 80°C, con [BPO]:[RAFT]=1:1.5, a una rapidez de agitación de 500 rpm.

## Capítulo 5

### Conclusiones y Recomendaciones

#### 5.1 Conclusiones

La necesidad de tener un buen control en la microestructura de los materiales poliméricos ha llevado al desarrollo de las polimerizaciones radicáticas controladas. El proceso de polimerización radicática controlada por transferencia de cadena de adición-fragmentación reversible (proceso RAFT) es una de las técnicas más flexibles para controlar las microestructuras (p.ej., distribuciones cerradas de pesos moleculares en caso de homopolimerizaciones lineales; redes menos heterogéneas en el caso de copolimerización de monómeros vinílicos/divinílicos) de polímeros obtenidos a partir de una gran variedad de monómeros.

La polimerización en suspensión es una técnica muy importante en la preparación de polímeros a gran escala, pero no ha sido estudiada con profundidad para el caso de polimerizaciones radicáticas controladas. Una de las ventajas de este proceso de polimerización es que al ser un sistema basado en agua, es considerada amigable con el medio ambiente. Esta tesis se centró en la aplicación de la polimerización vía RAFT en suspensión. La combinación del proceso RAFT y de la polimerización en suspensión hace de éste un proceso atractivo para la producción de polímeros controlados a gran escala.

Se desarrolló un plan experimental para cumplir con con los objetivos de la tesis. Se investigó el efecto de la concentración del agente RAFT y de la rapidez de agitación sobre la cinética de copolimerización, el contenido de sol y gel, la evolución de la distribución de pesos moleculares y la evolución de la

distribución de tamaños de partícula en la copolimerización en suspensión de estireno-divinilbenceno en presencia de un controlador RAFT comercial.

La rapidez de polimerización ( $R_p$ ) y el tamaño promedio de partícula disminuyeron al aumentar la concentración de agente RAFT. No se observó efecto en la  $R_p$  al modificarse la rapidez de agitación. Al aumentar la rapidez de agitación el tamaño promedio de partícula fue menor. La distribución de tamaños de partícula fue más estrecha cuando la concentración de agente RAFT fue mayor. Se observó control en la evolución de los promedios en número ( $M_n$ ) y en peso ( $M_w$ ) de peso molecular (tendencia lineal con la conversión) cuando las polimerizaciones se realizaron vía RAFT. El índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) en los casos controlados fue mucho menor que en el caso convencional. A mayor concentración de agente RAFT el índice de polidispersidad (PDI) fue menor. Tanto  $M_n$  y  $M_w$  aumentaron cuando se incrementó la rapidez de agitación. Se obtuvieron redes poliméricas menos heterogéneas cuando las polimerizaciones se realizaron vía RAFT.

Con los experimentos aquí mostrados no fue posible obtener polímeros con bajo índice de polidispersidad ( $<1.5$ ), esto debido a las limitaciones físicas del proceso RAFT en medios dispersos, en este caso en suspensión, además del hecho de que el sistema de polimerización estudiado era una copolimerización no lineal con entrecruzamiento, donde se producen redes poliméricas. Sin embargo, se obtuvieron otro tipo de resultados interesantes que nos ayudan a conocer más sobre los procesos que ocurren en las polimerizaciones controladas en fase dispersa.

## 5.2 Recomendaciones

Es necesario realizar más experimentos para conocer el efecto de más variables sobre las propiedades aquí mostradas, como en el caso de la relación fase continua-fase dispersa, la concentración del estabilizador, la temperatura de reacción, la geometría del reactor, el tipo de agente RAFT, etc.

Para estudios posteriores es necesario realizar estudios de polimerización en masa o en solución para ver el efecto que tiene el sistema de polimerización en la cinética de la polimerización, la distribución de pesos moleculares, polidispersidad y entrecruzamiento, y así poder comparar con los datos obtenidos en este trabajo.

## Referencias

- Alam, N.; Zetterlund, B.; Okubo, M., 2006. Network Formation in Nitroxide-Mediated Radical Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene in Miniemulsion. *Macromol. Chem. Phys.*, 207: 1732-1741.
- Antonietti, M.; Tauer, K., 2003. 90 Years of Polymer Latexes and Heterophase Polymerization: More vital than ever. *Macromol. Chem. Phys.*, 204: 207-219.
- Arshady, R., 1992. Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey. *Colloid Polym. Sci.*, 270: 717-732.
- Asua, J., 2002. Miniemulsion polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, 27, 1283-1346.
- Barner, L.; Li, C.; Hao, X.; Stenzel, M.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T., 2004. Synthesis of Core-Shell Poly(Divinylbenzene) Microspheres via reversible addition fragmentation chain transfer graft polymerization of styrene. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 42: 5067-5076.
- Benedicto, A.; Claverie, J.; Grubbs, R., 1995. Molecular Weight Distribution of Living Polymerization Involving Chain-Transfer Agents: Computational Results, Analytical Solutions, and Experimental Investigations Using Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Macromolecules*, 28: 500.
- Biasutti, J.; Davis, T.; Lucien, F.; Heuts, J., 2005. Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization of Methyl Methacrylate in Suspension. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 43: 2001-2012.
- Braunecker, W.; Matyjaszewski, K., 2007. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Prog. Polym Sci.*, 32: 93-146.
- Chern, C., 2006. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Prog. Polym. Sci.*, 31: 443-486.
- Chiefari, J.; Chong, Y.; Ercole, F.; Kristina, J.; Jeffery, J.; Le, T.; Mayadunne, G.; Meijs, C.; Moad, C.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S., 1998. Living free-

- radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process. *Macromolecules*, 31: 5559.
- Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K., 2001. Functional polymers by atom transfer radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, 26: 337-377.
- Colombani, D., 1997. Chain-Growth control in free radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, 22: 1649-1720.
- Cunningham, M., 2008. Controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed systems. *Prog. Polym. Sci.*, 33: 365-398.
- Debuigne, A.; Caille, J.; Detrembleur, C.; Jérôme, R., 2005. Effective Cobalt Mediation of the Radical Polymerization of Vinyl Acetate in Suspension. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44: 3439–3442.
- Diaz-Camacho, F.; Lopez-Morales, S.; Vivaldo-Lima, E.; Saldivar-Guerra, R.; Vera-Graziano, R.; Alexandrova, L., 2004. Effect of Regime of Addition of Initiator on TEMPO-Mediated Polymerization of Styrene. *Polymer Bulletin*, 52: 339-347.
- Dowding, P.; Vincent, B., 2000. Suspension polymerisation to form polymer beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 161: 259–269.
- Farmer, S.; Patten, T., 2002. (Thiocarbonyl- $\alpha$ -thio)carboxylic acid derivatives as transfer agents in reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 40: 555-563.
- Fuji, Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., 2002. Iron-Catalyzed Suspension Living Radical Polymerizations of Acrylates and Styrene in Water. *Macromolecules*, 35: 2949-2954.
- Fukuda, T.; Ide, N., 1999. Nitroxide-Controlled Free-Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl Monomers. 2. Gelation. *Macromolecules*, 32: 95-99.
- Fukuda, T.; Goto, A., 2004. Kinetics of living radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, 29: 329-385.



- Georges, M.; Veregin, R.; Kazmaier, H.; Hamer, G., 1993. Narrow Molecular Weight Resins by Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules*, 26: 2987.
- Hawker, C.; Bosman, A.; Harth, E., 2001. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chem. Rev.*, 101: 3661-3688.
- Hong, J.; Hong, C.; Shim, S., 2007. Synthesis of polystyrene microspheres by dispersion polymerization using poly(vinyl alcohol) as a steric stabilizer in aqueous alcohol media. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 302: 225–233.
- Honglan, T.; Fanghong, G.; Chunlin, L.; Qiang, R.; Yang, Y.; Bibiao, J.; Chao, L.; Jianhai, C., 2007. Studies on the preparation of branched polymers from styrene and divinylbenzene. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(6): 3323-3327.
- Jahanzad, F.; Sajjadi, S.; Brooks, B., 2004. On the evolution of particle size average and size distribution in suspension polymerisation process. *Macromol. Symp.*, 206: 255-262.
- Jahanzad, F.; Sajjadi, S.; Brooks, B., 2005. Characteristic intervals in suspension polymerisation reactors: An experimental and modelling study. *Chemical Engineering Science*, 60: 5574 – 5589.
- Jaramillo-Soto, G.; García-Morán, P.; Enríquez-Medrano, F.; Maldonado-Textle, H.; Albores-Velasco, M.; Guerrero-Santos, R.; Vivaldo-Lima, E., 2009. Effect of stabilizer concentration and controller structure and composition on polymerization rate and molecular weight development in RAFT polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide. *Polymer*, 50: 5024–5030.
- Jaramillo-Soto, G.; García-Morán, P.; Vivaldo-Lima, E., 2010. Effect of Stabilizer Concentration, Pressure and Temperature on Polymerization Rate and Molecular Weight Development in RAFT Polymerization of MMA in scCO<sub>2</sub>. *Macromol. Symp.*, 289: 149–154.

- Jégat, C.; Bois, A.; Camps, M., 2001. Influence of Continuous Phase Viscosity on Maximum diameters of poly(styrene-divinylbenzene) beads prepared by suspension polymerization. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 39: 201-210.
- Jenkins, A.; Kratochvíl, P.; Stepto, R.; Suter, U., 1996. Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations). *Pure Appl. Chem.*, 68: 2287.
- Jin, J.; Lee, J.; Ha, M.; Lee, K.; Choe, S., 2007. Highly crosslinked poly(glycidyl methacrylate-co-divinyl benzene) particles by precipitation polymerization. *Polymer*, 48: 3107-3115.
- Jousset, S.; Qiu, J.; Matyjaszewski, K., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Water-Borne System. *Macromolecules*, 34: 6641-6648.
- Kaminski, M.; Cunningham, M.; Lima, E.; Pinto, J., 2005. Producing Bimodal Molecular Weight Distribution Polymer Resins Using Living and Conventional Free-Radical Polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44: 2568-2578.
- Kangwansupamonkon, W.; Damronglerd, S.; Kiatkamjornwong, S., 2002. Effects of the Crosslinking Agent and Diluents on Bead Properties of Styrene–Divinylbenzene Copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 85: 654–669.
- Kiatkamjornwong, S.; Chientachakul, P.; Prasassarakich, P.; Damronglerd, S., 2001. Kinetic Studies on Styrene–Divinylbenzene Copolymerization by Suspension Technique. *J. Appl. Polym. Sci.*, 82: 1521-1541.
- Limer, A.; Heming, A.; Shirley, I.; Haddleton, D., 2005. Living radical polymerisation in heterogeneous conditions—suspension polymerization. *European Polymer Journal*, 41: 805–816.
- Matyjaszewski, K.; Davis, P., 2000. Handbook of Radical Polymerization.
- Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D., 1982. Selectivity of the reaction of free radicals with styrene. *Macromolecules*, 15 (3): 909–914.

- Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Krstina, J.; Mayadunne, R.T.A.; Postma, A.; Rizzardo, E. and Thang, S. H., 2000. Living free radical polymerization with reversible addition - fragmentation chain transfer (the life of RAFT). *Polymer International*, 49(9): 993.
- Moad, G.; Chiefari, J.; Mayadunne, R.T.A.; Moad, C. L.; Postma, A.; Rizzardo, E. and Thang, S. H., 2002. Initiating free radical polymerization. *Macromolecular Symposia*, 182(3): 65.
- Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S., 2005. Living Radical Polymerization by the RAFT Process. *Aust. J. Chem.*, 58: 379-410
- Nishikawa, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., 1999. Living Radical Polymerization in Water and Alcohols: Suspension Polymerization of Methyl Methacrylate with  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  Complex. *Macromolecules*, 32: 2204-2209.
- Nguyen, U.; Farrugia, B.; Davis, T.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M., 2007. Core-Shell Microspheres with Surface Grafted Poly(vinylalcohol) as Drug Carriers for the Treatment of Hepatocellular Carcinoma. *J Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 45: 3256–3272.
- Norisuye, T.; Morinaga, T.; Tran-Cong-Miyata, Q.; Goto, A.; Shibayama, M., 2005. Comparison of the gelation dynamics for polystyrenes prepared by conventional and living radical polymerizations: a time-resolved dynamic light scattering study. *Polymer*, 46: 1982–1994.
- Prescott, S.; Ballard, M.; Rizzardo, E.; Gilbert, R., 2006. Rate optimization in Controlled radical emulsion polymerization using RAFT. *Macromol. Theory Simul.*, 15: 70-86.
- Qiu, J.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K., 2001. Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems. *Prog. Polym. Sci.*, 26: 2083-2134.
- Rivera, M.; Rodriguez-Hernández, A.; Hernández, N.; Castillo, P.; Saldivar, E.; Rios, L., 2005. Controlled/Living Free Radical Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate in Bulk and Emulsion with Industrial Monomers.

- Influence of Monomer Addition on Polymer Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44: 2792-2801.
- Saito, R.; Ni, X.; Ichimura, A.; Ishizu, K., 1998. Synthesis of Core–Shell Type Microsphere with Reactive Seed Microspheres. *J. Appl. Polym. Sci.*, 69: 211–216.
- Schmidt-Naake, G.; Drache, M.; Taube, C., 1999. TEMPO-controlled free radical suspension polymerization. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 265: 62–68.
- Smulders, W.; Gilbert, R.; Monteiro, M., 2003. A Kinetic Investigation of Seeded Emulsion Polymerization of Styrene Using Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents with a Low Transfer Constant. *Macromolecules*, 36: 4309.
- Solomon, D.; Rizzardo, E.; Cacioli, P., 1985. Free radical polymerization and the produced polymers. *Eur. Pat. Appl.*, EP 135280.
- Taube, C.; Schmidt-Naake, G., 2000. TEMPO-controlled radical suspension polymerization of poly(styrene)-block-poly(styrene-co-acrylonitrile) and poly(styrene)-block-poly(styrene-co-butylmethacrylate). *Macromol. Mater. Eng.*, 279: 26–33.
- Tuinman, E.; McManus, N.; Roa-Luna, M.; Vivaldo-Lima, E.; Lona, L.; Pendilidis, A., 2006. Controlled Free-Radical Copolymerization Kinetics of Styrene and Divinylbenzene by Bimolecular NMRP using TEMPO and Dibenzoyl Peroxide. *J. Macromolecular Sci. Part. A: Pure and Applied Chemistry*, 43: 995-1011.
- Uzulina, I.; Kanagasabapathy, S.; Claverie, J., 2000. Reversible addition fragmentation transfer (RAFT) polymerization in Emulsion. *Macromol. Symp.*, 150: 33-38.
- Uzulina, I.; Gaillard, N.; Guyot, A.; Claverie, J., 2003. Controlled radical polymerization of styrene in miniemulsion polymerization using reversible addition fragmentation chain transfer. *C. R. Chimie*, 6: 1375-1384.

- Villalobos, M., 1989. Suspension polymerization of styrene through bifunctional initiators. Master Thesis, McMaster University.
- Vivaldo-Lima, E.; Wood, P.; Hamielec, A.; Penlidis, A., 1997. An Updated Review on Suspension Polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 939-965.
- Vivaldo-Lima, E.; Wood, P.; Hamielec, A.; Penlidis, A., 1998. Kinetic Model-Based Experimental Design of the Polymerization Conditions in Suspension Copolymerization of Styrene/Divinylbenzene. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 36: 2081-2094.
- Vivaldo-Lima, E.; Penlidis, A.; Wood, P.; Hamielec, A., 2006. Determination of the Relative Importance of Process Factors on Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Using a Bayesian Experimental Design Technique. *J. Appl. Polym. Sci.*, 102: 5577-5586.
- Wang, J.; Matyjaszewski, K., 1995. Controlled/Living Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process. *Macromolecules*, 28(23):7901.
- Wannemacher, T.; Braun, D.; Pfaendner, R., 2003. Novel Copolymers via Nitroxide Mediated Controlled Free Radical Polymerization of Vinyl Chloride. *Macromol. Symp.*, 202: 11-23.
- Zerfa, M.; Brooks, B., 1996. Vinyl chloride dispersion with relation to suspension polymerisation. *Chemical Engineering Science*, 51(14): 3591-3611.
- Zetterlund, B.; Alam, N.; Minami, H.; Okubo, M., 2005. Nitroxide-Mediated Controlled/Living Free Radical Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene in Aqueous Miniemulsion. *Macromol. Rapid Commun.*, 26: 995-960.
- Zetterlund, P.; Kagawa, Y.; Okubo, M., 2008. Controlled/Living Radical Polymerization in Dispersed Systems. *Chem. Rev.*, 108: 3747-3794

Zheng, G.; Pan, C., 2005. Preparation of star polymers based on polystyrene or poly(styrene-*b*-*N*-isopropyl acrylamide) and divinylbenzene via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *Polymer*, 46: 2802-2810.

## **Apéndice A**

### **Reporte de Seguridad**

Dentro de los reactivos utilizados se encuentran algunos clasificados como tóxicos, inflamables, irritantes y en ciertas condiciones explosivos. Por lo cual es necesario tomar medidas preventivas para evitar cualquier accidente en el laboratorio.

En el caso de los reactivos irritantes y tóxicos es necesario trabajar en la campana extractora. Además para la manipulación de los reactivos utilizados es necesario equipo de seguridad personal como bata de laboratorio, guantes y lentes de protección.

A continuación se detalla la información de seguridad de cada reactivo utilizado en este trabajo:

- **Estireno**

*Fuego/Explosión:*

Punto de inflamación: 31.1°C.

Inflamable en presencia de calor y chispas.

Productos de descomposición: gases tóxicos como CO y CO<sub>2</sub>.

*Toxicidad:*

Oral-rata LD50: 2650 mg/Kg.

Vapor-rata LC50: 12000 ppm por 4 h.

TWA: 50

STEL: 100 ppm

*Riesgos potenciales por la manipulación:*

Irritante. Muy peligroso en caso de contacto con los ojos, ingestión e inhalación.

- **Divinilbenceno**

*Fuego/Explosión:*

Punto de inflamación: 61.6 °C.

Inflamable en presencia de calor y chispas.

Productos de descomposición: gases tóxicos como CO y CO<sub>2</sub>.

*Toxicidad:*

Oral-rata LD50: no disponible en MSDS.

Vapor-rata LC50: no disponible en MSDS.

TWA: 10

STEL: no disponible en MSDS.

*Riesgos potenciales por la manipulación:*

Irritante. Peligrosos en caso de contacto con la piel, con los ojos o inhalado.

Poco peligroso en caso de ingestión.

- **Peróxido de benzoílo**

*Fuego/Explosión:*

Temperatura de descomposición: 60°C.

Inflamable en presencia materiales de combustión.

Productos de descomposición: gases tóxicos como CO y CO<sub>2</sub>.

*Toxicidad:*

Oral-rata LD50: 7710 mg/Kg.

Vapor-rata LC50: no disponible en MSDS.

TWA: 5

STEL: no disponible en MSDS.



*Riesgos potenciales por la manipulación:*

Irritante. Extremadamente peligroso en caso de ingestión, muy peligroso en caso de contacto con la piel, ojos e inhalación. La exposición prolongada puede causar quemaduras y úlceras.

- **Ácido S-(tiobenzoil)tioglicólico**

*Fuego/Explosión:*

Inflamable en presencia chispas y fuego.

Productos de descomposición: óxidos de carbono y óxidos de azufre.

*Toxicidad:*

Oral-rata LD50: no disponible en MSDS.

Vapor-rata LC50: no disponible en MSDS.

TWA: no disponible en MSDS.

STEL: no disponible en MSDS.

*Riesgos potenciales por la manipulación:*

Irritante. Peligroso en caso de contacto con la piel, ojos, ingestión o inhalación.

- **2-Hidroxietil celulosa**

*Fuego/Explosión:*

Poco inflamable en presencia chispas y fuego.

Productos de descomposición: no disponible en MSDS.

*Toxicidad:*

Oral-rata LD50: no disponible en MSDS.

Vapor-rata LC50: no disponible en MSDS.

TWA: no disponible en MSDS.

STEL: no disponible en MSDS.

*Riesgos potenciales por la manipulación:*

Irritante. Peligroso en caso de contacto con la piel, ojos, ingestión o inhalación.

- **Tetrahidrofurano**

*Fuego/Explosión:*

Punto de inflamación: -14.5 °C.

Altamente inflamable en presencia de calor y chispas.

Productos de descomposición: gases tóxicos como CO y CO<sub>2</sub>.

*Toxicidad:*

Oral-rata LD50: 1650 mg/Kg.

Vapor-rata LC50: 21000 mg/m<sup>3</sup> por 3 h.

TWA: 200

STEL: 250 ppm

*Riesgos potenciales por la manipulación:*

Irritante. Peligroso en caso de contacto con la piel y ojos. Poco peligroso en caso de ingestión o inhalación.

## Primeros Auxilios

- *En caso de contacto con los ojos*

Checar y remover los lentes de contacto si fuera el caso. En caso de contacto inmediatamente lavar los ojos con bastante agua fría por lo menos por 15 minutos. Buscar atención médica.

- *En caso de contacto con la piel*

En caso de contacto, lavar inmediatamente la piel con bastante agua fría. Cubrir la parte irritada con un emoliente. Remover las prendas contaminadas. Buscar atención médica.

- *En caso de inhalación*

Permitir a la víctima descansar en un área ventilada. Buscar atención médica.

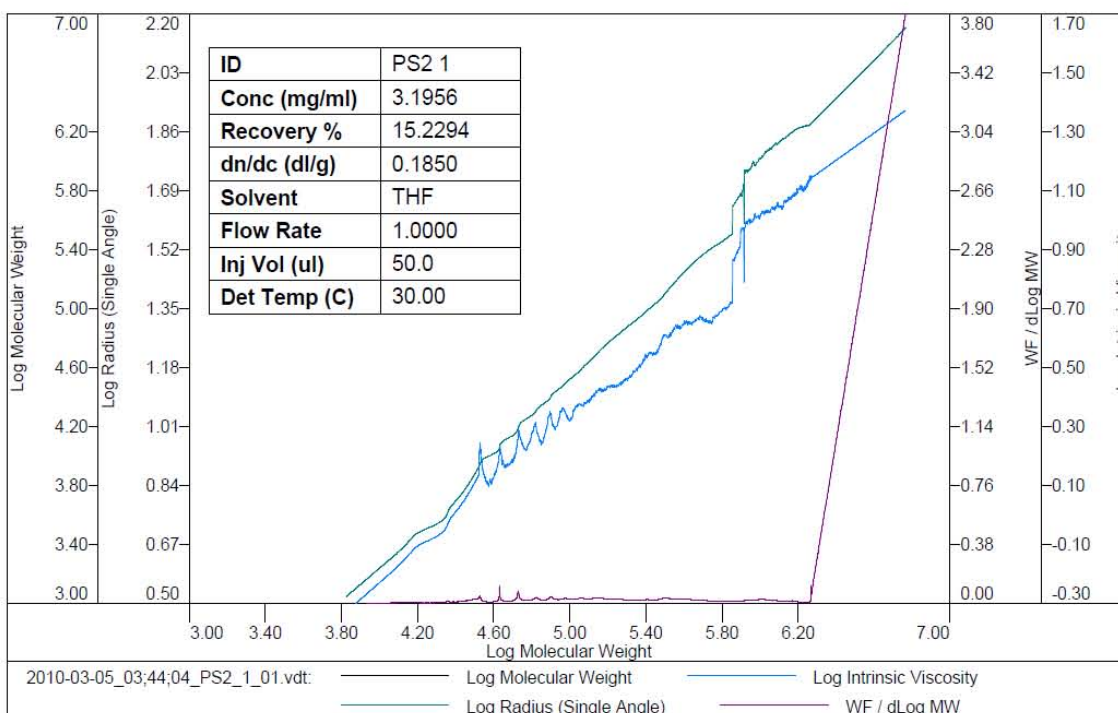
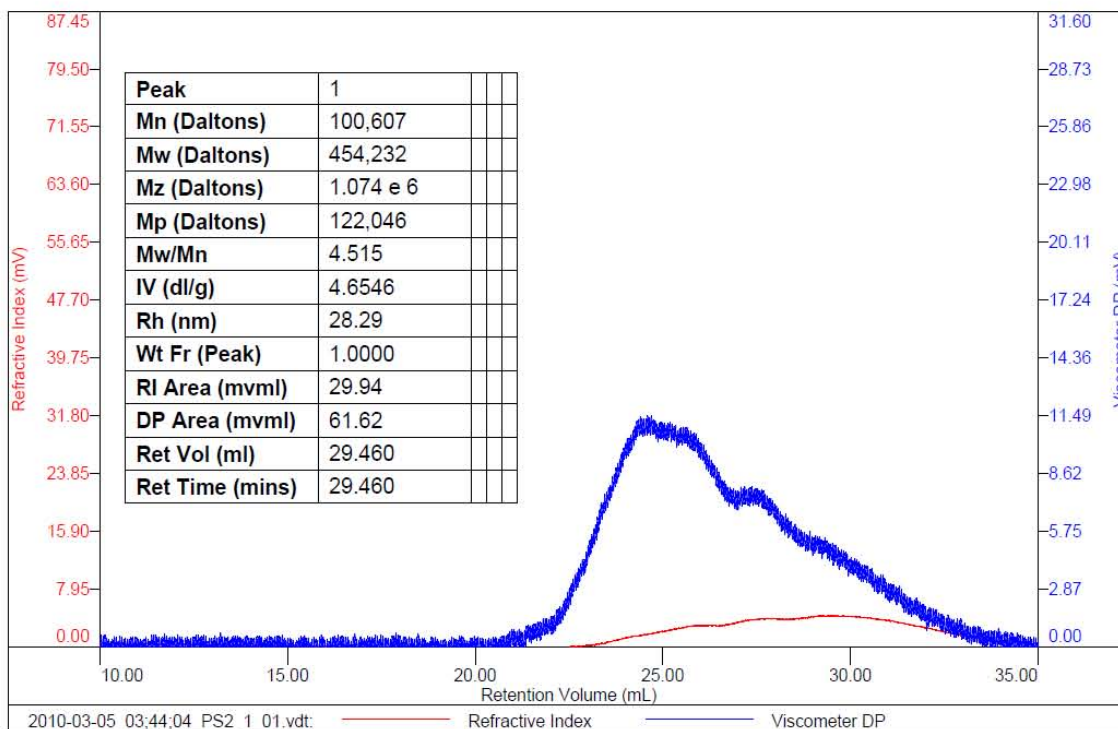
- *En caso de ingestión*

No inducir el vómito a menos que sea dirigido por personal médico. Nunca dar a una persona nada por la boca a una persona inconsciente. Si se ha tragado grandes cantidades del material llamar inmediatamente a un médico.

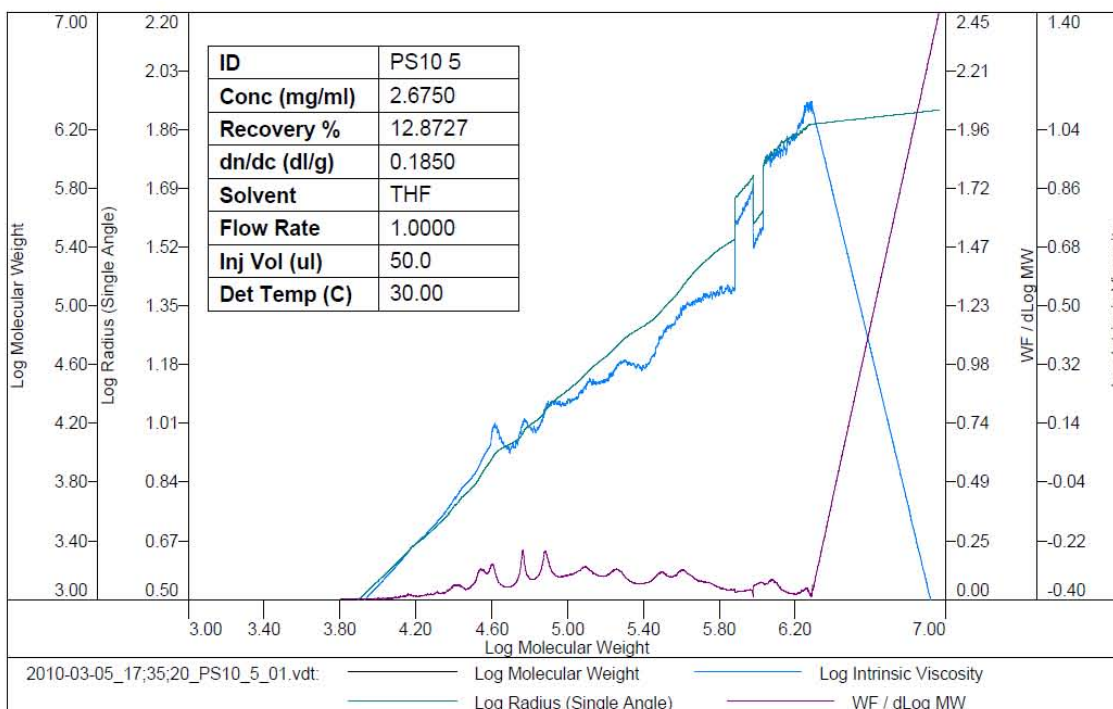
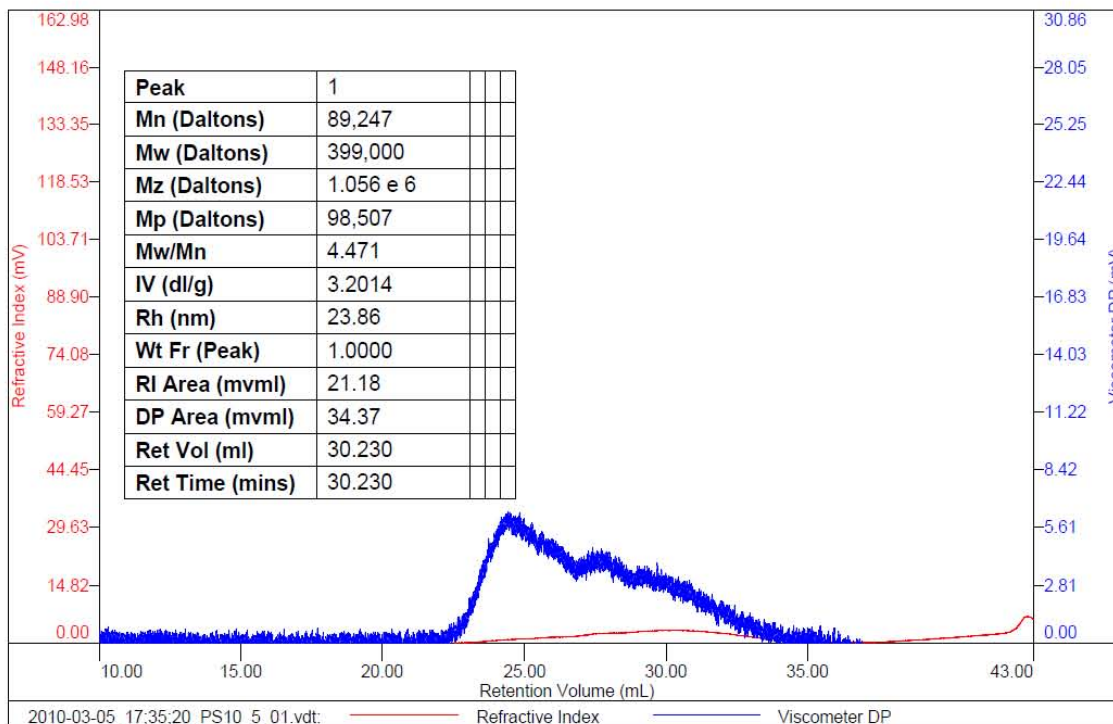
# Apéndice B

## Reporte de Datos de GPC

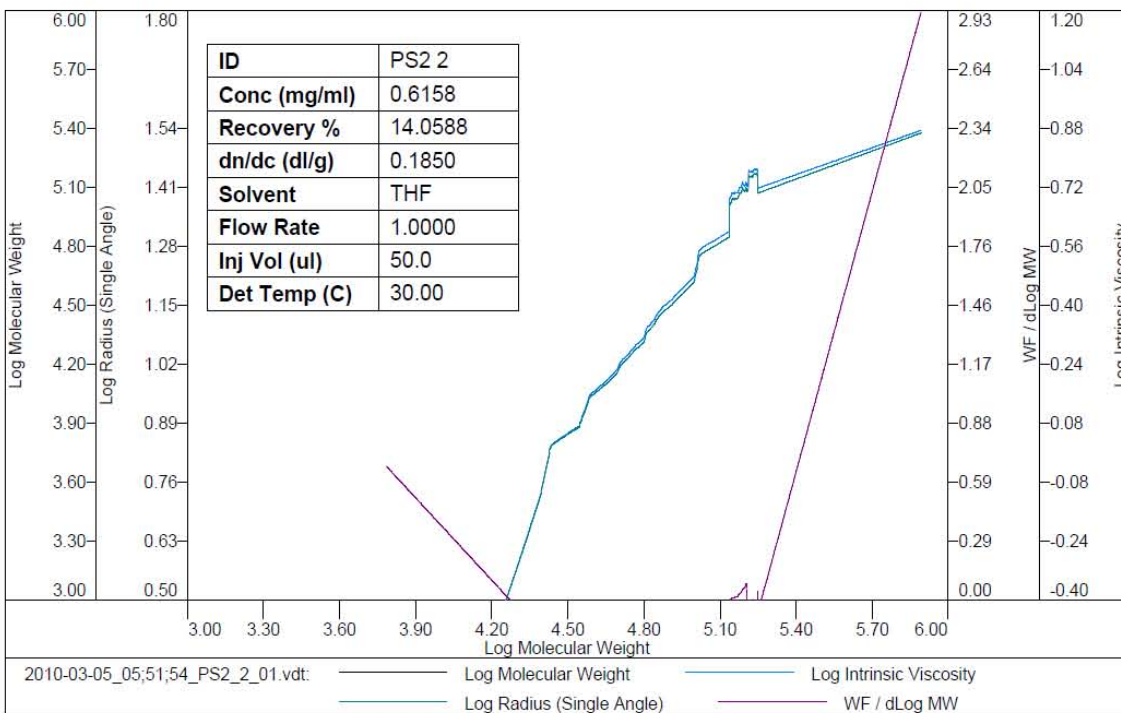
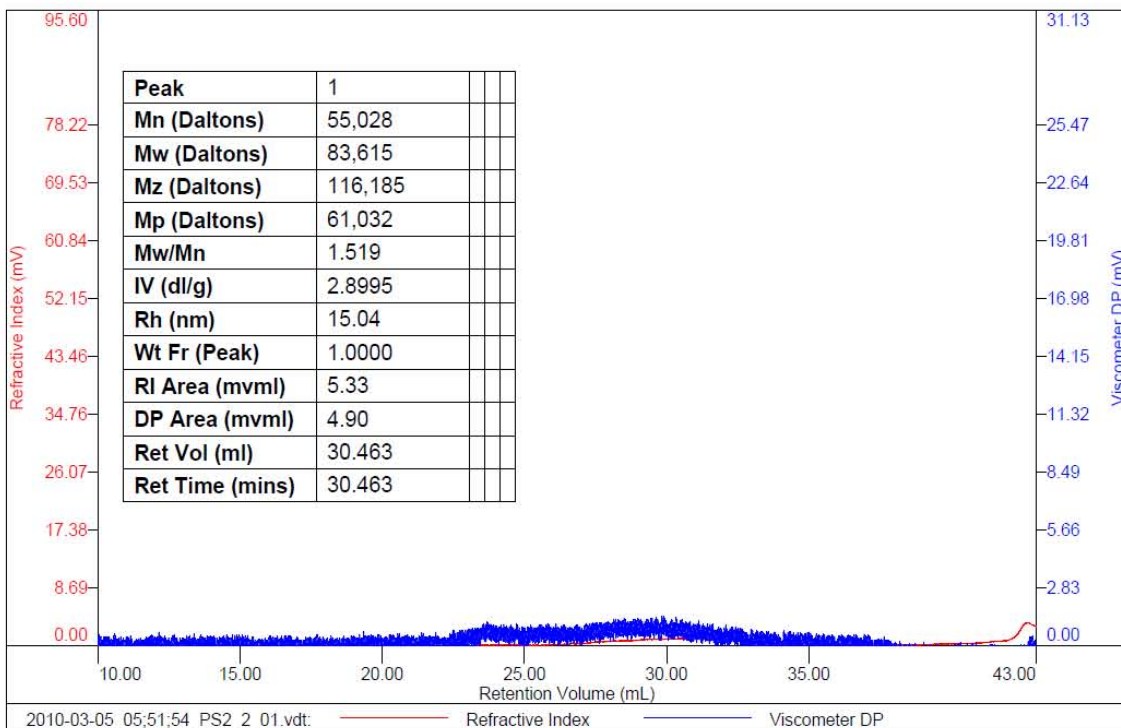
P.S.1 al 23.1% de conversión



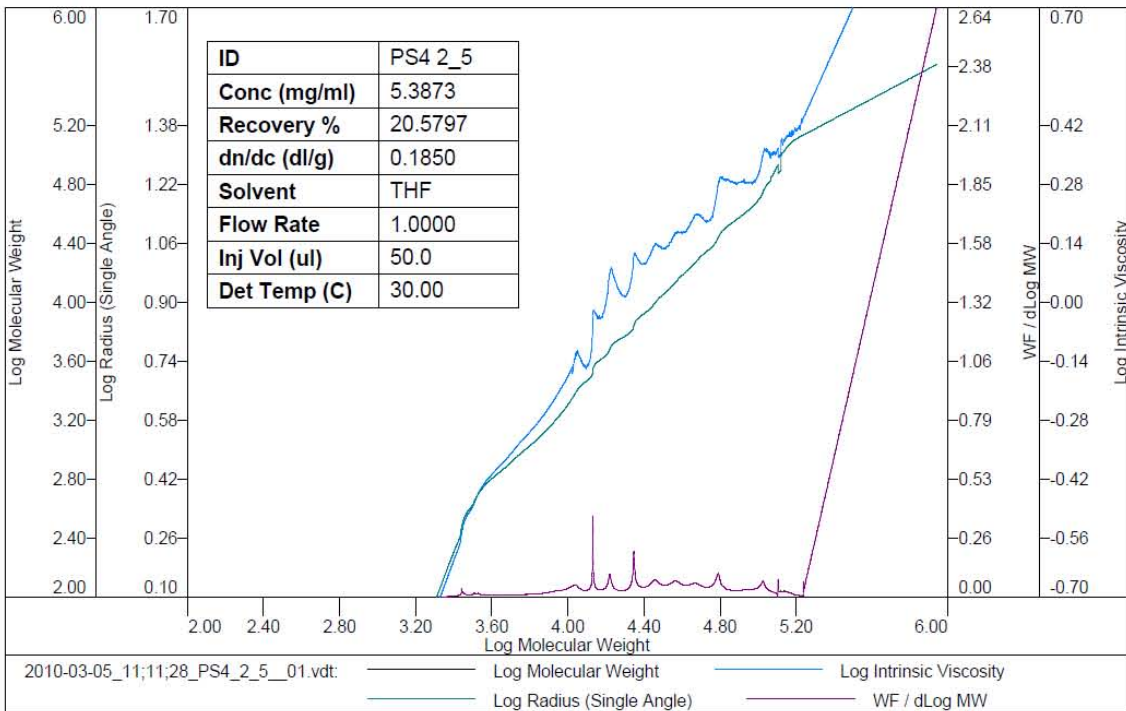
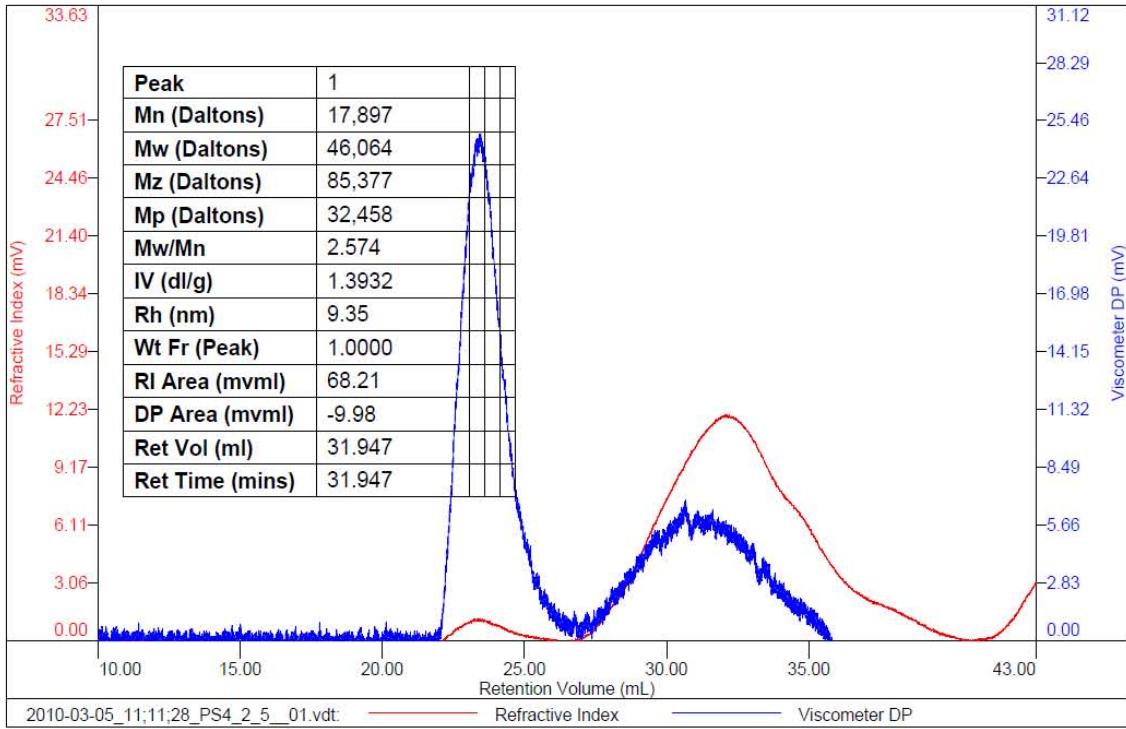
### P.S.1 al 31.5% de conversión



P.S.1 al 45.3% de conversión

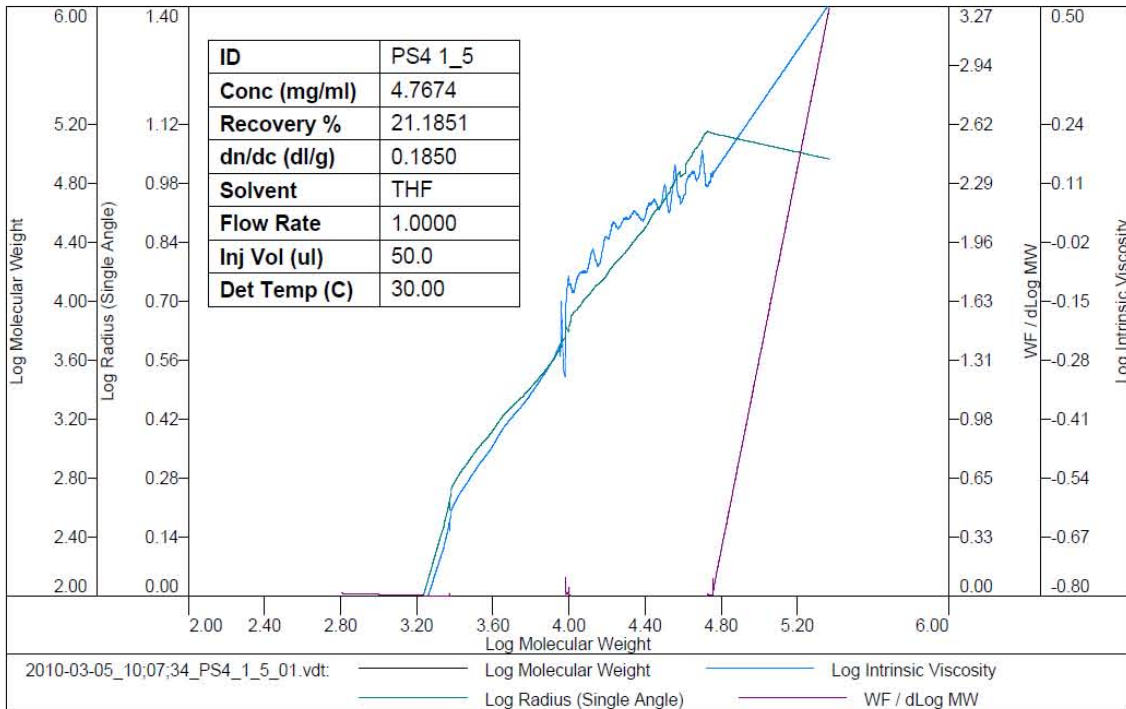
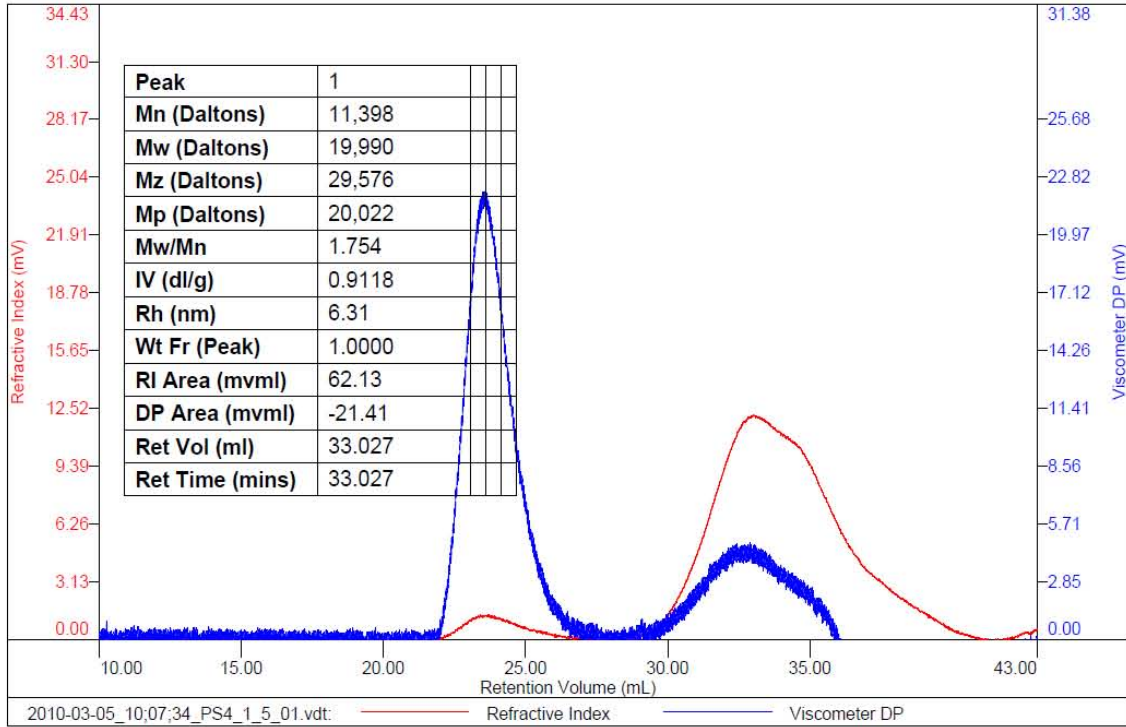


P.S.2 al 45.5% de conversión



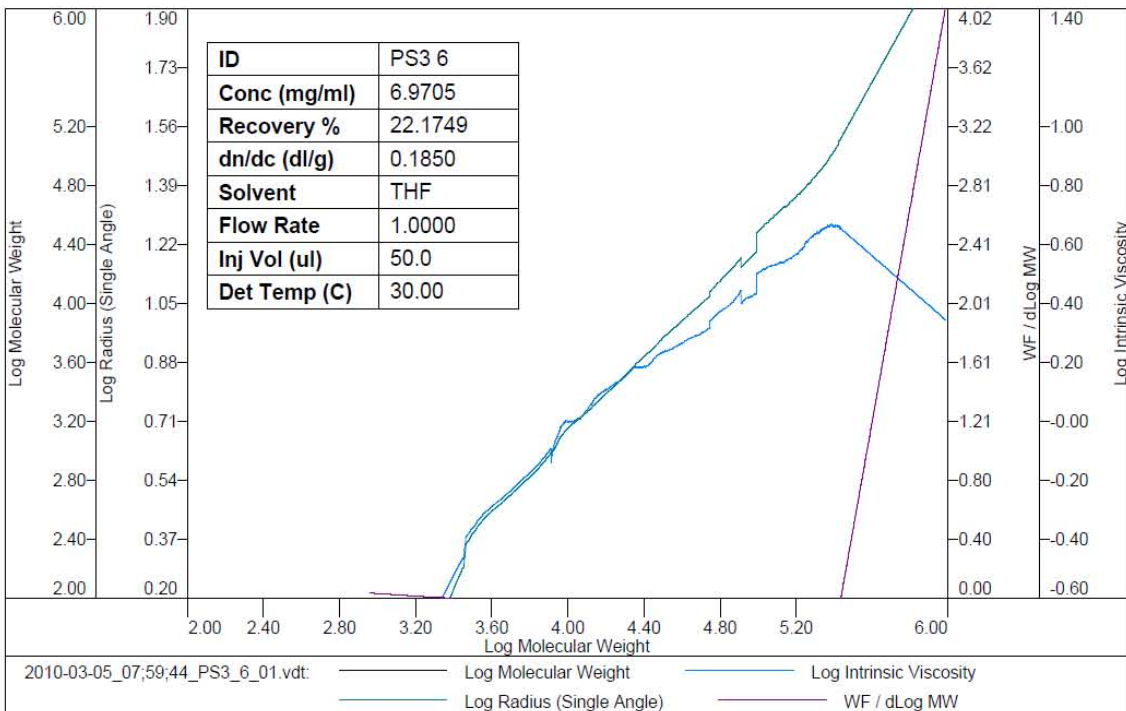
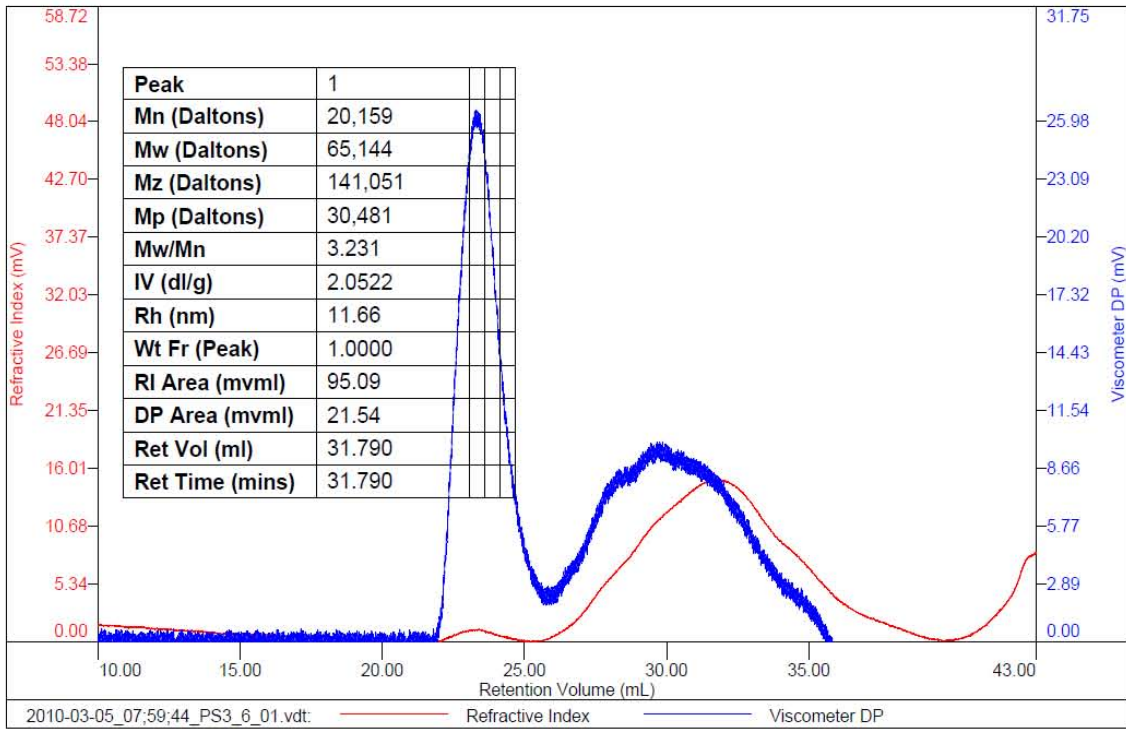


P.S.3 al 23.9% de conversión

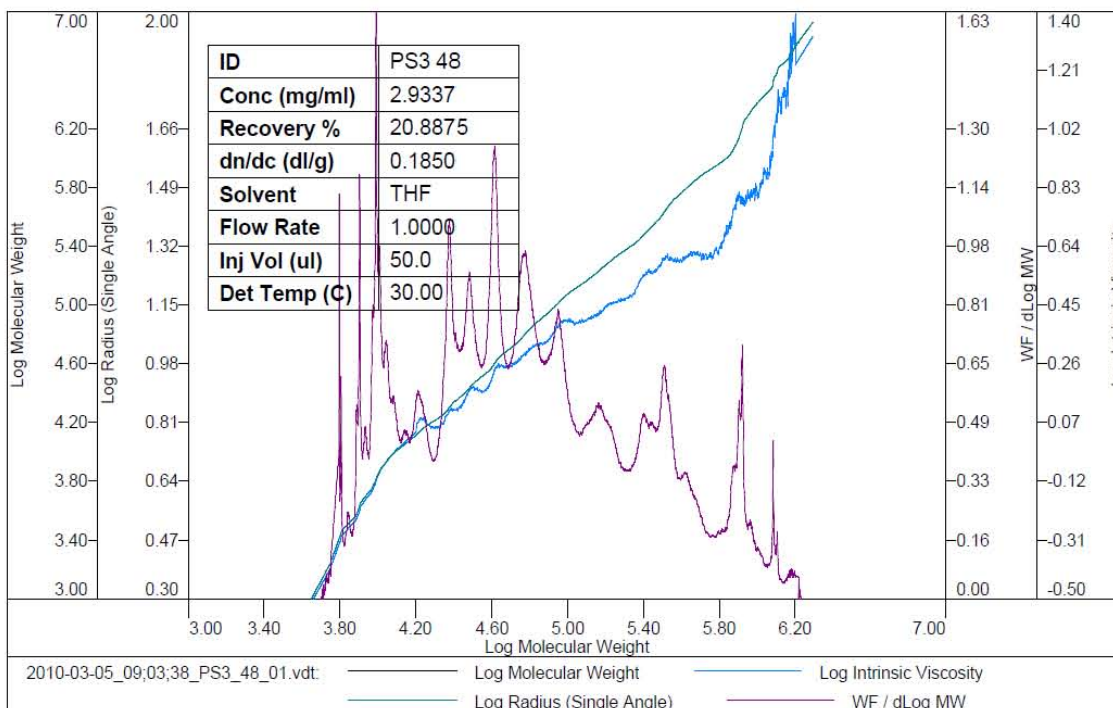
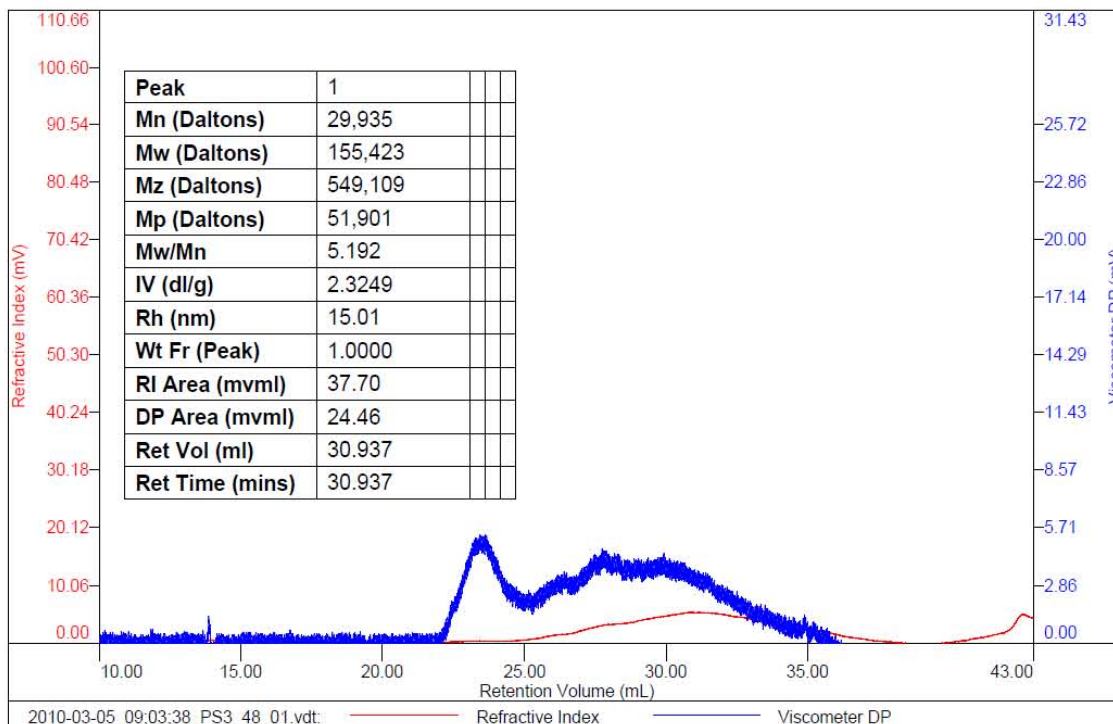




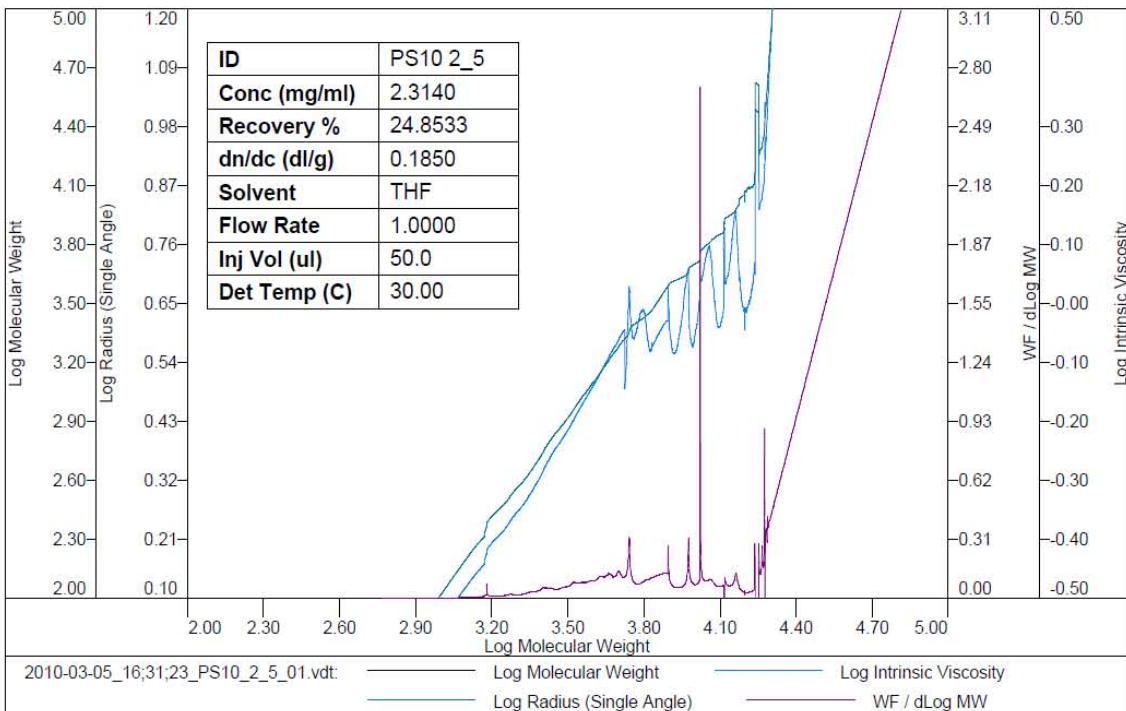
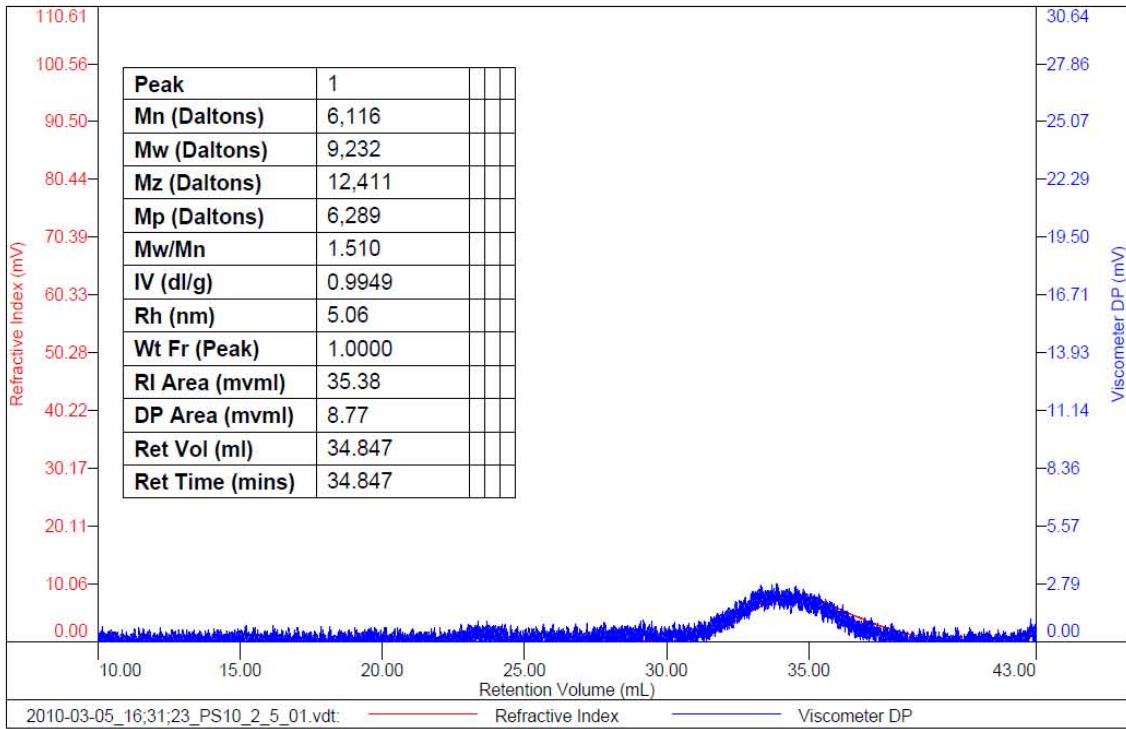
P.S.3 al 45% de conversión



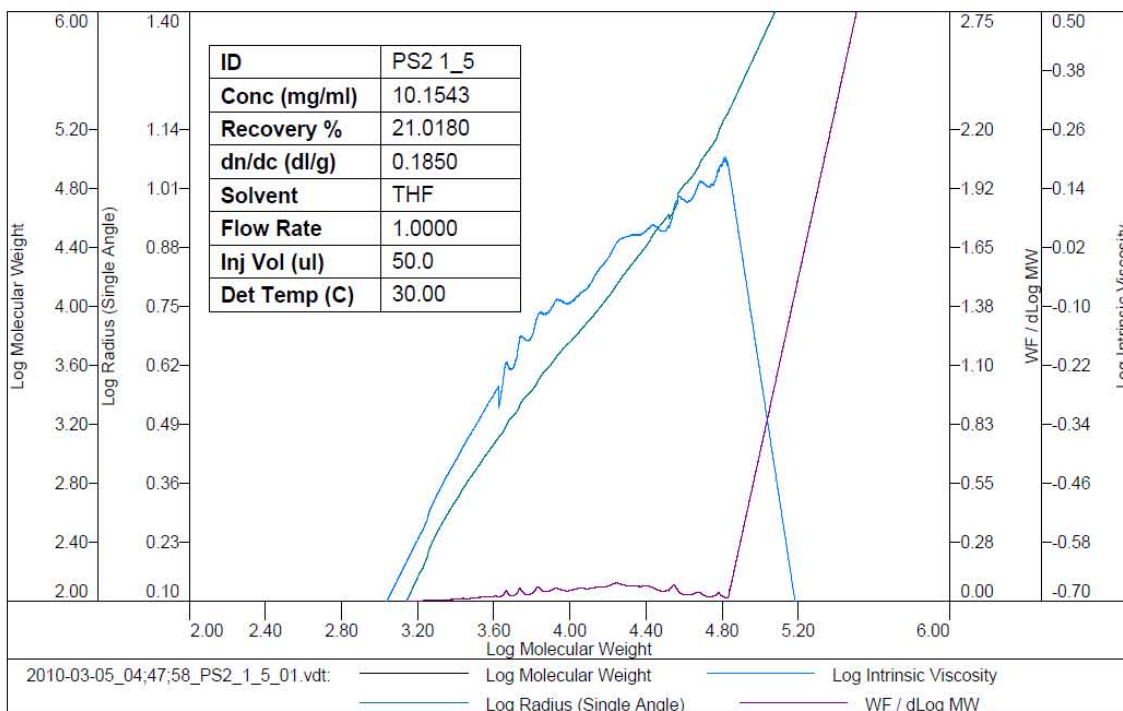
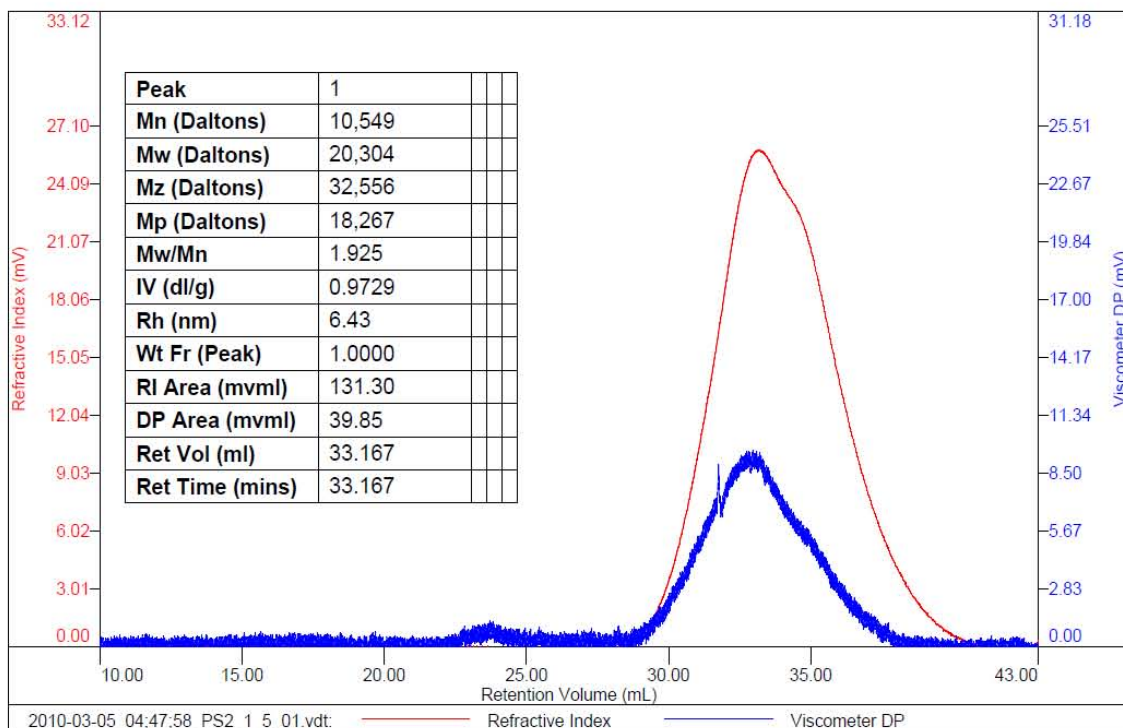
P.S.3 al 69.6% de conversión



P.S.4 al 21.3% de conversión

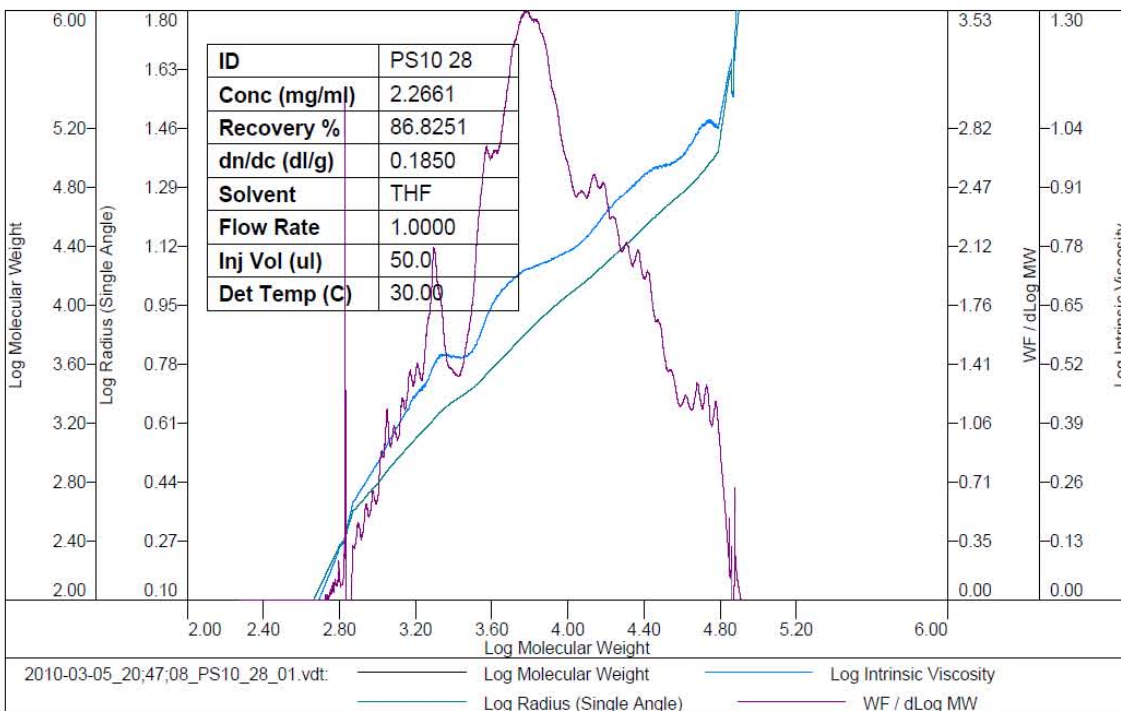
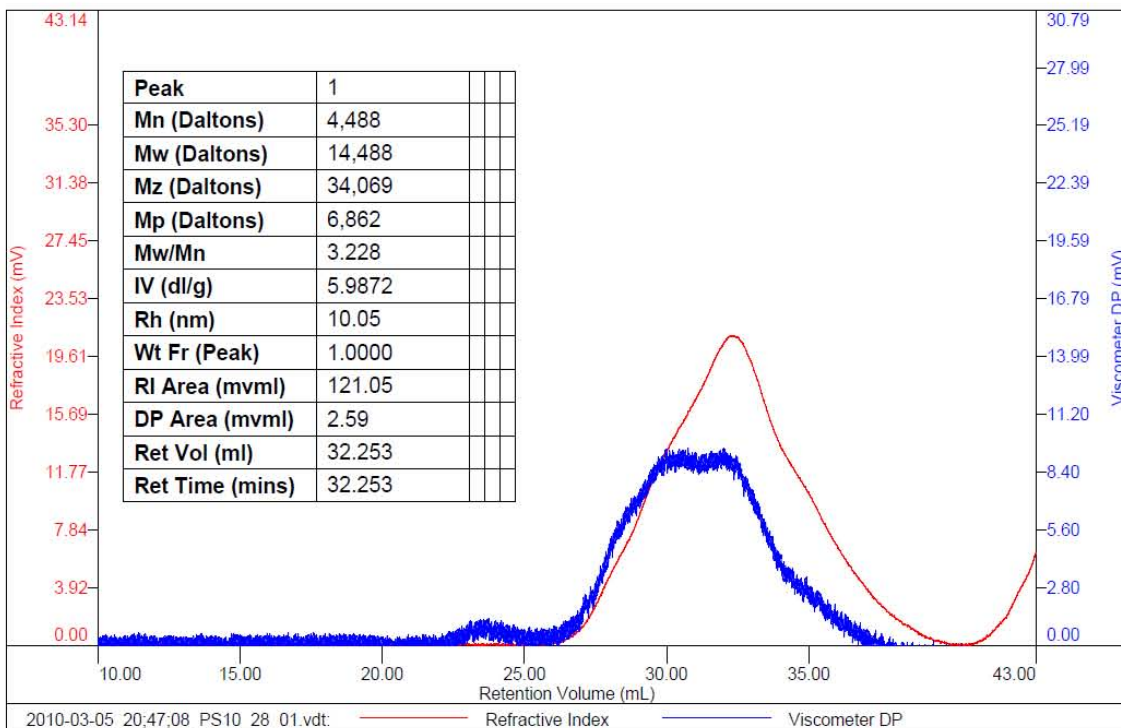


P.S.4 al 30.5% de conversión

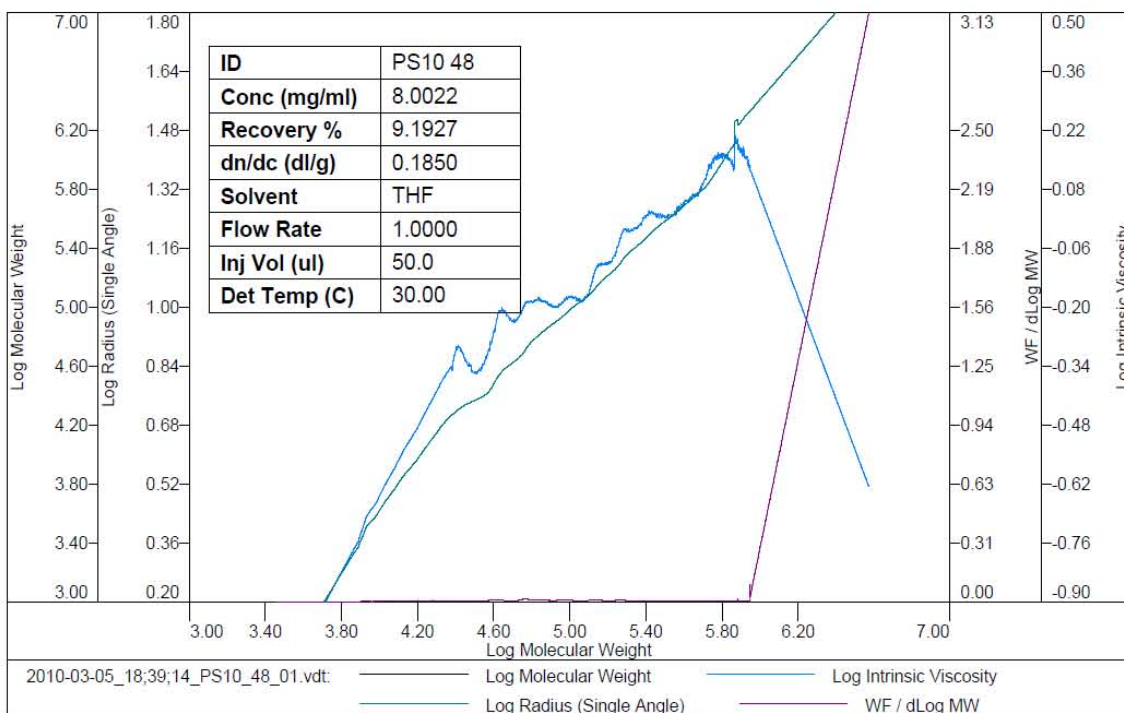
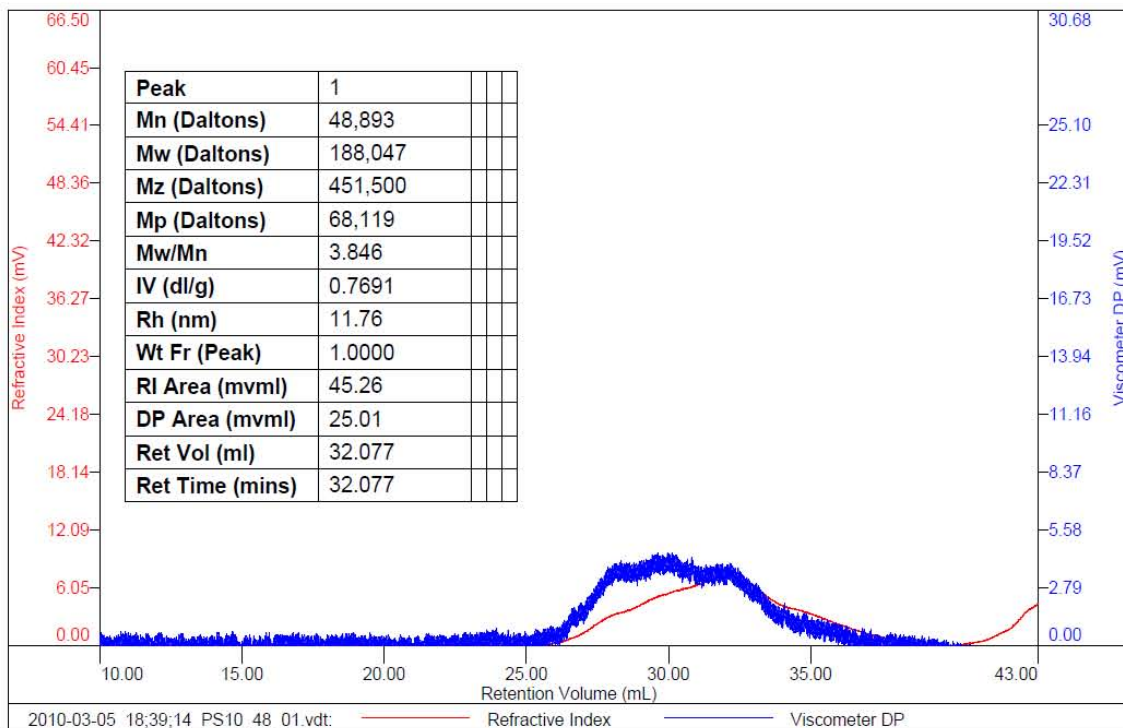




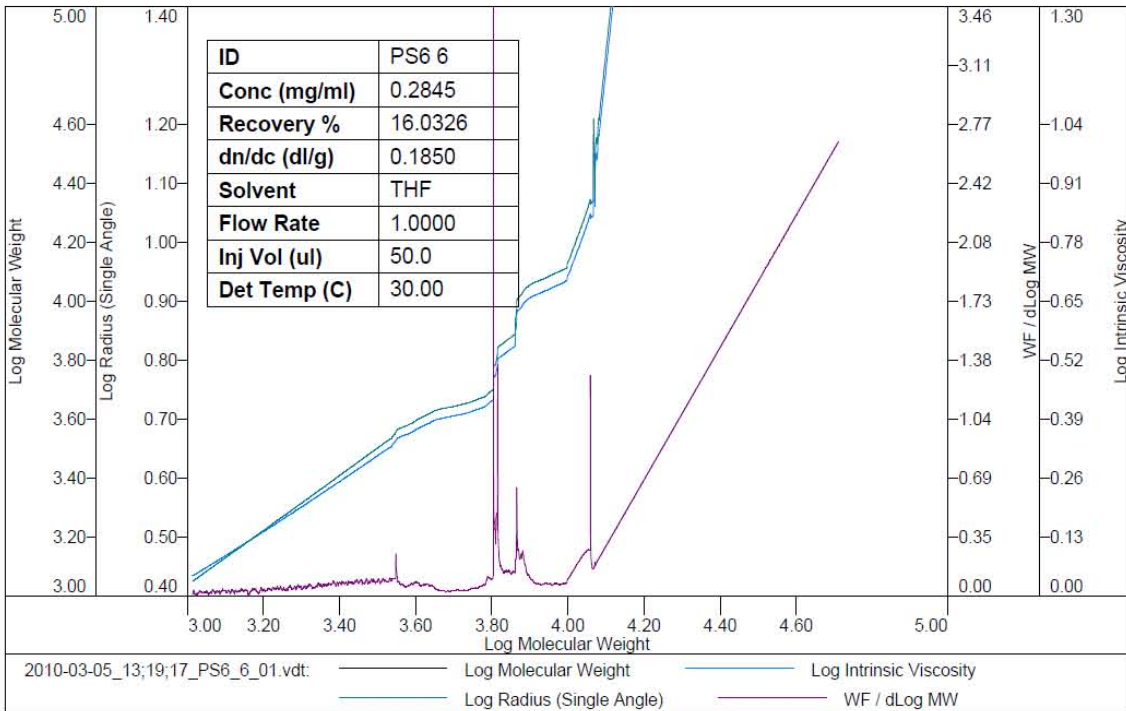
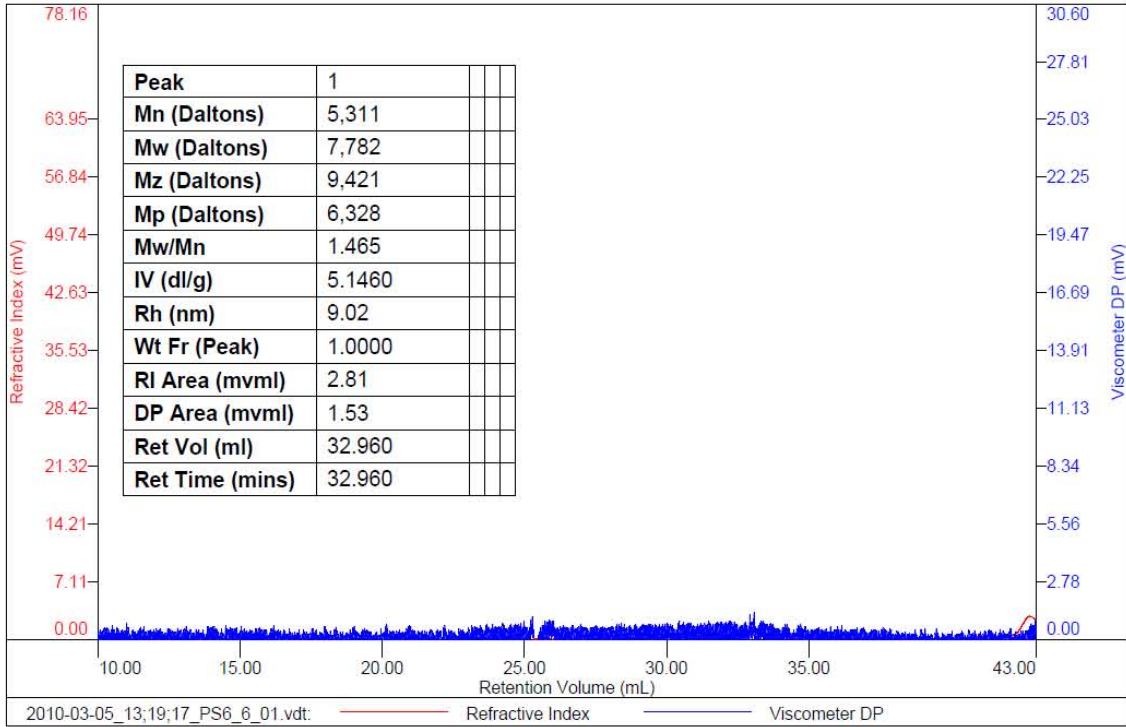
P.S.4 al 46.6% de conversión



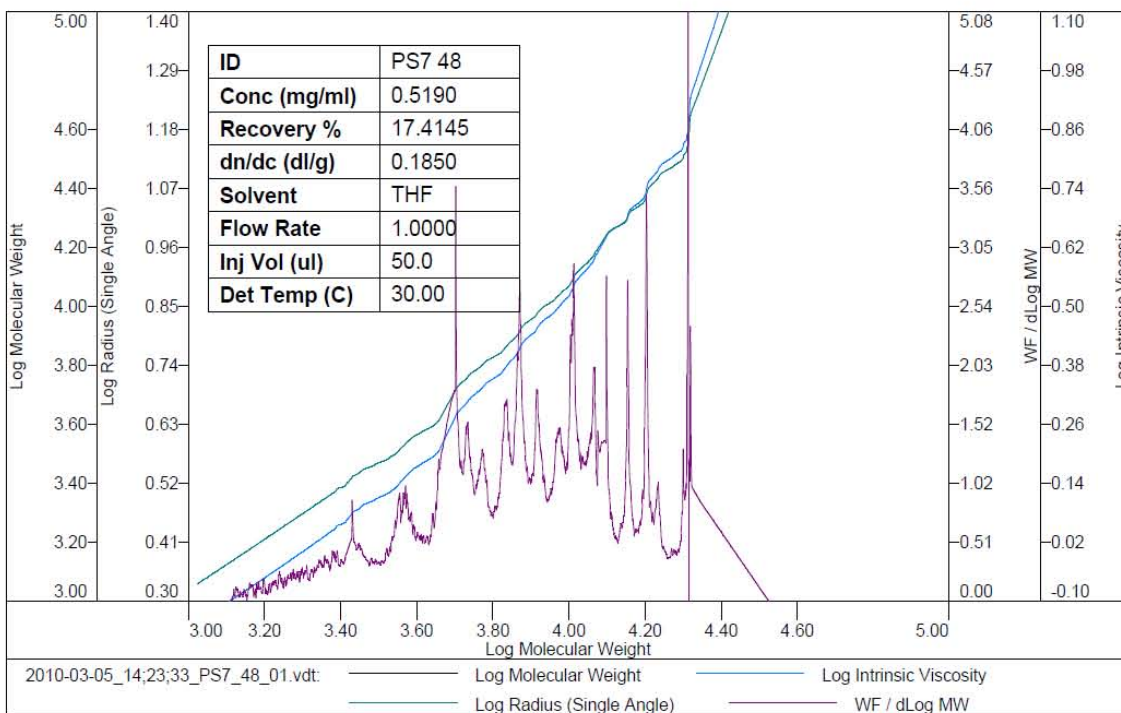
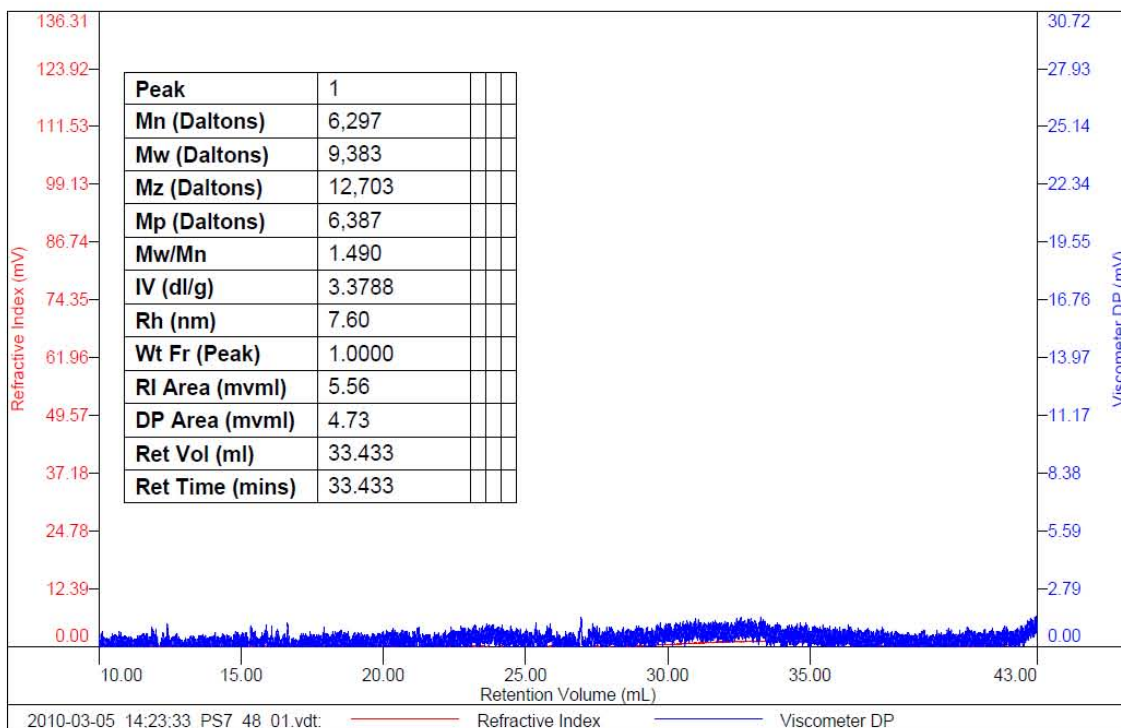
### P.S.4 al 54.9% de conversión



P.S.5 al 98.5% de conversión

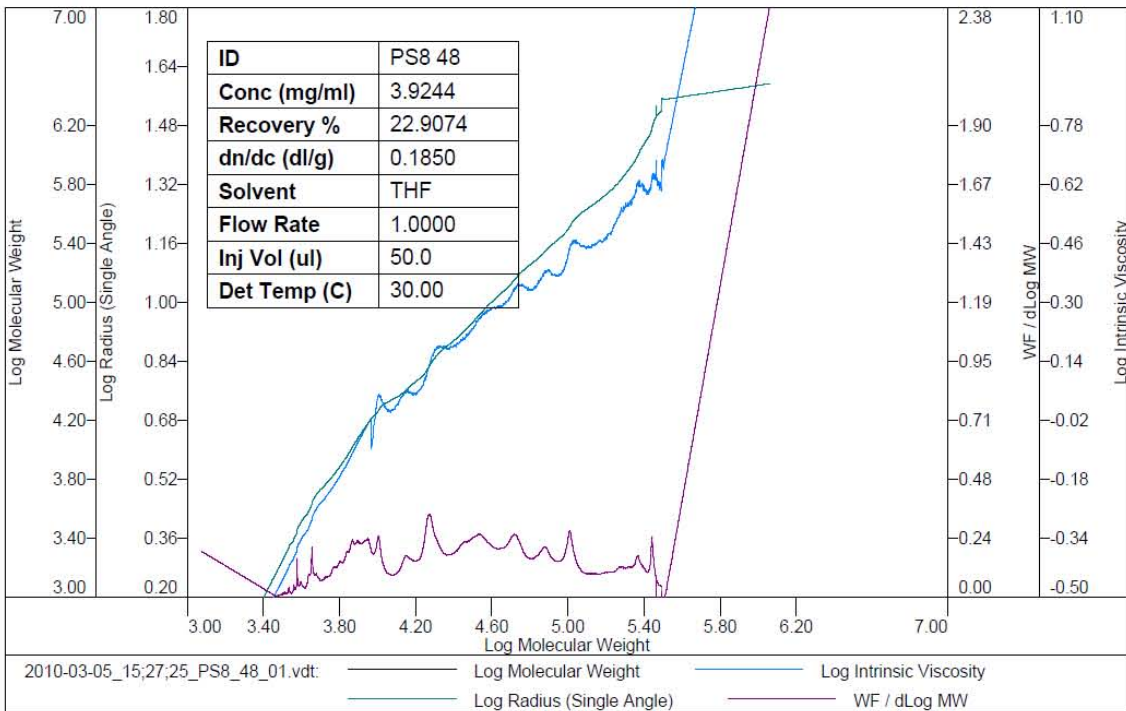
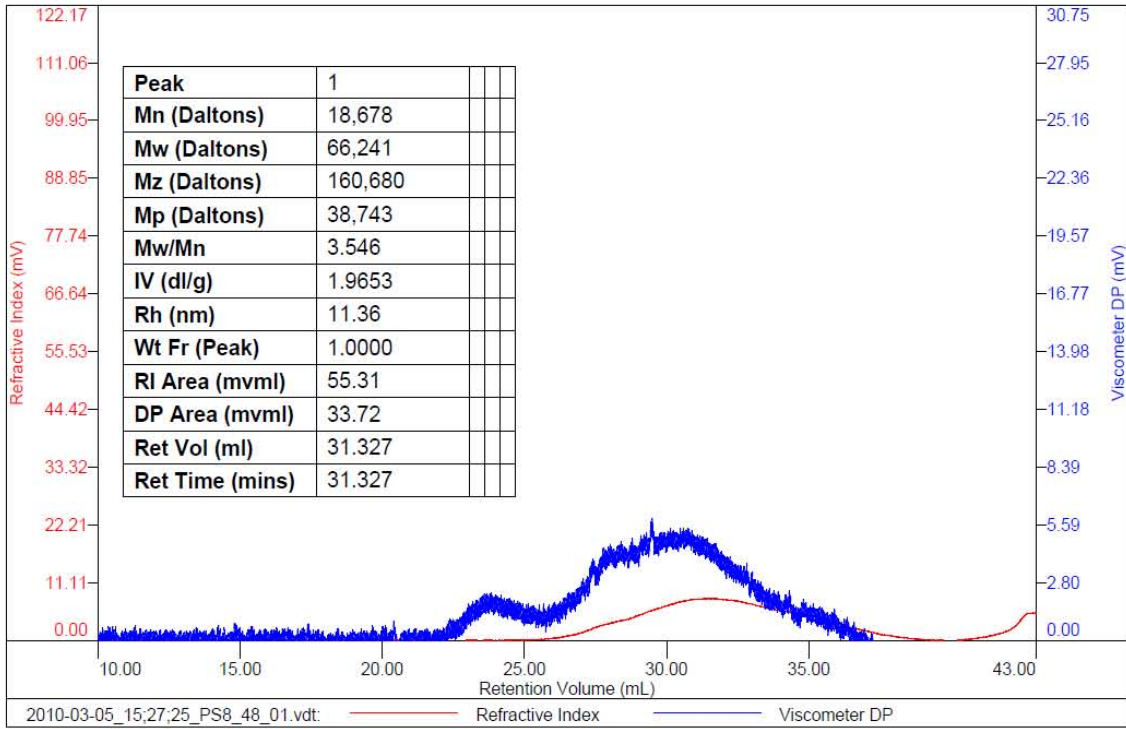


P.S.7 al 81.8% de conversión





P.S.7 al 73.8% de conversión



P.S.8 al 52.4% de conversión

