



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Copolimerización Radicálica de Estireno-  
Divinilbenceno Mediada por Nitróxidos en Dióxido  
de Carbono en Condiciones Supercríticas (scCO<sub>2</sub>)”**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO**

P R E S E N T A :

**SAMUEL ALEJANDRO SARRACINO SILVA**

México, D.F.

2011





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente: M. en C. Carlos Guzmán De Las Casas**

**Secretario: Dr. Eduardo Vivaldo Lima**

**Vocal: Dr. Francisco López Serrano Ramos**

**1er. Suplente: Dr. María Josefa Bernad Bernad**

**2do. Suplente: Dr. Miguel Gimeno Seco**

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

**Laboratorio de Polímeros 324, Edificio D  
Facultad de Química.  
UNAM  
México D.F.**

***Sustentante***

---

**Samuel Alejandro Sarracino Silva**

**Asesor de la Tesis**

**Supervisor Técnico**

---

***Dr. Eduardo Vivaldo Lima***

---

***Dr. Gabriel Jaramillo Soto***

## **Dedicatoria**

### **A Dios**

*Por bendecirme con una gran familia y darme la vida*

### **A mi madre, Patricia**

*Por todo su amor, apoyo, confianza y por ser un ejemplo de admiración.*

### **A mi Abuela, Guadalupe**

*Por ser mi segunda madre y el pilar de nuestra familia*

### **A mis Tias: Lupita, Male, Genoveva y Rebeca**

*Por su alegría y compañía*

### **A Toño, Martin, Arturo, Manuel, Roberto, Daniel, Marlon y Toñito**

*Por su ejemplo de hombres de bien*

### **A mi Familia**

*Por la formación y por ser la fortaleza de mi vida*

### **A Cindy**

*Por ser mi compañera, amiga y todo el apoyo brindado*

### **A mis compañeros y Amigos**

*Por los buenos momentos vividos en la Universidad*

**“He peleado la buena batalla, he acabado la carrera y he guardado la fe”  
(2 Timoteo 4:6-8)**

## **Agradecimientos**

*A las siguientes instituciones:*

*Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).*

*A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (FQ-UNAM).*

*A los miembros del Jurado por su tiempo y comentarios.*

*Especialmente al Dr. Eduardo Vivaldo Lima, Dr. Gabriel Jaramillo Soto y el Dr. Pedro Raymundo García Morán por su tiempo, apoyo y trabajo para la realización de esta tesis.*

*Al colegio de profesores de la facultad de Química de la UNAM (CoCoCol) y la sección 024 de la AAPAUNAM por el apoyo otorgado a través de la cátedra "Humberto Estrada" durante el periodo 2011-1.*

*Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM, por el apoyo financiero al grupo de investigación del Dr. Eduardo Vivaldo Lima, a través de los proyectos CONACyT 101682 y PAPIIT IN 119510, respectivamente.*

*Samuel Alejandro Sarracino Silva*

*2011*

<b>Índice de Contenido.....</b>	<b>i</b>
<b>Lista de Esquemas.....</b>	<b>iii</b>
<b>Lista de Tablas.....</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>vi</b>
<b>Listado de Siglas.....</b>	<b>vii</b>

## **Capítulo 1. Introducción**

<b>1.1 Motivación.....</b>	<b>2</b>
<b>1.2 Objetivos y alcances.....</b>	<b>4</b>
<b>1.3 Estructura de la Tesis.....</b>	<b>5</b>

## **Capítulo 2. Marco Teórico**

<b>2.1 Polimerización convencional por radicales libres (FRP) y formación de redes poliméricas.....</b>	<b>8</b>
<b>2.2 Polimerización radicalica controlada (CRP) .....</b>	<b>10</b>
<b>2.2.1 Comparación entre CRP y FRP.....</b>	<b>12</b>
<b>2.2.2 Polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP).....</b>	<b>13</b>
<b>2.2.3 Polimerización por transferencia de cadena adición-fragmentación reversible (RAFT).....</b>	<b>14</b>
<b>2.3 Polimerización Radicalica Mediada Por Nitróxidos (NMRP).....</b>	<b>15</b>
<b>2.3.1 Generalidades.....</b>	<b>15</b>
<b>2.3.2 Estado del arte sobre NMRP.....</b>	<b>20</b>
<b>2.3.3 Formación de redes poliméricas en presencia de controladores CRP....</b>	<b>21</b>
<b>2.3.3.1 Generalidades.....</b>	<b>21</b>
<b>2.3.3.2 Redes Poliméricas controladas en la copolimerización de STY-DVB...</b>	<b>22</b>
<b>2.4 Polimerización en dióxido de carbono supercrítico.....</b>	<b>24</b>
<b>2.5 Síntesis de polímeros NMRP en CO<sub>2</sub> supercrítico.....</b>	<b>26</b>

## **Capítulo 3. Desarrollo experimental**

<b>3.1 Reactivos y equipo.....</b>	<b>31</b>
<b>3.2 Sistema de reacción.....</b>	<b>34</b>
<b>3.3 Técnicas de caracterización.....</b>	<b>38</b>
<b>3.3.1 Método de Ultracentrifugación.....</b>	<b>39</b>
<b>3.3.2 Determinación de índice de hinchamiento.....</b>	<b>41</b>

## **Capítulo 4. Resultados y discusión**

<b>4.1</b> Formulación y condiciones de operación.....	<b>43</b>
<b>4.2</b> Comparación entre homopolimerización de estireno convencional y controlada, usando TEMPO.....	<b>45</b>
<b>4.3</b> Copolimerización con entrecruzamiento de estireno/divinilbenceno.....	<b>46</b>
4.3.1 Comparación entre homopolimerización convencional de estireno y copolimerización convencional de estireno/divinilbenceno.....	<b>46</b>
4.3.2 Comparación entre Copolimerización convencional y controlada de estireno/divinilbenceno.....	<b>48</b>
4.3.3 Comparación entre homopolimerización controlada de estireno, usando TEMPO, y copolimerización controlada de estireno/divinilbenceno...	<b>49</b>
<b>4.3.4</b> Efecto de las condiciones de reacción en rapidez de copolimerización y evolución de formación de la red en copolimerización de estireno/divinilbenceno.....	<b>50</b>
4.3.4.1 Efecto de la concentración de entrecruzante.....	<b>50</b>
4.3.4.2 Efecto de cociente [Controlador]/ [Iniciador].....	<b>53</b>

## **Capítulo 5. Conclusiones y Recomendaciones**

<b>5.1</b> Conclusiones.....	<b>58</b>
<b>5.2</b> Recomendaciones.....	<b>59</b>
<b>Referencias</b> .....	<b>61</b>

# Lista de Esquemas

<i>Esquema 1 . Reacción de activación/desactivación en polimerización radicalica controlada.....</i>	11
<i>Esquema 2. Mecanismo de Transferencia de Átomo.....</i>	13
<i>Esquema 3. Mecanismo General de la polimerización RAFT.....</i>	15
<i>Esquema 4. Mecanismo de activación-desactivación.....</i>	16
<i>Esquema 5. Desactivación reversible de polímero vivo por reacción con un radical nitróxido para formar una alcoxiamina polimérica.....</i>	16
<i>Esquema 6. Etapa de activación-desactivación en mecanismo NMRP.....</i>	18
<i>Esquema 7. Esquema de reacción NMRP bimolecular para el caso de estudio.....</i>	19
<i>Esquema 8. Estructuras moleculares de los monómeros utilizados.....</i>	34
<i>Esquema 9. Reacción de polimerización, producción de entrecruzamiento y redes poliméricas.....</i>	35
<i>Esquema 10. Estructura molecular del Krytox 257 FSL.....</i>	43

# Lista de Tablas

Tabla 1. Etapas fundamentales del mecanismo de polimerización por radicales libres....	9
Tabla 2. Comparación entre FRP y CRP .....	12
Tabla 3. Artículos revisados sobre polimerización NMRP en dióxido de carbono en condiciones supercríticas.....	28
Tabla 4. <i>Reactivos utilizados en la etapa experimental</i> .....	31
Tabla 5. Formulaciones usadas.....	44

# Lista de Figuras

<b>Figura 1. Diagrama Presión-Temperatura para el CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>24</b>
<b>Figura 2. Representación de las etapas de la polimerización en dispersión y la formación de partículas.....</b>	<b>26</b>
<b>Figura 3 . Bomba de Compresión Teledyne ISCO 260D.....</b>	<b>32</b>
<b>Figura 4 . Celda de reacción.....</b>	<b>33</b>
<b>Figura 5 . Sistema experimental montado.....</b>	<b>36</b>
<b>Figura 6 . Recuperación del producto.....</b>	<b>36</b>
<b>Figura 7. Polímero producido en celda.....</b>	<b>37</b>
<b>Figura 8. Polímero recuperado.....</b>	<b>37</b>
<b>Figura 9 . Polímero caracterizado por gravimetría.....</b>	<b>38</b>
<b>Figura 10. Perfiles de fracción peso de la parte gel (a) y la parte sol (b). En el punto de gelación se aprecia un cambio brusco en ambos perfiles.....</b>	<b>39</b>
<b>Figura 11. Homopolimerización de estireno Convencional vs Controlada.....</b>	<b>45</b>
<b>Figura 12 .Homopolimerización Convencional vs Copolimerización Convencional.....</b>	<b>47</b>
<b>Figura 13.Copolimerización Controlada vs Copolimerización Convencional.....</b>	<b>48</b>
<b>Figura 14.Comparación de la cinética de reacción entre homopolimerización controlada de estireno y copolimerización controlada de estireno/divinilbenceno .....</b>	<b>49</b>
<b>Figura 15. Efecto sobre conversión de la variación de la concentración de entrecruzamiento.....</b>	<b>51</b>
<b>Figura 16. Efecto de la cantidad de entrecruzante sobre la evolución del porcentaje gel en la copolimerización de estireno/divinilbenceno.....</b>	<b>52</b>
<b>Figura 17. Efecto sobre conversión del cociente [Controlador]/ [Iniciador].....</b>	<b>54</b>

**Figura 18. Efecto del cociente [Controlador]/ [Iniciador] en la evolución del porcentaje gel en la copolimerización estireno/divinilbenceno..... 55**

**Figura 19. Efecto del cociente [Controlador]/ [Iniciador] sobre el índice de hinchamiento vs conversión de monómero en la copolimerización de estireno/divinilbenceno..... 56**

# Lista de Siglas

<b>FRP</b>	Polimerización por radicales libres
<b>CRP</b>	Polimerización radicalica controlada
<b>ATRP</b>	polimerización radicalica por transferencia de átomo
<b>RAFT</b>	polimerización por transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible
<b>NMRP</b>	polimerización radicalica mediada por nitróxidos
<b>STY</b>	Estireno
<b>DVB</b>	Divinilbenceno
<b>BPO</b>	Peroxido de Benzoilo
<b>scCO<sub>2</sub></b>	Dioxido de Carbono en condiciones supercríticas
<b>SI</b>	Indice de inchamiento
<b>I</b>	Iniciador
<b>TEMPO</b>	2,2,6,6-Tetrametilpiperidinil-1-oxilo
<b>M</b>	Monòmero
<b>DPM</b>	Distribución de pesos moleculares
<b>SG1</b>	<i>N-tert</i> -butil- <i>N</i> -(1-dietil fosfono-2,2-dimetilpropil)- <i>N</i> -oxilo
<b>TIPNO</b>	2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexano
<b>T</b>	Temperatura
<b>P</b>	Presión
<b>p-DVB</b>	para-divinilbenceno
<b>m-DVB</b>	meta-divinilbenceno
<b>p-EVB</b>	para-etilvinilbenceno
<b>m-EVB</b>	meta-etilvinilbenceno
<b>DVB80</b>	Divinilbenceno 80 (presentación comercial)
<b>NaOH</b>	Hidroxido de sodio
<b>[DVB]<sub>0</sub></b>	Concentración inicial de Divinilbenceno
<b>[TEMPO]<sub>0</sub>/[BPO]<sub>0</sub></b>	Cociente de controlador e iniciador
<b>PS</b>	Poliestireno

# **Capítulo 1**

## ***Introducción***

## **1.0 Introducción**

### **1.1 Motivación**

Los polímeros sintéticos han adquirido un gran impacto en el progreso de la sociedad moderna, debido a su gran posicionamiento en el desarrollo tecnológico de la humanidad. Desde inicios del siglo XX, con su aparición comercial, la industria de los polímeros ha crecido ampliamente teniendo repercusiones importantes en ámbitos tanto científicos como industriales y económicos a nivel global.

Ello explica el impacto que la investigación en nuevos materiales poliméricos ha tenido en el desarrollo en la sociedad. Toda nueva tecnología, desde el avión supersónico y el tren de alta velocidad hasta las pequeñas baterías para teléfonos móviles, pasando por la optoelectrónica, los nuevos implantes quirúrgicos y nuevos tejidos sintéticos, necesita del desarrollo de un conjunto amplio de materiales con propiedades muy específicas. Sin la investigación y el conocimiento profundo de nuevos materiales poliméricos estas tecnologías seguramente no tendrían la posibilidad de evolucionar aún más en el futuro.

Aunque el estudio racional y científico de los polímeros es relativamente reciente, en comparación con otros materiales, la ciencia de los polímeros ha conseguido importantes logros en la síntesis de nuevos materiales, en la descripción de la cinética y termodinámica de las polimerizaciones, en la determinación de la microestructura y cristalinidad, en la predicción de la composición química de polímeros y copolímeros, en el estudio de la relajación molecular y las transiciones térmicas, propiedades mecánicas, conducción eléctrica, interacciones polímero-polímero y polímero-carga, en el conocimiento de la viscoelasticidad y procesos de transformación de polímeros.

Una de las áreas a las cuales se están dirigiendo los esfuerzos académicos e industriales en materia de ciencia de polímeros, es la investigación sobre síntesis de nuevos materiales poliméricos, siendo las técnicas de polimerización controlada de las más prometedoras pero que requieren de un estudio aún más profundo y sistemático en distintas direcciones, como son la síntesis de controladores adecuados para los sistemas en fase dispersa, el entendimiento de estos sistemas, la conveniencia de aplicar un tipo de controlador u otro, el estudio del modelado y las mejores condiciones de operación para cada caso, todo ello con el objetivo de entender cómo se desarrollan los mecanismos y fenómenos presentes en dichos sistemas, así como dilucidar la relación existente entre síntesis-estructura-propiedades, para el desarrollo de futuros materiales.

Además, con los polímeros se tiene un compromiso de "sostenibilidad" con el medio ambiente y para ello se tienen que resolver retos tan importantes como reducir su impacto ambiental y encontrar nuevas fuentes de obtención de los polímeros.

En este sentido el dióxido de carbono en condiciones supercríticas representa un medio de reacción para la síntesis de polímeros bastante atractivo y benévolo con el medio ambiente. Entre sus principales ventajas, en comparación con los disolventes orgánicos tradicionales, aparte de su compatibilidad ambiental están su punto crítico fácilmente alcanzable, sus propiedades físicas especiales, su bajo precio, que es no inflamable, ampliamente disponible y de remoción sencilla.

Esta tesis se suma al esfuerzo por entender y desarrollar el conocimiento científico relacionado con la síntesis de materiales poliméricos controlados, ya que como se ha mencionado antes,

seguramente los nuevos materiales poliméricos tendrán grandes oportunidades tecnológicas y gran relevancia en áreas tan importantes como la energética, salud, transporte y medio ambiente, entre otras.

### **1.2 Objetivo y alcances**

EL objetivo principal de esta tesis es hacer un estudio experimental de copolímeros entrecruzados en presencia de controladores tipo nitróxido en un proceso en dispersión. Para ello se llevo a cabo la síntesis y caracterización del copolímero de estireno-divinilbenceno utilizando TEMPO como controlador y dióxido de carbono en condiciones supercríticas (scCO<sub>2</sub>) como fase continua.

Los objetivos particulares del presente trabajo son:

- A. Realizar un estudio cinético experimental de la copolimerización de estireno-divinilbenceno controlado por TEMPO en dióxido de carbono en condiciones supercríticas.
- B. Analizar y comparar el comportamiento con la homopolimerización de estireno convencional y controlada en scCO<sub>2</sub>.
- C. Analizar el efecto de la variación de la concentración de entrecruzante.
- D. Analizar el efecto entre la variación de la relación molar de controlador e iniciador, **[TEMPO]<sub>0</sub>/[BPO]<sub>0</sub>**.
- E. Caracterizar el polímero producido en cuanto a conversión total, fracción gel e índice de hinchamiento.

En resumen, el alcance de esta tesis es realizar de un estudio cinético experimental detallado de la copolimerización estireno/divinilbenceno (STY/DVB), controlada con TEMPO, en dióxido de carbono en condiciones supercríticas en un sistema en dispersión y la

caracterización de los polímeros obtenidos en cuanto al punto de gelación, fracción de sol y gel.

### **1.3 Estructura de la tesis**

El presente trabajo de tesis, estructurado en cinco capítulos, presenta el estudio cinético de la copolimerización de estireno-divinilbenceno controlado con TEMPO en dióxido de carbono en condiciones supercríticas.

En el capítulo 1 se presenta la introducción del trabajo, acercando al lector a la importancia que tiene la investigación en la ciencia e ingeniería de los polímeros y en específico la motivación del estudio de las técnicas de polimerización controlada. Se definen el objetivo general, los objetivos particulares y el alcance del trabajo de investigación de la tesis, así como la estructura general de ésta.

El capítulo 2 está constituido por una investigación bibliográfica que define el marco teórico de la investigación. Se proporcionan conceptos de relevancia para el entendimiento teórico de la investigación, como son, la polimerización radicalica convencional y la formación de redes poliméricas. También se describen las características y ventajas de las principales técnicas de polimerización controladas vía radicales libres, haciendo énfasis en la técnica NMRP, la cual fue la utilizada en la parte experimental de este trabajo. Destacan la importancia y ventajas de utilizar dióxido de carbono en condiciones supercríticas como medio de reacción y se hace una revisión bibliográfica sobre la síntesis de polímeros controlados vía NMRP en dióxido de carbono supercrítico, reportando condiciones de operación, controladores utilizados y una breve descripción de los resultados o implicaciones de los artículos revisados.

En el capítulo 3 se reporta el desarrollo experimental, se describen los reactivos y tratamiento de éstos, las características del equipo utilizado y se profundiza en el sistema de reacción y la síntesis del polímero entrecruzado producido. También se explican las técnicas de recuperación del producto y de caracterización utilizadas.

En el capítulo 4 se presenta en primera instancia la formulación y las condiciones de operación experimentales usados. Se consideraron la homopolimerización convencional y controlada de estireno en  $scCO_2$  y la copolimerización de estireno/divinilbenceno en  $scCO_2$ , lo que es la parte medular de la tesis. Se reportan en particular los resultados sobre el efecto de las variables, concentración de entrecruzante y la relación  $[Controlador]_0/[Iniciador]_0$ , en la rapidez de copolimerización y evolución de la formación de gel.

Finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones y recomendaciones generales.

# **Capítulo 2**

## ***Marco Teórico***

## **2.0 Marco Teórico**

### **2.1 Polimerización convencional por radicales libres (FRP) y formación de redes poliméricas**

Actualmente la polimerización vía radicales libres se ha convertido en uno de los procesos de mayor importancia y más utilizadas a nivel industrial, ya que la mayoría de los plásticos, elastómeros y algunas fibras son producidas por este método. Más del 70% de los polímeros vinílicos y alrededor del 50 % de todos los plásticos son sintetizados por esta vía. [1]

La versatilidad y las ventajas que presenta este tipo de polimerización, en comparación con las técnicas de polimerizaciones aniónica y catiónica, han hecho de este proceso un método importante. Algunas de sus principales ventajas incluyen la alta tolerancia ante la presencia de impurezas de todo tipo, principalmente trazas de oxígeno y agua, su aplicabilidad a una amplia gama de monómeros, la posibilidad de tiempos cortos de reacción, la facilidad de operación y la formación rápida de polímeros con peso molecular alto.

No obstante existen ciertas desventajas para este tipo de polimerizaciones y reacciones de entrecruzamiento, como son el muy pobre control de la microestructura, pesos moleculares, funcionalidad, arquitectura de la cadena y composición, debido a la inevitable presencia de las reacciones de terminación.

La polimerización por radicales libres se caracteriza por tener como principales componentes al iniciador y al monómero y consiste principalmente de 3 etapas fundamentales: Iniciación, Propagación y

terminación (puede o no haber transferencia a moléculas), como se muestra en la Tabla 1

**Tabla 1. Etapas fundamentales del mecanismo de polimerización por radicales libres**

ETAPA	MECANISMO	DESCRIPCION
<b>INICIACIÓN POR ADICIÓN DE INICIADOR</b>	$I \xrightarrow{k_d} 2R_{in}^{\bullet}$ $R_{in}^{\bullet} + M \xrightarrow{k_i} R_1^{\bullet}$	<p>El iniciador sufre una ruptura homolítica que generara 2 radicales libres.</p> <p>El radical generado se adiciona al monómero, obteniendo el radical primario <math>R_1^{\bullet}</math>.</p>
<b>PROPAGACIÓN</b>	$R_r^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} R_{r+1}^{\bullet}$	<p>Esta etapa consiste en el crecimiento de radical <math>R_1^{\bullet}</math> por la adición sucesiva de moléculas de monómero</p>
<b>TERMINACIÓN POR COMBINACIÓN</b>	$R_r^{\bullet} + R_s^{\bullet} \xrightarrow{k_{td}} P_r + P_s$	<p>Sucede cuando 2 radicales libres reaccionan, provocando que la cadena polimérica se desactive.</p>
<b>TERMINACIÓN POR DESPROPORCIÓN</b>	$R_r^{\bullet} + R_s^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}} P_{r+s}$	
<b>TRANSFERENCIA DE CADENA</b>	$R_r^{\bullet} + T \xrightarrow{k_{fT}} P_r + T^{\bullet}$	<p>Consiste en la transferencia del sitio activo de un radical polimérico a otra especie, terminando una cadena de polímero y al mismo tiempo generando un nuevo radical de bajo peso molecular.</p>

La copolimerización por radicales libres de monómeros vinílicos con pequeñas cantidades de monómero divinílico es una de las rutas más simples para la síntesis de redes poliméricas y geles<sup>[2]</sup>. El entrecruzamiento se produce cuando se adiciona un radical polimérico a alguno de los dobles enlaces colgantes que permanecen sin reaccionar, los cuales están presentes gracias a los monómeros divinílicos que se han incorporado a la cadena. Por lo tanto, el monómero divinílico sirve

como comonómero en la reacción de polimerización, a las vez que actúa como agente entrecruzante

La copolimerización de estireno/divinilbenceno es una reacción en la que se produce un polímero entrecruzado debido a la presencia y estructura del divinilbenceno y sus isómeros presentes en la mezcla comercial, resultado de la formación de los enlaces entre las cadenas moleculares que resultan en la formación de una red tridimensional de moléculas interconectadas.

La reacción de entrecruzamiento puede ser intermolecular si el radical polimérico y el doble enlace colgante que participan en la reacción pertenecen a cadenas distintas e intramolecular si ambos forman parte de la misma cadena, llevando a una reacción de ciclación.

Durante los últimos treinta años se ha desarrollado un interés creciente en los geles, ya que sus propiedades permiten insertarlos en numerosos campos de aplicación, empleándolos como materiales de construcción, en pinturas y recubrimientos<sup>[3]</sup>, resinas de intercambio iónico, cristales líquidos poliméricos de alta resistencia al impacto y estabilidad térmica, sensores, adsorbentes, partes electrónicas, materiales inteligentes, lentes de contacto, mecanismos de comunicación óptica<sup>[4,5]</sup>, litografía<sup>[4]</sup>, materiales de restauración dental<sup>[6,7,8]</sup>, materiales para liberación controlada de fármacos<sup>[8-11]</sup>, órganos artificiales, etc.

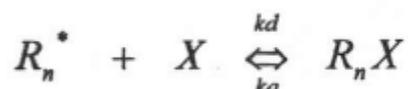
## **2.2 Polimerización radicalica controlada (CRP)**

La relevancia de esta técnica radica en que permite tener control de la estructura del polímero y la obtención de bajas polidispersidades, debido principalmente a que en este sistema la terminación es mínima.

El concepto básico de la técnica de polimerización radicalica controlada (CRP por sus siglas en ingles) consiste en la introducción de una reacción de terminación reversible, es decir la formación de una especie de polímero durmiente que permite que bajo ciertas condiciones el polímero pueda activarse y desactivarse continuamente, permitiendo que el sistema se asemeje a una polimerización viviente.

Mediante la CRP se obtienen polímeros con distribuciones estrechas de pesos moleculares, lo cual se cuantifica por el índice de polidispersidad que es el cociente entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número, obteniéndose valores de PDI en el intervalo de 1 a 1.2.

El Esquema 1 representa el mecanismo general de la CRP. Se observa la desactivación del polímero vivo para producir polímero "durmiente" y su respectiva activación. Estas reacciones permiten un crecimiento lento y simultaneo de las cadenas, a la vez que se asegura una mínima terminación, dada la baja concentración de cadenas activas. [12]



**Esquema 1 . Reacción de activación/desactivación en polimerización radicalica controlada.**

De hecho, durante el transcurso de la reacción, las cadenas durmientes llegan a ser la especie que predomina [13]. Si una cadena viva experimenta ciclos de activación/desactivación con la suficiente frecuencia durante la polimerización, todas las cadenas vivientes tendrán prácticamente la misma oportunidad de crecer, llevando a una distribución de pesos moleculares estrecha. Esto lleva a comportamientos característicos en cuanto a conversión, pesos moleculares y polidispersidad. Así, una polimerización radicalica controlada ideal presenta las siguientes características:

- Comportamiento lineal en una gráfica de  $\ln ([M]_0/ [M])$  contra tiempo
- Evolución lineal del peso molecular con la conversión
- Disminución del Valor de la polidispersidad al aumentarse la conversión de monómero

Las técnicas CRP han sido clasificados en 3 principales grupos, de acuerdo a la naturaleza del mecanismo de activación reversible; éstas son: polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP), polimerización radicalica mediada por nitróxidos (NMRP) y polimerización por transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible (RAFT).

### **2.2.1 Comparación entre FRP y CRP**

Ambas técnicas de polimerización proceden de forma similar en su mecanismo básico de reacción y son aplicables a un intervalo de monómeros considerable y equivalente. Sus principales diferencias se resumen en la Tabla 2<sup>[14]</sup>.

**Tabla 2. Comparación entre FRP y CRP**

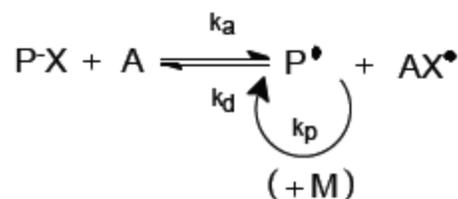
<b>Propiedad</b>	<b>FRP</b>	<b>CRP</b>
<b>Iniciación</b>	Lenta y continua	Rápida
<b>Propagación</b>	Adición de radicales libres a la doble ligadura	Adición de radicales libres a la doble ligadura
<b>Activación/Desactivación</b>	No existe	Paso fundamental
<b>Transferencia</b>	Puede presentarse	Puede presentarse
<b>Terminación</b>	Siempre Presente	Presente en menor extensión
<b>Polidispersidad</b>	Alta (teóricamente el valor mínimo es de 1.5)	Baja, se logran valores tan bajos como 1.2
<b>Grado de control sobre la estructura</b>	Bajo	Mayor, dependiendo de las condiciones de operación
<b>Rapidez de reacción</b>	Rápida	Lenta

<b>Grado de Polimerización</b>	10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup>	10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>
<b>Autoaceleración</b>	Generalmente presente, debido a los altos pesos moleculares y por tanto altas viscosidades	Efecto mínimo en NMRP, pero importante en ATRP y RAFT
<b>Especies de polímero presentes</b>	Polímero vivo y muerto	Polímero vivo, durmiente y muerto
<b>Especies Predominante</b>	Polímero muerto	Polímero durmiente
<b>Funcionalidad del final de las cadenas</b>	Dado que las cadenas que predominan son muertas, se pierde funcionalidad	Permite mantener la funcionalidad del final de las cadenas

### **2.2.2 Polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP)**

Esta técnica permite sintetizar polímeros con peso molecular controlado y distribuciones estrechas de pesos moleculares. Puede llevarse a cabo con una gran variedad de monómeros, en un amplio intervalo de temperaturas y no es demasiado sensible ante la presencia de oxígeno u otros inhibidores.

La técnica de polimerización radicalica por transferencia de átomo se basa en la formación reversible de radicales libres a través de un proceso redox entre un haluro de alquilo ( o un agente similar) y un catalizador de un metal de transición. Los mejores resultados para este mecanismo de polimerización controlada se han obtenido mediante el empleo de halógenos como el Cl y Br y complejos de metales de transición como Cu, Ru o Fe como activadores.



**Esquema 2. Mecanismo de Transferencia de Átomo**

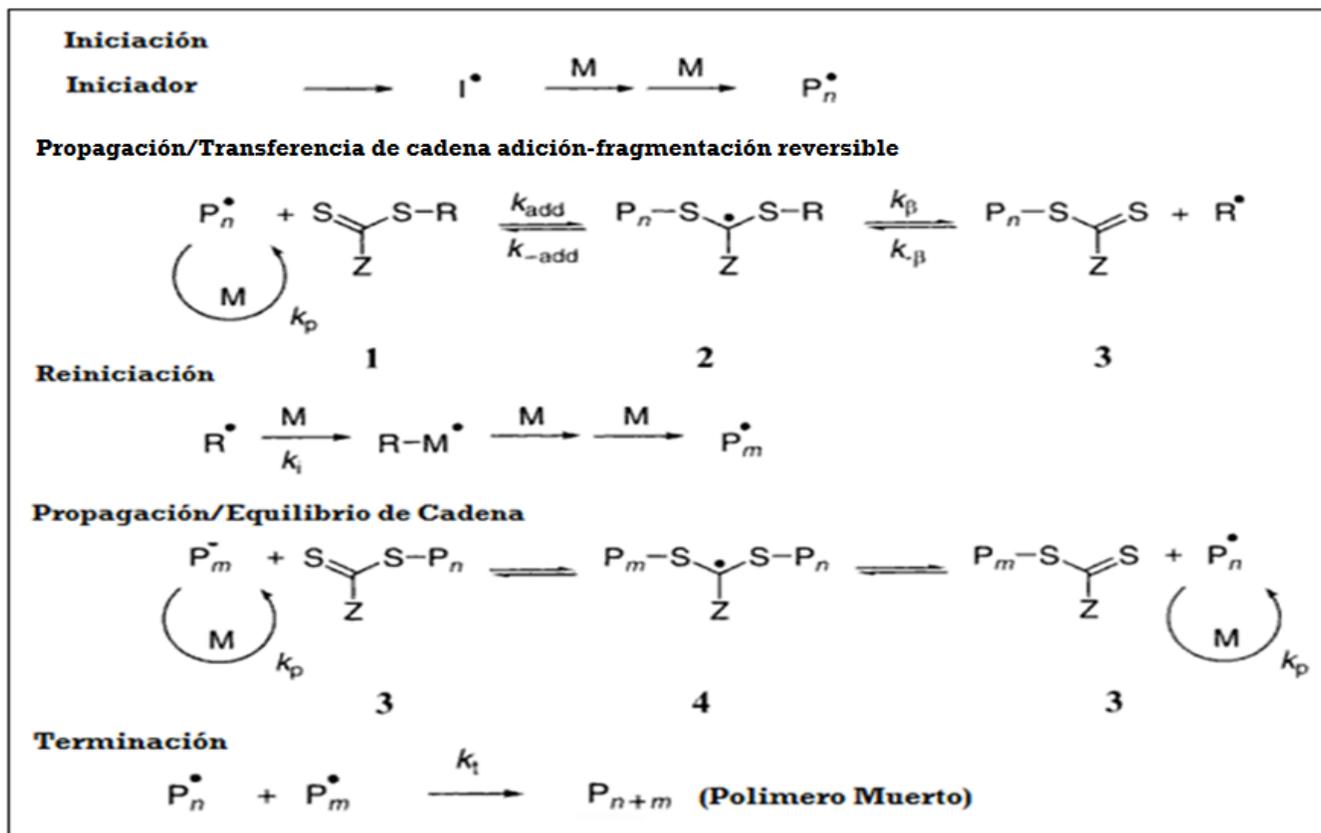
### **2.2.3 Polimerización por transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible (RAFT)**

La técnica de polimerización por transferencia de cadena con adición-fragmentación reversible, RAFT, permite la síntesis de polímeros con valores de polidispersidad bajos, debido al control que existe por el agente RAFT en el crecimiento de las cadenas poliméricas.

Esta técnica de CRP es considerada por algunos como la más versátil debido a la gran variedad de monómeros que pueden polimerizar, el amplio intervalo de temperaturas y los diversos tipos de sistema de polimerización en los que puede ser aplicada. Otra ventaja de esta técnica es que los grupos terminales en las cadenas polimerizadas se pueden reactivar, permitiendo la incorporación adicional de monómero para producir una diversa selección de copolímeros en bloque en un gran rango de arquitecturas y tipologías (estrellas, ramificado, etc).

La clave del mecanismo de polimerización RAFT es la secuencia de equilibrios de adición-fragmentación y la terminación radical-radical que ocurren del mismo modo que en la polimerización convencional por radicales libres. En las primeras etapas de la polimerización RAFT, se da la adición del radical polimérico propagante ( $P\bullet_n$ ) al controlador, generalmente un compuesto con un grupo ditiocarbonilo, seguido por la fragmentación del radical intermedio, teniendo como resultado la formación de un compuesto ditiotricarbonilo y un nuevo radical primario ( $R\bullet$ ). La reacción de este radical primario ( $R\bullet$ ) con el monómero forma una nueva especie radicalica polimérica ( $P\bullet_m$ ). El rápido equilibrio entre los radicales poliméricos ( $P\bullet_n$  y  $P\bullet_m$ ) y el compuesto durmiente ditiocarbonilo polimérico brinda la misma probabilidad de crecer de manera controlada a todas las cadenas y, por lo tanto, obtener bajas polidispersidades. Cuando la polimerización termina o es detenida, el

grupo ditiocarbonilo está presente en el extremo de la mayoría de las cadenas; este grupo puede ser aislado y removido de éstas. [15]

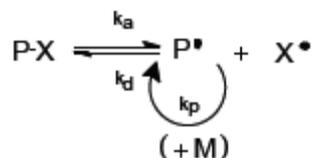


**Esquema 3. Mecanismo General de la polimerización RAFT.**

## 2.3 Polimerización radicalica mediada por nitróxidos

### 2.3.1 Generalidades

Esta técnica se encuentra catalogada dentro de los mecanismos de activación-desactivación, en donde la especie durmiente se disocia térmica o fotoquímicamente para dar lugar a un radical persistente y una especie polimérica activa. El radical persistente no experimenta reacciones de acoplamiento consigo mismo ni desproporción con la especie activa polimérica; únicamente experimenta reacciones de desactivación de la especie activa para dar lugar a especies durmientes.



**Esquema 4. Mecanismo de activación-desactivación.**

El ejemplo más común de las técnicas de mecanismo activación-desactivación es precisamente la polimerización radicalica mediada por nitroxidos (NMRP por sus siglas en ingles), en donde actúa un radical estable aminoxilo (nitroxido) reversible que desactiva el crecimiento de radicales para formar especies durmientes. El 2,2,6,6-Tetrametilpiperidinil-1-oxilo (TEMPO) es el nitroxido más comúnmente usado. [16]

El Esquema 5 presenta la activación reversible de un polímero vivo por su reacción con un radical nitroxido para formar una alcoxiamina polimérica vía NMRP.



**Esquema 5. Desactivación reversible de polímero vivo por reacción con un radical nitroxido para formar una alcoxiamina polimérica.**

La aplicación industrial de la técnica NMRP resulta muy atractiva debido principalmente a que presenta varias ventajas [17]:

1. El sistema es libre de presencia de metales.
2. Es aplicable a una amplia variedad de monómeros con distintas funcionalidades.

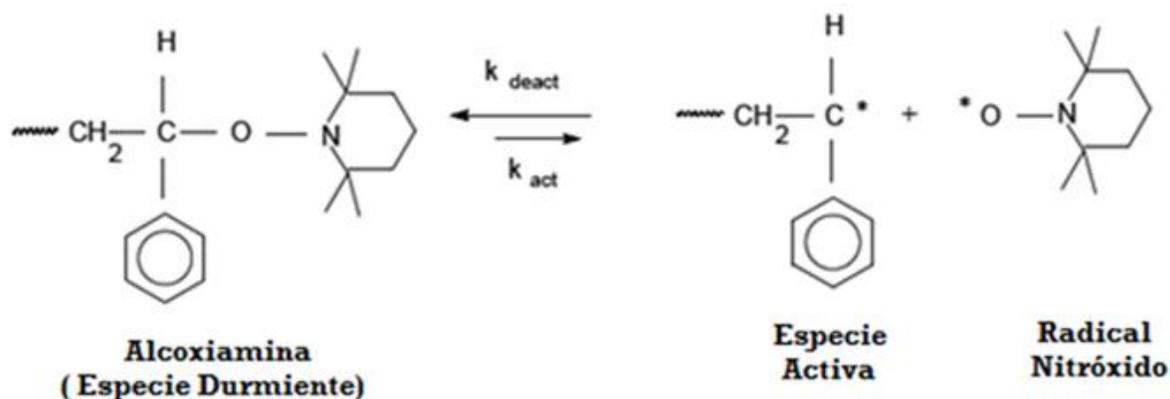
Es bien sabido que el principio de la polimerización radicalica controlada implica la formación rápida de especies durmientes que se encuentran en equilibrio reversible con los radicales activos. La etapa clave del mecanismo es mantener el estado viviente en la polimerización radicalica controlada a partir del equilibrio reversible entre la especie activa y la durmiente.

Entre las características que ofrece la técnica NMRP están que los radicales libres tipo nitróxido no se combinan entre si, son térmicamente estables y son relativamente inertes frente a trazas de oxígeno, agua y sustancias próticas.

La especie durmiente no contribuye en el incremento de la longitud de cadena. Por el contrario, la especie activa sigue reaccionando para formar cadenas poliméricas con mayor longitud hasta unirse posteriormente al controlador. El polímero durmiente puede ser activado, ya sea por estimulación química con ayuda de un compuesto que forme radicales libres y generen sitios activos (llamados iniciadores de cadena) o por estimulación física (calentamiento). En el caso de la NMRP los sitios activos son generados por calentamiento.

En la NMRP bimolecular, el paso de activación-desactivación recae en el empleo de un radical nitróxido estable que se une reversiblemente a la cadena polimérica viva para formar una alcoxiamina polimérica. La química de los procesos NMRP radica en la propiedad de los radicales nitróxido para atrapar radicales centrados en carbono y en la aparente naturaleza reversible del enlace C-O de la alcoxiamina formada, que es térmicamente inestable, produciendo de nueva cuenta radicales nitróxido y radicales centrados en carbono [9]. Esto lleva a un crecimiento lento pero simultáneo de las cadenas poliméricas y un

número esencialmente constante de cadenas crecientes durante el transcurso de la polimerización.

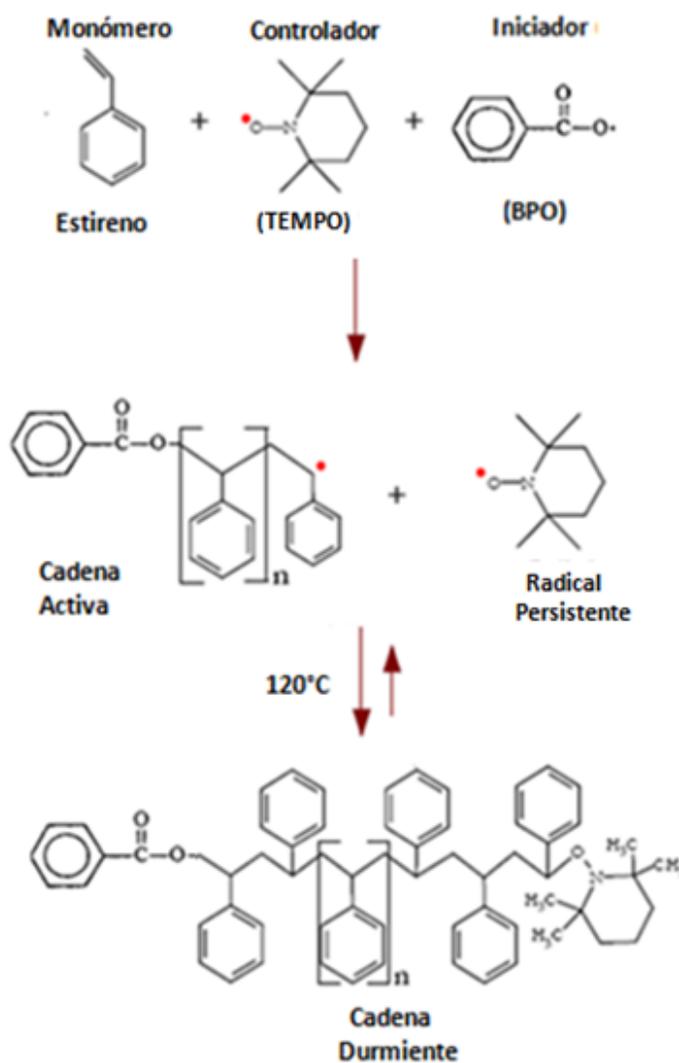


### Esquema 6. Etapa de activación-desactivación en mecanismo NMRP.

Esta reacción de desactivación, térmicamente reversible, reduce dramáticamente la concentración de radicales poliméricos en la mezcla de reacción. Además, simula de manera significativa un polimerización “viviente”, permitiendo un control preciso sobre el peso molecular y la arquitectura macromolecular para una variedad de sistemas monómero-comonómero con valores de polidispersidad típicamente menores del valor límite teórico de 1.5 para procesos de radicales libres convencionales. [18]

En NMRP se pueden usar controladores bimoleculares o unimoleculares. [17,19] Los sistemas NMRP bimoleculares implican la introducción de iniciador (comúnmente peróxidos o diazocompuestos), controlador y monómero, desde un inicio de la polimerización. La mezcla es llevada desde un principio a la temperatura de reacción deseada (para el caso del TEMPO entre 120-130°C). Una desventaja que presenta esta técnica es que se desconoce la concentración inicial exacta de radicales estables persistentes y la naturaleza de la

polimerización no está bien definida, contrario al caso unimolecular<sup>[20,21]</sup> donde encontramos principalmente nitróxidos alquilados o alcoxiaminas, que liberan tanto el radical iniciador como el nitróxido en una relación molar 1:1, por lo que la eficiencia del iniciador es cercana a 1 y la estructura terminal de las cadenas está bien definida por el fragmento inicial de la alcoxiamina. No obstante, diversos grupos de investigación concuerdan en que no existe gran diferencia si se parte de un controlador unimolecular o bimolecular.



**Esquema 7. Esquema de reacción NMRP bimolecular para el caso de estudio.**

Veregin et al. [22] demostraron que en la práctica es necesario usar un exceso de TEMPO en comparación con el iniciador, en una relación molar de 1.3:1, ya que de esta manera se asegura la cantidad de radicales persistentes a lo largo de la polimerización para que puedan atrapar a todas las cadenas en crecimiento.

### **2.3.2 Estado del arte sobre NMRP**

El primer trabajo que determinó el comienzo de la polimerización radicalica controlada vía NMRP corrió a cargo de Solomon et al. [23], quienes reportaron en 1982 la síntesis de poliestireno en presencia de TEMPO.

Deverport et al. [24] reportaron la primera polimerización unimolecular en ausencia de iniciadores con una alcoxiamina preformada variando la relación [monómero]/[controlador], alcanzando valores de PDI de hasta 1.2.

Posteriormente, el grupo XEROX [25] describió la preparación de poliestireno con bajas polidispersidades y pesos moleculares altos en un proceso NMRP bimolecular, usando un sistema de polimerización en masa, a una temperatura de 130°C, utilizando BPO como iniciador y un nitroxido estable (TEMPO), en una relación molar 1.3:1, dando como resultado un proceso viviente en el cual el peso molecular presenta una relación lineal con la conversión, alcanzando PDI entre 1.2-1.3.

Veregin, et al [25] estudiaron el efecto de la concentración del controlador nitroxido TEMPO en la polimerización. Greszta y Matyjaszewski [26,27] estudiaron la cinética de polimerización de estireno y los efectos de la variación en la concentración del iniciador peróxido de dicumilo. También propusieron un mecanismo de reacción.

Zhu <sup>[28]</sup> desarrolló un modelo cinético usando el método de momentos. Los aspectos químicos de este proceso fueron revisados por Hawker <sup>[29]</sup>. Fukuda et al. <sup>[30]</sup> presentaron un reporte completo de la cinética del proceso NMRP y el resto de los procesos de polimerización controlada.

Miura et al. <sup>[31]</sup> llevaron a cabo polimerizaciones NMRP de estireno en masa a bajas temperaturas (70 -110°C). Bonilla et al. <sup>[32]</sup> presentaron un mecanismo de reacción detallado de la polimerización NMRP de estireno y propusieron un modelo matemático basado en el método de momentos.

### **2.3.3 Formación de redes poliméricas en presencia de controladores CRP**

#### **2.3.3.1 Generalidades**

La formación de redes poliméricas a partir de copolimerización con entrecruzamiento de monómeros vinílicos/divinílicos ha permitido el desarrollo de materiales de utilidad en campos como la medicina, tecnología, biotecnología y agricultura, entre otros. Las redes poliméricas obtenidas por esta vía permiten la obtención de materiales de construcción, pinturas y recubrimientos, hules, resinas de intercambio iónico, componentes electrónicos y cables, empaque de comida, sensores, órganos artificiales, implantes, materiales superabsorbentes, etc.

Para obtener un desempeño adecuado de estos materiales, es fundamental entender la evolución de la estructura de la red y la relación propiedades-estructura existente en el material.

La copolimerización con ramificación y entrecruzamiento de monómeros vinílicos/divinílicos en presencia de controladores CRP está captando cada vez mayor interés debido a que es posible, en principio, obtener redes poliméricas menos heterogéneas que en el caso convencional (copolimerización en ausencia de controladores CRP).

### **2.3.3.2 Redes poliméricas controladas en la copolimerización de STY-DVB**

El grupo de Okubo <sup>[33,34]</sup> realizó un estudio comparativo entre la copolimerización de estireno-divinilbenceno convencional y la copolimerización NMRP en microsuspensión utilizando TEMPO, observando la formación de redes más homogéneas en el caso controlado. También estudiaron la formación de redes en microemulsión acuosa para la copolimerización de estireno-divinilbenceno controlada con TEMPO, comparada contra su respectivo sistema en solución, utilizando tetradecano como fase continua. Concluyeron que la fracción gel se incrementa al aumentar la conversión y que el porcentaje en volumen de la fase continua influye en la heterogeneidad de las redes poliméricas.

Algunos estudios experimentales sugieren que la formación de redes poliméricas discrepa de las teorías clásicas de Flory y Stockmayer. Se cree que la principal causa de la discrepancia es la formación de ciclos intramoleculares.

Solomon et al. <sup>[35]</sup> usaron la metodología NMRP para preparar microgeles a través de la preparación de redes poliméricas, y analizaron sus propiedades utilizando la cromatografía de permeación en gel con un detector laser.

Fukuda e Ide <sup>[36,37]</sup> llevaron a cabo una copolimerización controlada de estireno y 4,4-divinildifenilo iniciada por el aducto PS-TEMPO, con el fin de estudiar el efecto de la reactividad del radical vinílico colgante. En otro estudio del mismo grupo de investigación sobre la copolimerización de monómeros vinílicos y divinílicos mediada por nitróxidos mostraron que los geles preparados por NMRP presentan una densidad de entrecruzamiento menor en comparación con un sistema convencional.

Viklund et al. <sup>[38]</sup> prepararon monolitos porosos de STY-DVB y analizaron el efecto del radical libre estable en la distribución de tamaños de poro. Solomon et al. <sup>[39]</sup> estudiaron la formación de microgeles vía FRP usando t-butilestireno y 1,4-divinilbenceno, encontrando que se puede usar la polimerización por radicales libres para la síntesis exitosa de microgeles con estructura de estrella.

Alam et al. <sup>[40]</sup> estudiaron la copolimerización NMRP de STY-DVB en miniemulsión acuosa y la compararon contra su respectivo sistema en masa. Encontraron que la densidad de entrecruzamiento es más baja en miniemulsión y la conversión fue mayor al disminuir el tamaño de partícula, siendo más significativa que en masa.

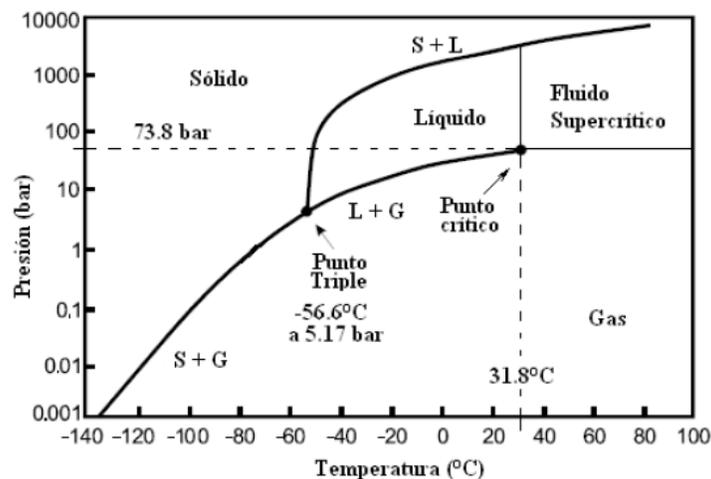
Tuinman, et al. <sup>[41]</sup> estudiaron la cinética de copolimerización NMRP bimolecular en masa de STY-DVB, utilizando TEMPO como controlador y Trigonox B (diterbutilperóxido) como iniciador. Estudiaron el efecto de la concentración de entrecruzante sobre la rapidez de polimerización, distribución de pesos moleculares (DPM), fracción gel e índice de hinchamiento. Hernandez-Ortiz et al. <sup>[42]</sup> modelaron la copolimerización NMRP de STY-DVB utilizando TEMPO como controlador. Por su parte, Okubo et al. <sup>[43]</sup> estudiaron la formación de redes poliméricas NMRP en miniemulsión y en masa utilizando poliestireno-TEMPO como controlador. También estudiaron las propiedades mecánicas de las

partículas obtenidas en microsuspensión acuosa. Los resultados sugirieron que la formación de redes es más homogénea en su estructura en el sistema NMRP que en la copolimerización convencional.

## **2.4 Polimerización en dióxido de carbono supercrítico**

En la producción anual de plásticos a nivel mundial, se utilizan más de 7 mil millones de toneladas métricas de disolventes orgánicos como auxiliares de proceso, agentes de limpieza y dispersantes. Es por ello que la industria de disolventes está considerando alternativas que puedan reducir o eliminar el impacto ambiental negativo que representan. Para reducir la contaminación por disolventes se tienen que encontrar nuevas maneras de producir polímeros que sean "amigables" con el medio ambiente desde un inicio [44].

Debido a las ventajas y facilidades que ofrece el producir polímeros en sistemas dispersos en dióxido de carbono supercrítico, es de gran interés determinar de qué manera las variables de proceso (temperatura, presión, formulación y composición de la mezcla de reacción, concentración de entrecruzante y tensoactivo) afectan las propiedades del copolímero y el grado de conversión alcanzado, así como los contenidos de sol y gel en este sistema de polimerización.



**Figura 1. Diagrama Presión-Temperatura para el CO<sub>2</sub>**

Para el caso del dióxido de carbono, las condiciones en el punto crítico son; temperatura crítica de 31.8°C y presión crítica de 73.8 bar. Si los valores de T y P del sistema son superiores a aquellos del punto crítico nos encontraremos en la región de fluido supercrítico.

La mayoría de las polimerizaciones reportadas en scCO<sub>2</sub> son sistemas heterogéneos debido a la baja solubilidad de los polímeros en este medio, ya que sólo los polímeros fluorados y siliconados alcanzan una completa solubilidad en scCO<sub>2</sub> [45].

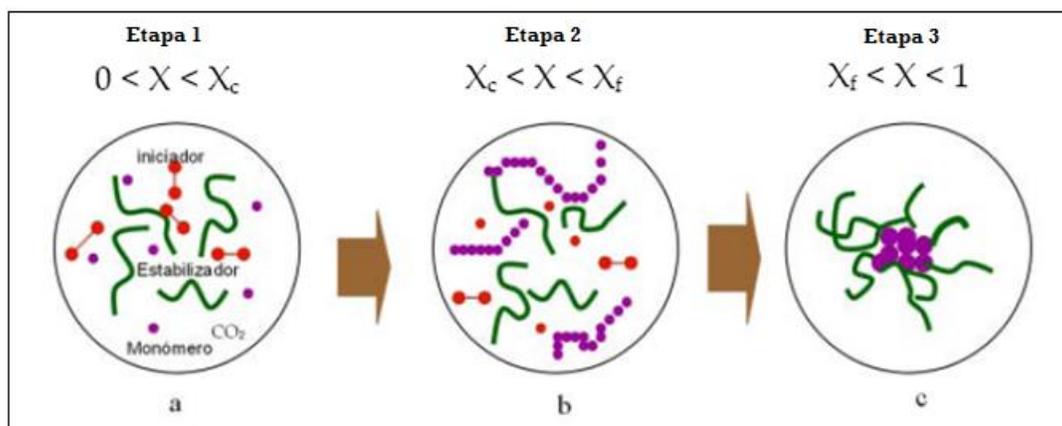
La polimerización en dispersión comprende 3 etapas. En la primera etapa el sistema reactivo es una mezcla homogénea de monómero, iniciador, estabilizador polimérico soluble y disolvente (que en este caso es el scCO<sub>2</sub>), muy parecido a lo que sucede en una polimerización en solución. Esta primera etapa comienza desde el inicio de la polimerización hasta que se alcanza un tamaño crítico de cadena volviéndose insoluble el polímero formado. Es entonces cuando precipita y da paso a una segunda fase. En este momento el tensoactivo toma un papel determinante para estabilizar las partículas recién formadas, evitando que éstas se aglomeren. Las partículas contienen polímero "vivo", polímero "muerto", monómero, iniciador y CO<sub>2</sub>. En los polímeros entrecruzados la solubilidad se ve afectada por la aparición del punto de gelación. Puede suceder que la aparición de la fase dispersa ocurra casi al inicio de la reacción [46].

La segunda etapa comienza con la aparición de la fase dispersa. En esta etapa la polimerización procede tanto en la fase continua como en la fase dispersa. Las partículas poliméricas crecen consumiendo el monómero que se difunde hacia su interior y por el polímero que es adsorbido. La segunda etapa termina cuando el monómero se agota en

la fase continua; es decir, cuando se alcanza una conversión de monómero  $X_f$ .

Finalmente, en la tercera etapa, la polimerización continúa en el interior de las partículas poliméricas y termina hasta que se agota el monómero que se encuentra en su interior, cuando la polimerización alcanza un valor  $X \leq 1$ .

En las partículas se observa un aumento en la rapidez de polimerización debido a efectos difusionales, en particular de autoaceleración (efecto gel o Trommsdorf). Cuando se alcanza el punto de gelación se dice que el peso molecular de la red polimérica tiende a un valor muy alto debido a que la red crece al incorporar cadenas lineales, disminuyendo el peso molecular de la parte soluble.



**Figura 2.** Representación de las etapas de la polimerización en dispersión y la formación de partículas, a) fase homogénea, b) crecimiento de cadena hasta un tamaño crítico, c) estabilización de las partículas por la adsorción superficial del tensoactivo<sup>[46]</sup>

## **2.5 Síntesis de polímeros NMRP en $CO_2$ supercrítico**

En la actualidad uno de los retos aún vigentes en las polimerizaciones radicálicas controladas es el poder obtener arquitecturas controladas en medios benignos con el medio ambiente, tales como el agua o dióxido de carbono en condiciones supercríticas. Por este motivo, recientemente

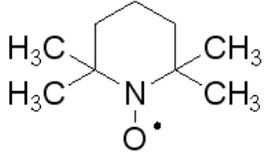
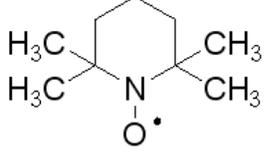
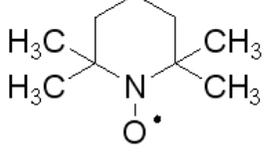
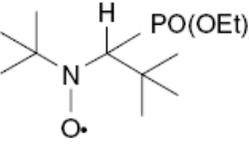
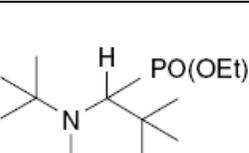
el dióxido de carbono en condiciones supercríticas ( $\text{scCO}_2$ ) ha ganado reputación como medio en el cual llevar a cabo la síntesis de polímeros [47,48]. Entre sus principales ventajas, en comparación con los disolventes orgánicos tradicionales, están su benevolencia hacia el medio ambiente y su punto crítico fácilmente alcanzable. A condiciones supercríticas, el  $\text{scCO}_2$  posee una combinación de propiedades entre líquido y gas. Su tensión superficial y viscosidad, similares a las de un gas, ayudan a facilitar el transporte y reducen efectos de control difusional. Por otro lado, el parámetro de solubilidad, la constante dieléctrica y la densidad son como la de un líquido y son fácilmente ajustables de acuerdo a las condiciones de polimerización requeridas. Además hay otras ventajas, tales como su bajo costo, que es no flamable, su amplia disponibilidad y su facilidad de remoción.

Las polimerizaciones CRP en fase heterogénea resultan de un nivel de complejidad mayor ya que la cinética de polimerización se complica debido a la partición de especies en las distintas fases. La rapidez de transporte de las especies durmientes hacia el sitio de reacción, las reacciones en la fase continua, la selección de surfactante, el control de la distribución de tamaños de partícula (PSD) y la solubilidad, así como el transporte del agente controlador, son aspectos adicionales que hacen más complicadas las polimerizaciones CRP en fase dispersa [49,50].

A continuación se presenta en la Tabla 3 un resumen de las investigaciones recientes reportadas en la literatura sobre la técnica NMRP y su aplicación en sistemas heterogéneos utilizando  $\text{scCO}_2$  como disolvente en la polimerización. Se incluyen el controlador y su estructura molecular, las condiciones de operación, una breve descripción de cada artículo, así como autores y título de las referencias bibliográficas.

**Tabla 3. Artículos revisados sobre polimerización NMRP en dióxido de carbono en condiciones supercríticas**

Título	Controlador	Estructura Molecular del controlador	Condiciones de Operación	Descripción	Referencia y Autores
Primer NMRP de Estireno en scCO <sub>2</sub> [51]	<b>SG1</b> <i>N-tert-butil-N-(1-dietil fosfono-2,2-dimetilpropil)-N-oxilo</i>		T= 110 °C P= 42 MPa	Se utilizó SG1-PDMS como estabilizador-iniciador y se polimerizó Sty en dispersión. Se consiguieron altas conversiones y producto en partículas.	Aldabbagh, Zetterlund, Okubo, Ryan (2005)
Dispersión STY scCO <sub>2</sub> con alcoxiamina como iniciador y estabilizador [52]	<b>SG1</b> <i>N-tert-butil-N-(1-dietil fosfono-2,2-dimetilpropil)-N-oxilo</i>		T= 110 °C P= 42 MPa	Polimerización de Sty en dispersión utilizando SG1-PDMS como iniciador y estabilizador. Se compararon masa contra dispersión, consiguiendo conversiones de hasta el 60%.	Aldabbagh, Zetterlund, Okubo (2006)
Polimerización NMRP en dispersión de Estireno en scCO <sub>2</sub> utilizando usando un polydimetilsiloxan o como estabilizador [53]	<b>SG1</b> <i>N-tert-butil-N-(1-dietil fosfono-2,2-dimetilpropil)-N-oxilo</i>		T= 110 °C P= 42 MPa	Se comparó la polimerización en dispersión contra una en solución (tolueno), la cual procedió 20% más rápido.	Aldabbagh, Zetterlund, Minami, Okubo (2006)
Polimerización NMRP de STY-DVB en precipitación en CO <sub>2</sub> supercrítico [54]	<b>SG1</b> <i>N-tert-butil-N-(1-dietil fosfono-2,2-dimetilpropil)-N-oxilo</i>		T= 110 °C P= 42 MPa	Copolimerización NMRP de STY en scCO <sub>2</sub> comparando crecimiento de cadena y conversión contra experimentos en masa con AIBN como iniciador. La polimerización en masa procedió 1.58 veces más rápida.	Zetterlund, Okubo, Fawaz (2007)
Polimerización NMRP de Estireno en scCO <sub>2</sub> : efecto de la carga de monomero y del control del nitróxido [55]	<b>SG1 Y TIPNO</b>		T= 110 °C P= 30 MPa  600 RPM	El control en la polimerización por precipitación en scCO <sub>2</sub> para los 2 controladores fue mejor que en masa para los 2 casos. El TIPNO presentó un ligero mejor control en los PM. Conversiones mayores al 65%.	Aldabbagh, Zetterlund, Okubo (2008)

Surfactantes poliméricos a base de silicon y fluorados en las polimerización NMRP en $scCO_2$ <sup>[56]</sup>	<b>TEMPO</b> 2,2,6,6-tetrametil-oxipiperidinilo		T= 130 °C P= 19.1 MPa	Estudio del efecto de surfactantes siliconados y fluorados en la polimerización de estireno, reflejando mejor resultado los tipo fluorados. PDI = 1.2-1.4 y conversiones mayores 35%.	Ramirez, Posada, Saldivar, Luna-Barcenas, (2009)
Polimerización radicalica controlada/vivient e heterogenea en $CO_2$ supercrítico <sup>[57]</sup>	<b>TEMPO</b> <b>TIPNO</b> <b>SG1</b>		Varias	Breve revisión bibliografica de polimerización controlada heteogenea en $CO_2$ supercrítico.	Zetterlund, Okuba, Fawaz (2009)
Polimerización NMRP en $scCO_2$ De MMA expandido <sup>[58]</sup>	<b>TEMPO</b> 2,2,6,6-tetrametil-oxipiperidinilo		T= 90 °C P= 7 MPa 1400 RPM	Polimerización de MMA y modelado en $scCO_2$ expandido comparada con su respectivo sistema en masa. Conversiones bajas a tiempos de reacción altos.	Zetterlund, Lucien, Frank (2010)
Polimerización NMRP en dispersión de MMA usando estabilizadores <sup>[59]</sup>	<b>SG1</b> <i>N-tert-butil-N-(1-dietil fosfono-2,2-dimetilpropil)-N-oxilo</i>		T= 70 - 100 °C P= 30 bar	Polimerización de MMA en dispersión en $scCO_2$ en presencia de un estabilizador $CO_2$ - filico generado "in situ".	Grignard, Phan, Bertin, Gimes, Detrembleur (2010)
Efecto de la carga de monomero y de la presión en la formación de partícula en una polimerización NMRP en $scCO_2$ <sup>[60]</sup>	<b>SG1</b> <i>N-tert-butil-N-(1-dietil fosfono-2,2-dimetilpropil)-N-oxilo</i>		T= 110 Y 118 °C P= 30 MP	Polimerización de STY y t-BA en precipitación, en $scCO_2$ . Estudio del tamaño crítico de cadena y de la formación de partículas, variando la relación de monómero.	Aldabbagh, Zetterlund, O'connor (2010)

# **Capítulo 3**

## ***Desarrollo Experimental***

### **3.0 Desarrollo Experimental**

#### **3.1 Reactivos y equipo**

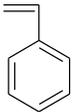
El estireno fue obtenido de Sigma Aldrich (99% SA972-4L). Se removieron impurezas y el inhibidor por medio de la aplicación de un lavado por triplicado con una solución de NaOH al 10% en peso y posteriormente se secó durante 24 hrs con MgSO<sub>4</sub> para finalmente filtrarlo y destilarlo al vacío a una temperatura de 22°C.

El divinilbenceno (Sigma Aldrich 414565-250ML) fue adquirido como una mezcla técnica de isómeros (p-DVB y m-DVB) con aproximadamente 80% de DVB en peso y fue utilizado como se recibió. Esta mezcla comercial contiene monómeros de m-divinilbenceno, p-divinilbenceno, m-etilvinilbenceno y p-etilvinilbenceno.

El Peroxido de dibenzolio(BPO) fue utilizado como iniciador de radicales libres. Se obtuvo de Azko Novel Chemicals (97%), el cual se sometió a un proceso de recristalización con metanol un par de veces para purificarlo. Como controlador para el proceso de polimerización NMRP se usó TEMPO (99% T7263) proveniente de Sigma Aldrich purificado por sublimación y se utilizó como se recibió.

Se utilizó un estabilizador de fuente comercial (Krytox 257FSL de Dupont) el cual se usó como se recibió. Finalmente, el CO<sub>2</sub> al 99.99% de pureza (Praxair), se usó sin ningún tratamiento posterior.

**Tabla 4. Reactivos utilizados en la etapa experimental**

Reactivo (No. CAS)	Función	Nombre	Descripción	Estructura Química	PM (g/mol)
STY (100-42-5)	Monómero	Estireno	Monómero.		104.15



### **Celda de reacción**

Las reacciones se llevaron a cabo en un par de celdas de 38 mL de capacidad, construidas en acero inoxidable 316 diseñadas para operar a altas presiones. La alimentación se realizó utilizando conexiones de tubo de acero inoxidable 1/16 de pulgada y válvulas para alta presión marca High Pressure<sup>®</sup>. Una de las celdas cuenta con dos ventanas laterales y una frontal en la cual se adapta un cristal de zafiro con el fin de observar el interior en el transcurso de la reacción y observar su evolución. La agitación dentro de la celda se llevó a cabo gracias a un agitador magnético y un plato de agitación que se colocó justo debajo de la celda de reacción.



**Figura 4. Celda de reacción.**

### **Calentamiento del reactor presurizado**

Para llegar a la temperatura deseada en la celda de reacción se usó un sistema de calentamiento que consta de unas cintas hechas de Teflon, las cuales se colocaron alrededor de la celda de reacción, controladas por un par de reguladores de voltaje.

### **3.2 Sistema de reacción**

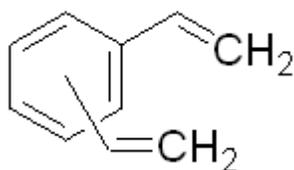
Además de presión y temperatura, otras variables que deben considerarse son: la relación monómero/volumen de reactor, concentración del tensoactivo, relación controlador/iniciador y rapidez de agitación en el reactor.

El sistema experimental que se utilizó para realizar las reacciones de polimerización controlada por nitroxidos vía radicales libres a altas presiones, estuvo determinado por el carácter supercrítico del disolvente y las condiciones de operación mínimas requeridas del sistema, en este caso por arriba del punto crítico del dióxido de carbono (73.8 bares y 31.1°C).

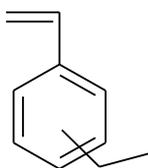
Las condiciones de operación para llevar a cabo la reacción química fueron de 3000 psia y 120°C, que eran las necesarias para realizar la copolimerización NMRP, cumpliendo con las características supercríticas de la fase continua<sup>[46]</sup>.

La copolimerización de estireno/divinilbenceno es una reacción en la que se produce un polímero entrecruzado debido a la presencia y estructura del divinilbenceno y sus isómeros presentes en la mezcla comercial.

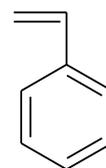
Las estructuras moleculares de los monómeros utilizados en la experimentación son las siguientes:



Isómeros 1,3 y 1,4-  
Divinilbenceno



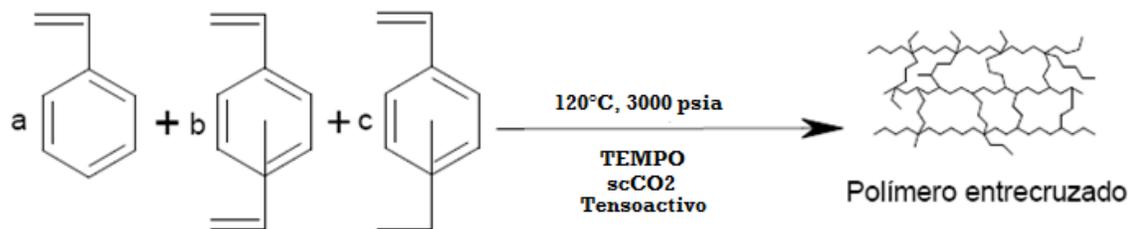
Isómeros 1,3 y 1,4-  
Etilvinilbenceno



Estireno

**Esquema 8. Estructuras moleculares de los monómeros utilizados.**

En los sistemas de copolimerización vinílicos y divinílicos, como es el caso del estireno y la mezcla de isómeros antes mencionados, la ramificación se da cuando se adiciona un radical polimérico a alguno de los dobles enlaces colgantes que permanecen sin reaccionar, los cuales están presentes gracias a los monómeros divinílicos que se han incorporado a la cadena, estas cadenas ramificadas se unen covalentemente dando como consecuencia la formación de entrecruzamiento, por lo tanto, el monómero divinílico sirve como comonomero en la reacción de polimerización a la vez de actuar como agente entrecruzante.

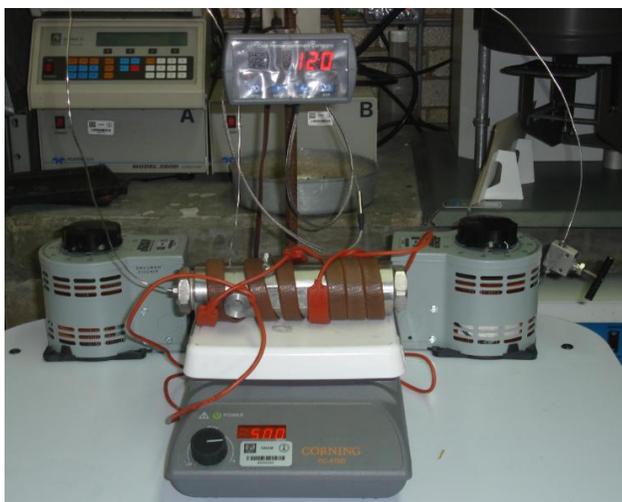


**Esquema 9. Reacción de polimerización, producción de entrecruzamiento y redes poliméricas.**

El copolímero de estireno / divinilbenceno ha encontrado abundantes aplicaciones entre las cuales podemos encontrar resinas de intercambio iónico<sup>[61-64]</sup>, como medio para inmovilizar enzimas<sup>[65]</sup> en columnas cromatográficas y como medio para modificar la resistencia de otros materiales. Puede ser usado en un amplio intervalo de pH y es posible modificar su superficie, de modo que puede ser usado como soporte catalítico, entre otras aplicaciones<sup>[66]</sup>.

En la figura 5 se puede observar el sistema experimental montado, el cual está constituido por la celda de reacción, las cintas de

calentamiento que rodean la celda controladas a través de 2 reguladores de voltaje, una parrilla de agitación que promueve el mezclado dentro de la celda, un termopar y una pantalla que permite hacer y visualizar la medición de temperatura, respectivamente. Este sistema se utilizó durante todo el experimento.



**Figura 5. Sistema experimental montado.**

La recuperación del producto es una parte importante del proceso y conlleva ciertos riesgos, por lo que se debe proceder con mucho cuidado para liberar la presión generada por el  $\text{CO}_2$  del sistema dentro de la celda y poder recuperar el polímero formado.



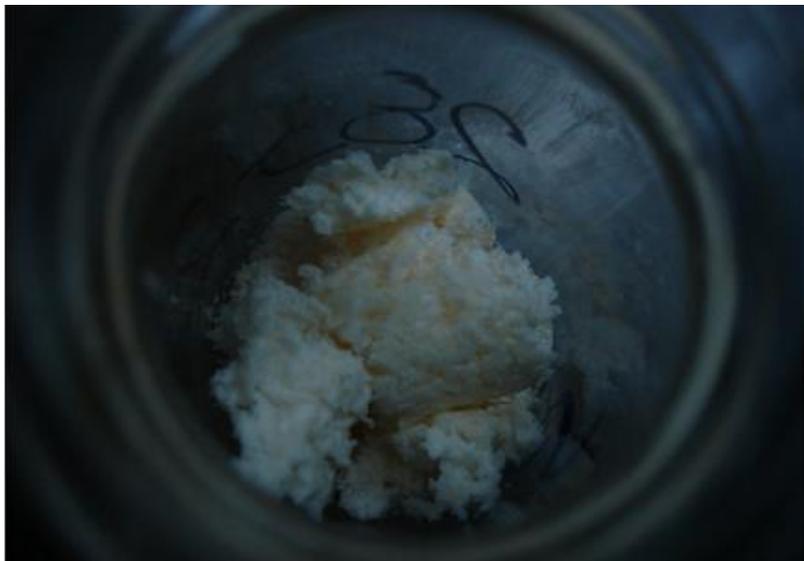
**Figura 6. Recuperación del producto.**

En la siguiente figura se puede observar el material polimérico dentro de la celda de reacción, después de haber despresurizado.



**Figura 7. Polímero producido en celda.**

El polímero obtenido fue recuperado en vasos de precipitados y se dejó secar dejando que el estireno residual se volatilizara en su totalidad. Se observa tanto en la figura 7 como la 8, que el producto obtenido formo aglomerados de partículas, lo que indica que el mezclado no es muy eficiente en este sistema de reacción.



**Figura 8. Polímero recuperado.**

El polímero se cuantificó por gravimetría. El procedimiento fue pesar el polímero recuperado diariamente hasta obtener peso constante, lo cual indica que el monómero residual se volatilizó en su totalidad. La ecuación para determinar la conversión de monómero fue la siguiente:

$$\% \text{ (Conversión)} = \frac{((\% \text{ Sólidos} * m(\text{monómero}) / 100) + m(\text{Iniciador}) + m(\text{tensoactivo}) + m(\text{TEMPO}))}{m(\text{monómero})}$$



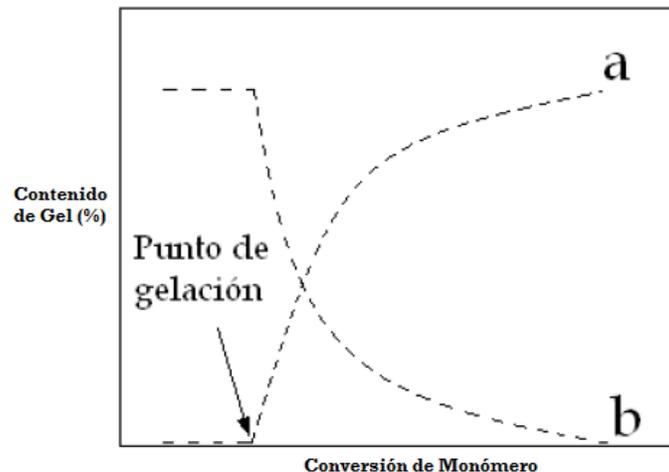
**Figura 9. Polímero caracterizado por gravimetría.**

### **3.3 Técnicas de caracterización**

Durante la síntesis del material polimérico entrecruzado, es característico que en algún punto de la reacción se obtenga una fracción de polímero insoluble, mejor conocida como gel. El gel es insoluble en todos los disolventes a temperaturas elevadas, bajo condiciones en las cuales no ocurre degradación del polímero. El punto de gelación está íntimamente relacionado con la formación del gel y es identificado como el fenómeno en donde al alcanzar cierto grado de conversión, el peso molecular promedio en peso,  $M_w$ , crece tanto que se dice que alcanza un valor "infinito"; en este momento las moléculas se han entrecruzado unas con otras para formar moléculas macroscópicas<sup>[67]</sup>.

La porción del polímero que permanece soluble en los disolventes se conoce como fracción sol. A medida que la polimerización procede más allá del punto de gelación, la cantidad de gel aumenta, dado que las cadenas de polímero de la fracción sol se entrecruzan con el gel. Durante el proceso de gelación, ocurre un dramático cambio físico en la mezcla de reacción, formándose un polímero de viscosidad infinita [67].

La determinación del contenido de sol y gel se hace a partir de técnicas de caracterización adecuadas. Al hacer la separación se obtiene un perfil como el mostrado en el Figura 10 [46]. El perfil (b) corresponde a la parte soluble, la cual disminuye al ser consumida por el gel (a) que crece a costa de ésta.



**Figura 10. Perfiles de fracción peso de la parte gel (a) y la parte sol (b). En el punto de gelación se aprecia un cambio brusco en ambos perfiles**

### **3.3.1 Método de ultracentrifugación**

El método de ultracentrifugación se basa en la acción de un campo de gravitación creado por el giro de la ultracentrífuga a una velocidad muy alta, que permite separar la parte insoluble del material entrecruzado mediante el proceso de precipitación/sedimentación, baja temperatura y

efecto del disolvente, haciendo posible hacer una *determinación correcta del contenido de sol y gel*. Se requiere una ultracentrífuga para sedimentar microgeles del orden de micras. Este método se utiliza en la determinación de gel de materiales entrecruzados. La descripción del proceso a grandes rasgos es la siguiente:

- 1) Pesar aproximadamente 0.12 g de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno y colocarlo dentro de un tubo de ultracentrífuga con su tapa y pesar nuevamente.
- 2) Agregar 12 ml de tolueno y cerrar herméticamente.
- 3) Dejar reposar por 24 horas.
- 4) Preparar tantas muestras como la cantidad de tubos disponibles para colocar dentro del rotor de tal manera que queden balanceados, asegurándose que los tubos que quedan en posiciones contrarias tengan el mismo peso.
- 5) Colocar los tubos dentro del rotor y centrifugar a 18000 rpm por 1 hr a 5°C. En nuestro caso se usó una ultracentrífuga Beckman modelo óptima XL-100K clase H .
- 6) Después del tiempo requerido apagar ultracentrífuga.
- 7) Sacar los tubos, utilizando una jeringa con una pipeta pasteur se extrae la parte soluble del polímero obtenido y se deja la parte insoluble en los tubos para posteriormente medir el índice de hinchamiento.

Una vez centrifugado el polímero, se hace la separación entre parte sol y gel. El porcentaje de gel es una medida de la cantidad de material insoluble y el índice de hinchamiento del entrecruzamiento del material presente en el disolvente seleccionado.

### **3.3.2 Determinación de índice de hinchamiento**

La determinación de índice de hinchamiento permite cuantificar el grado de entrecruzamiento presente en el producto. El procedimiento para determinar el índice de hinchamiento es el siguiente:

- 1) Extraer la parte soluble del tubo de centrifuga (paso 8 de procedimiento de separación de sol/gel).
- 2) Secar los tubos en horno a 80° C, hasta que el gel polimérico esté completamente seco.
- 3) Dejar enfriar los tubos a temperatura ambiente y pesar.
- 4) Por diferencia de peso, calcular el porcentaje de microgel.

# **Capítulo 4.**

## ***Resultados y discusión***

## 4.0 Resultados y discusión

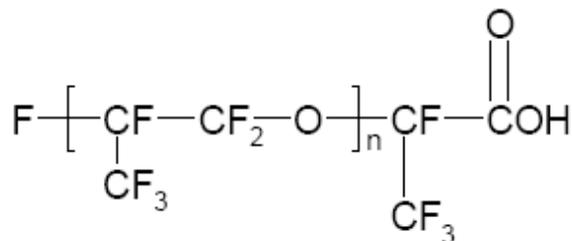
### 4.1. Formulación y condiciones de operación

Se llevaron a cabo estudios experimentales para dar seguimiento a la cinética de copolimerización por radicales libres de estireno y divinilbenceno controlada por TEMPO en dióxido de carbono en condiciones supercríticas en un sistema en dispersión. Se utilizaron distintas formulaciones en las que se variaron las concentraciones iniciales de controlador (TEMPO) y agente entrecruzante (DVB) con el fin de estudiar los efectos de estas variables sobre la cinética de copolimerización y la cantidad de sol y gel.

Se realizaron un total de 8 corridas experimentales correspondientes cada una con el seguimiento de una cinética, la cual está constituida a su vez por 8 puntos experimentales.

Para cada reacción se tomaron 8 g de monómero como base de cálculo, utilizando una relación monómero/volumen de reacción de 22% p/v. Las condiciones experimentales fueron las mismas en todos los experimentos, es decir 3000 psia y 120 °C.

El tensoactivo comercial utilizado en los experimentos fue el Krytox 257 FSL proveniente de DuPont, cuyo peso molecular es de 2500 g/mol y su estructura se indica en el Esquema 10.



**Esquema 10. Estructura molecular del Krytox 257 FSL.**

La concentración inicial del tensoactivo utilizada para todos los experimentos fue de 5% respecto al peso inicial de monómero total. Este valor de concentración de tensoactivo se encuentra en un intervalo

adecuado, reportado y utilizado previamente en experimentos similares [68].

En todos los experimentos se utilizaron las siguientes condiciones de operación: **120° C y 3000 psia**, concentración inicial de tensoactivo de 5% en peso con respecto al monómero, y concentración de iniciador (BPO) de 1% peso con respecto al monómero.

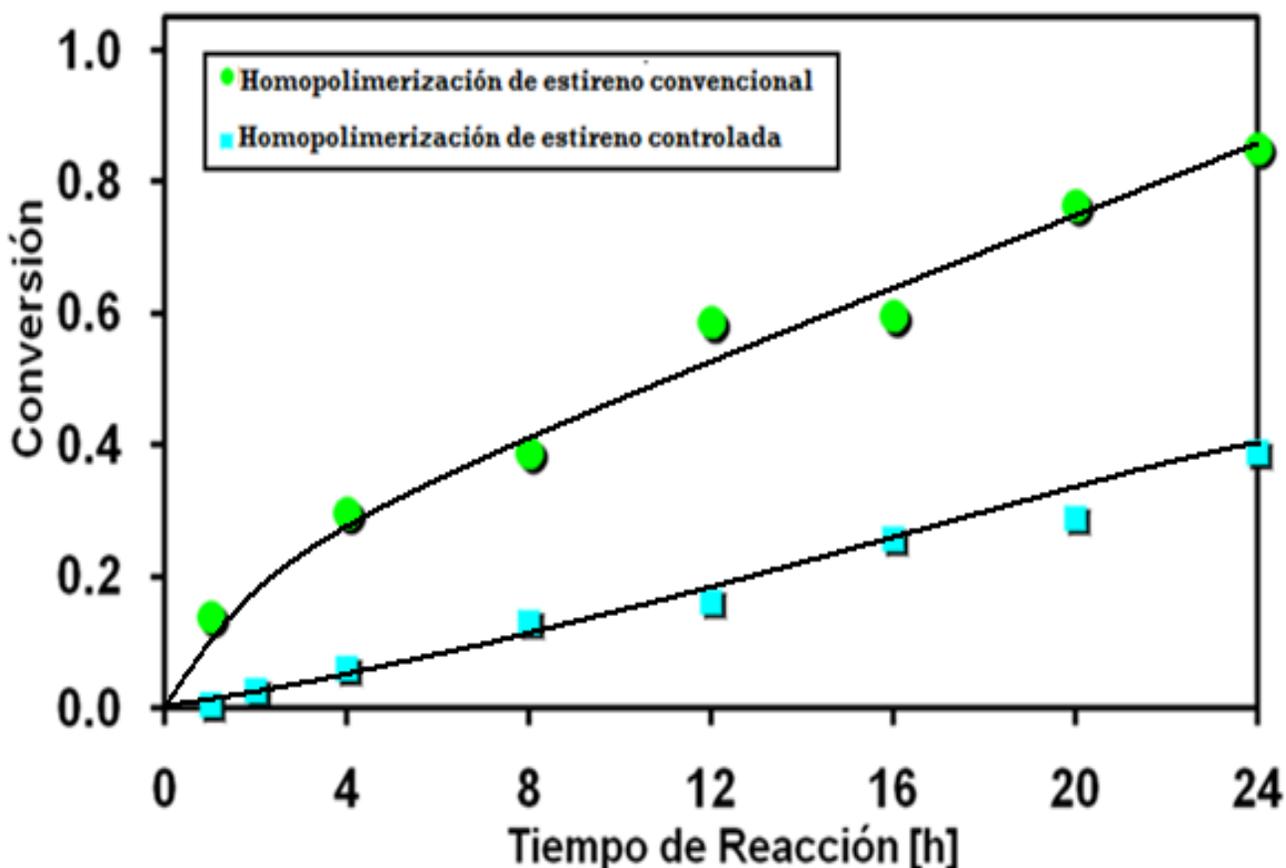
A continuación se presentan en la Tabla 5 las formulaciones específicas para cada corrida experimental.

**Tabla 5. Formulaciones usadas**

Corrida Experimental	Descripción del experimento	Wt%(STY+EVB)	Entrecruzante DVB (wt% respecto al monómero)	Controlador (TEMPO)	Relación $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$ .
1	<b>Homopolimerización Convencional</b> por radicales libres de estireno	100 %	0 %	No	0
2	<b>Homopolimerización NMRP</b> de estireno	100%	0 %	Si	1.1
3	<b>Copolimerización Convencional</b> por radicales libres de STY-DVB	99 %	1%	No	0
4	<b>Copolimerización NMRP</b> de STY-DVB	99%	1 %	Si	1.1
5	<b>Copolimerización NMRP</b> por radicales libres de STY-DVB, utilizando $[\text{DVB}]_0= 1.5\%$	98.5 %	1.5 %	Si	1.1
6	<b>Copolimerización NMRP</b> de STY-DVB, utilizando $[\text{DVB}]_0= 3\%$	97 %	3 %	Si	1.1
7	<b>Copolimerización NMRP</b> de STY-DVB, utilizando $[\text{TEMPO}]_0/[\text{I}]_0= 1.6$	99%	1%	Si	1.6
8	<b>Copolimerización NMRP</b> de STY-DVB, utilizando $[\text{TEMPO}]_0/[\text{I}]_0= 3$	99%	1%	Si	3

#### **4.2 Comparación entre homopolimerización de estireno convencional y controlada, usando TEMPO,**

En la Figura 11 se presentan los resultados obtenidos en cuanto a conversión total de monómero para los casos de la homopolimerización por radicales libres de estireno convencional y homopolimerización por radicales libres de estireno controlada por TEMPO (corridas experimentales 1 y 2 , respetivamente, de la Tabla 5 ).



**Figura 11. Homopolimerización de estireno Convencional vs Controlada.**

En la homopolimerización por radicales libres de estireno convencional se alcanzan altas conversiones, aproximadamente el 80% en 20 hrs. de reacción, coincidiendo con altas conversiones alcanzadas en los experimentos de *McHale et al.* <sup>[80]</sup> en un sistema por radicales libres convencional de estireno en precipitación en  $\text{scCO}_2$  a  $110^\circ\text{C}$ .

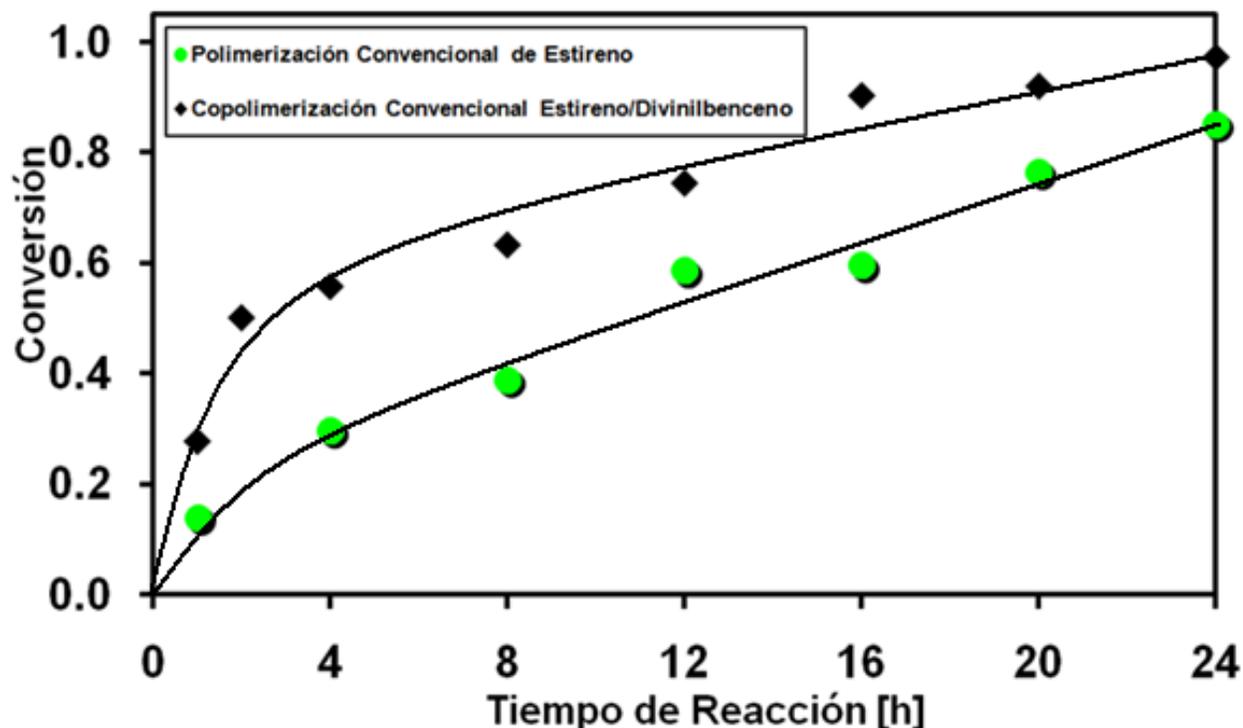
La temperatura de reacción es de gran importancia en la naturaleza de la polimerización para conseguir altas conversiones. Canelas et al. [81,82] reportaron bajas conversiones para la polimerización de estireno a 65 °C en 24 hrs.

También se observa en la Figura 11 que en la polimerización controlada con TEMPO se alcanzan conversiones menores, en comparación con la polimerización por radicales libres convencional. La polimerización por radicales libres convencional alcanza valores de conversión por arriba del 80%, mientras que la polimerización controlada alcanza valores de conversión por debajo del 40% a 24 hrs de reacción. Ello se debe a la acción del controlador en la reacción de polimerización. La presencia de reacciones de activación/desactivación y el consecuente crecimiento gradual y lento de las cadenas de polímero, como se explica en la sección 2.2.4.1 de la presente tesis.

### **4.3 Copolimerización con entrecruzamiento de estireno/divinilbenceno**

#### **4.3.1 Comparación entre homopolimerización convencional de estireno y copolimerización convencional de estireno/divinilbenceno**

En la Figura 12 se aprecia el efecto de la presencia de entrecruzante en la rapidez de polimerización en una polimerización controlada contra el caso de homopolimerización convencional.



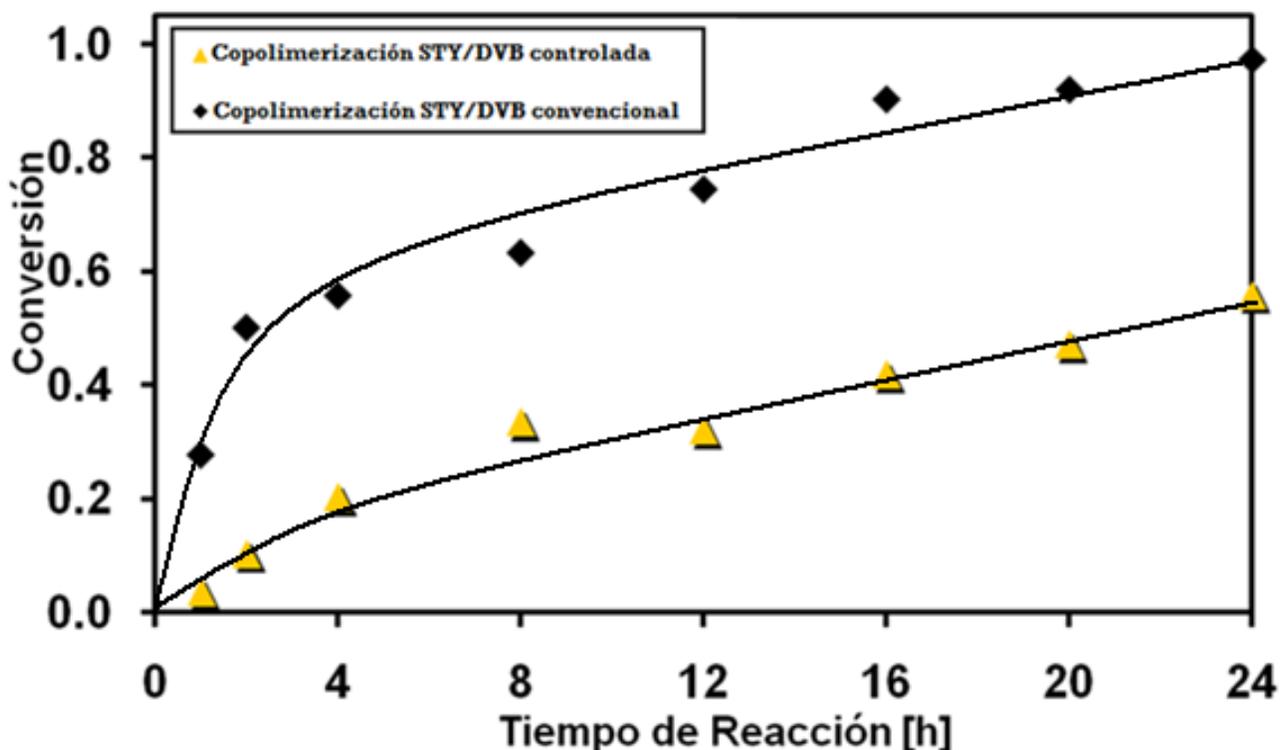
**Figura 12. Polimerización Convencional vs Copolimerización Convencional.**

La copolimerización convencional por radicales libres en presencia de 1% en peso de entrecruzante (DVB) alcanza valores de conversión mayores a tiempos menores de reacción, en comparación con la polimerización por radicales libres de estireno.

En ambas reacciones se obtuvieron valores de conversión por arriba del 80% a 24 hrs de reacción, aunque en el experimento 3 (copolimerización convencional de estireno/divinilbenceno) la rapidez de polimerización es mayor, debido principalmente a las estructuras moleculares de la mezcla de isómeros 1,3 y 1,4-Divinilbenceno y 1,3 y 1,4-, Etilvinilbenceno (estructuras mostradas en el esquema 8), contenidas en la mezcla DVB80, las cuales presentan dos sitios reactivos con dobles ligaduras.

### 4.3.2 Comparación entre copolimerización convencional y controlada de estireno/divinilbenceno

En este caso, se estudia el efecto que tiene la presencia del controlador TEMPO en una copolimerización radicalica controlada comparada contra una copolimerización por radicales libres convencional correspondientes a las corridas experimentales 3 y 4 de la Tabla 5, respectivamente.



**Figura 13. Copolimerización Controlada vs Copolimerización Convencional.**

La copolimerización por radicales libres convencional genere valores de conversión más altos, como era de esperarse, ya que la acción del controlador TEMPO, adicionado en una relación molar  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0=1.1$ , ocasiona la disminución en los valores de conversiones durante la reacción, como se observa en la Figura 13.

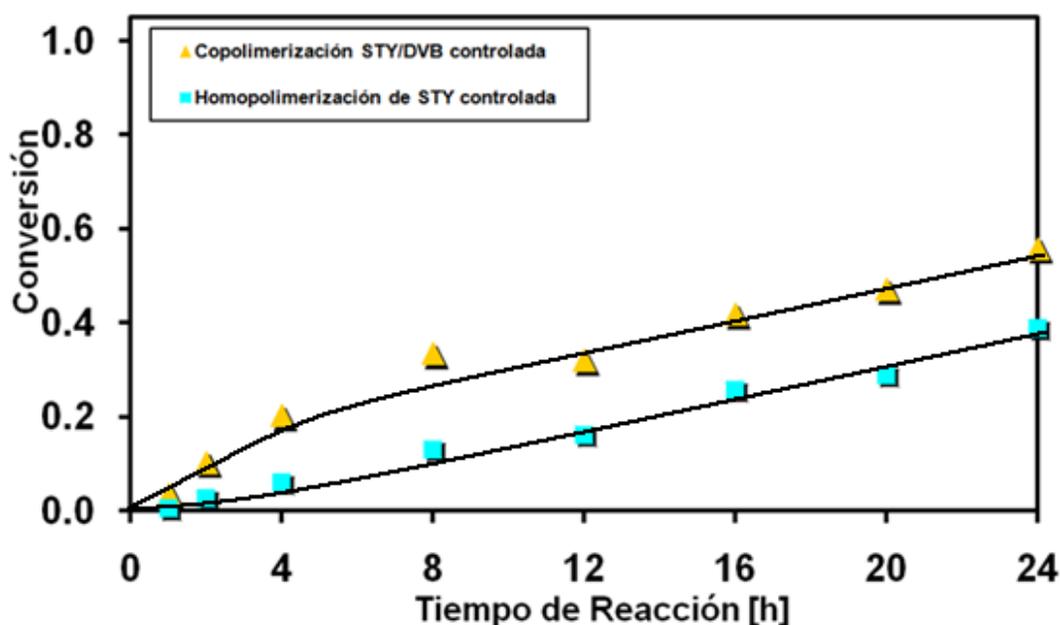
En la copolimerización convencional por radicales libres se alcanza casi el 80% de conversión de monómero en 12 hrs de reacción, mientras que

la copolimerización radicalica controlada se alcanza una conversión de monómero apenas mayor al 50% a las 24 hrs de reacción, mostrando que el TEMPO tiene un efecto de disminución en los valores conversión de monómero.

También se logra observar que en las primeras dos horas de reacción de copolimerización por radicales libres convencional existe una rapidez de polimerización alta, esto debido a que el entrecruzamiento provocado por el DVB suele darse mayoritariamente en las primeras horas de reacción<sup>[15]</sup>.

#### **4.3.3 Comparación entre homopolimerización controlada de estireno, usando TEMPO, y copolimerización controlada de estireno/divinilbenceno**

La Figura 14 presenta la comparación entre las corridas experimentales 2 y 4 de la Tabla 5. Es posible hacer la comparación de estos experimentos ya que ambos experimentos son controlados por TEMPO en una relación  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0=1.1$  y las condiciones de operación son las misma, lo único que varía es la presencia de entrecruzante. La corrida experimental 4 presenta una concentración inicial de entrecruzante de  $[\text{DVB}]_0= 1\%$ , mientras el experimento 2 no contiene agente entrecruzante en su formulación.



**Figura 14. Comparación de la cinética de reacción entre homopolimerización controlada de estireno y copolimerización controlada de estireno/divinilbenceno controlada.**

La homopolimerización controlada de estireno, corrida experimental 2 de la Tabla 5 ,  $[DVB]_0 = 0\%$ ,  $[TEMPO]_0/[I]_0 = 1.1$  , presenta valores menores de conversión debido a que la estructura del monómero estireno solo presenta un sitio reactivo, lo cual le permite únicamente formar cadenas poliméricas lineales. Además, la presencia del controlador implica la formación de especies durmientes, las cuales limitan la conversión, impidiéndole alcanzar conversiones mayores al 50% en 24 hrs de reacción.

La cinética de copolimerización controlada de estireno/divinilbenceno, corrida experimental 4,  $[DVB]_0 = 1\%$ ,  $[TEMPO]_0/[I]_0 = 1.1$ , se ve favorecida al agregar DVB80 ya que sus dos sitios reactivos favorecen la rapidez de polimerización para alcanzar mayores conversiones y posibilita la formación de redes, mientras que el TEMPO permite que la red sea más homogénea en su estructura y limita la conversión.

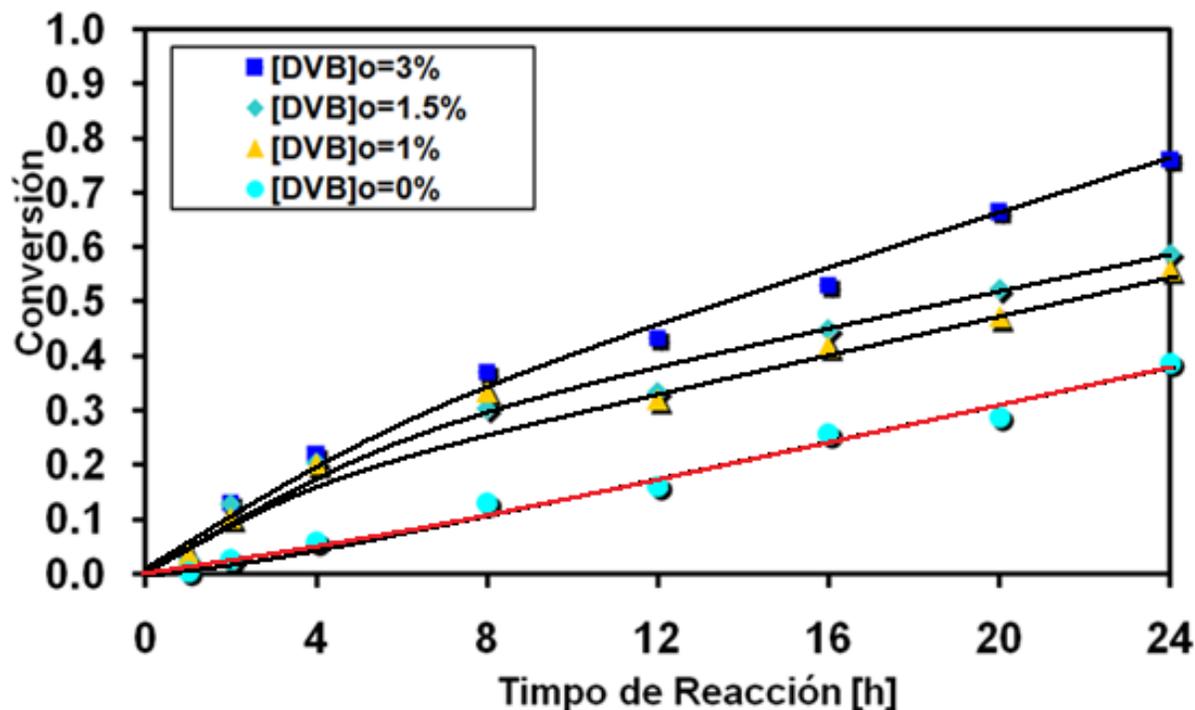
#### **4.3.4 Efecto de las condiciones de reacción en rapidez de copolimerización y evolución de formación de la red en copolimerización de estireno/divinilbenceno**

##### **4.3.4.1 Efecto de la concentración de entrecruzante**

El estudio que se realizó para analizar el efecto de la variación del entrecruzante sobre la conversión de monómero, consistió en hacer 4 corridas experimentales en las que se varió la concentración inicial de entrecruzante de la siguiente manera: 0%, 1%, 1.5% y 3% en peso con respecto al monómero (corridas experimentales 2, 4, 5 y 6 de la tabla 4), manteniendo constante la relación  $[TEMPO]_0/[BPO]_0 = 1.1$ .

La relación [controlador]/ [iniciador] debe ser mayor a 1 para asegurar que la cantidad de radicales persistentes a lo largo de la polimerización sea suficiente para atrapar las cadenas en crecimiento, como se explica en la sección 2.2.4.1<sup>[31]</sup>.

La formulación de los experimentos se muestra con mayor detalle en la Tabla 5.



**Figura 15. Efecto sobre conversión de la variación de la concentración de entrecruzamiento.**

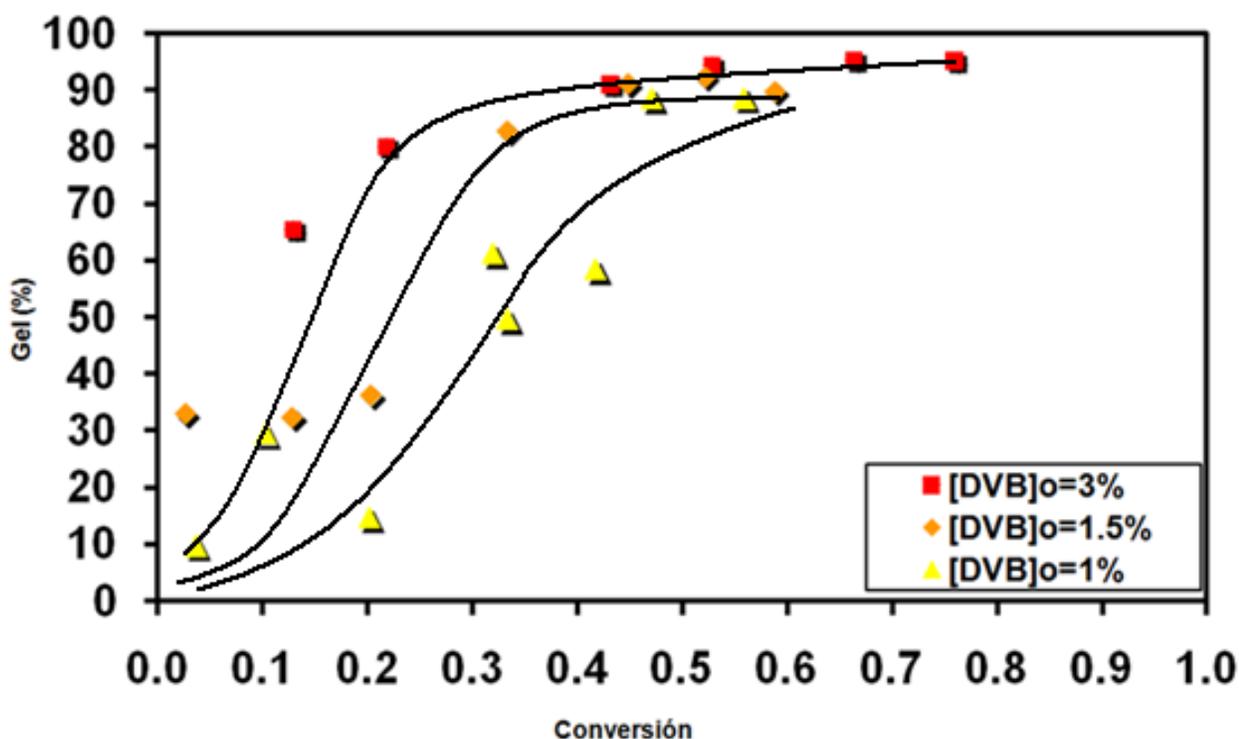
La Figura 15 muestra el efecto que tiene el incremento de la concentración inicial de entrecruzante sobre la conversión de monómero y la rapidez de polimerización. Se observa que el incremento de la concentración inicial de entrecruzante provoca un aumento en la rapidez de polimerización, debido a los isómeros que actúan como entrecruzante (contenidos en la mezcla DVB80), ya que presentan una mayor reactividad, causada por mayor concentración de sitios reactivos.

También es posible observar en la Figura 15, que en las corridas experimentales  $[DVB]_0 = 1\%$ ,  $1.5\%$ ,  $3\%$  (4, 5 y 6 respectivamente de la Tabla 5) la variación en la concentración inicial de entrecruzante no presenta un efecto apreciable en la conversión de monómero en las primeras 8 hrs de reacción.

Al seguir la cinética de polimerización para los casos de concentración inicial de entrecruzante  $[DVB]_0 = 1\%$  y  $1.5\%$  se observan valores similares de conversión de monómero a lo largo de todos los tiempos de reacción, con diferencias apenas perceptibles. Un mayor efecto de la concentración de entrecruzante sobre la conversión de monómero se

logra apreciar para el caso  $[DVB]_0 = 3\%$ , donde a partir de 12 hrs de reacción se observa un incremento en la conversión con respecto a los experimentos  $[DVB]_0 = 1\%$  y  $1.5\%$ , mientras que el experimento con  $[DVB]_0 = 0\%$ , presenta conversiones menores en comparación con el resto de los experimentos.

En la Figura 16 se aprecia la evolución del porcentaje de gel del copolímero para el sistema de copolimerización de estireno/divinilbenceno en dispersión en  $scCO_2$  con variación de la concentración inicial de entrecruzante al 1%, 1.5% y 3% en peso con respecto al monómero (corridas experimentales 4, 5 y 6 de la Tabla 5).



**Figura 16. Efecto de la cantidad de entrecruzante sobre la evolución del porcentaje gel en la copolimerización estireno/divinilbenceno.**

Se puede observar que conforme aumenta la cantidad de entrecruzante en el sistema, el punto de gelación se consigue a conversiones más bajas. Para el caso  $[DVB]_0 = 1\%$  se observa que el punto de gelación se localiza aproximadamente al 30% de conversión, mientras que para el caso  $[DVB]_0 = 1.5\%$  se observa ligeramente arriba del 20% de conversión. En el caso de  $[DVB]_0 = 3\%$  se alcanza a conversiones

muy bajas y no se tienen puntos que indiquen claramente a qué conversiones comienza el punto de gelación.

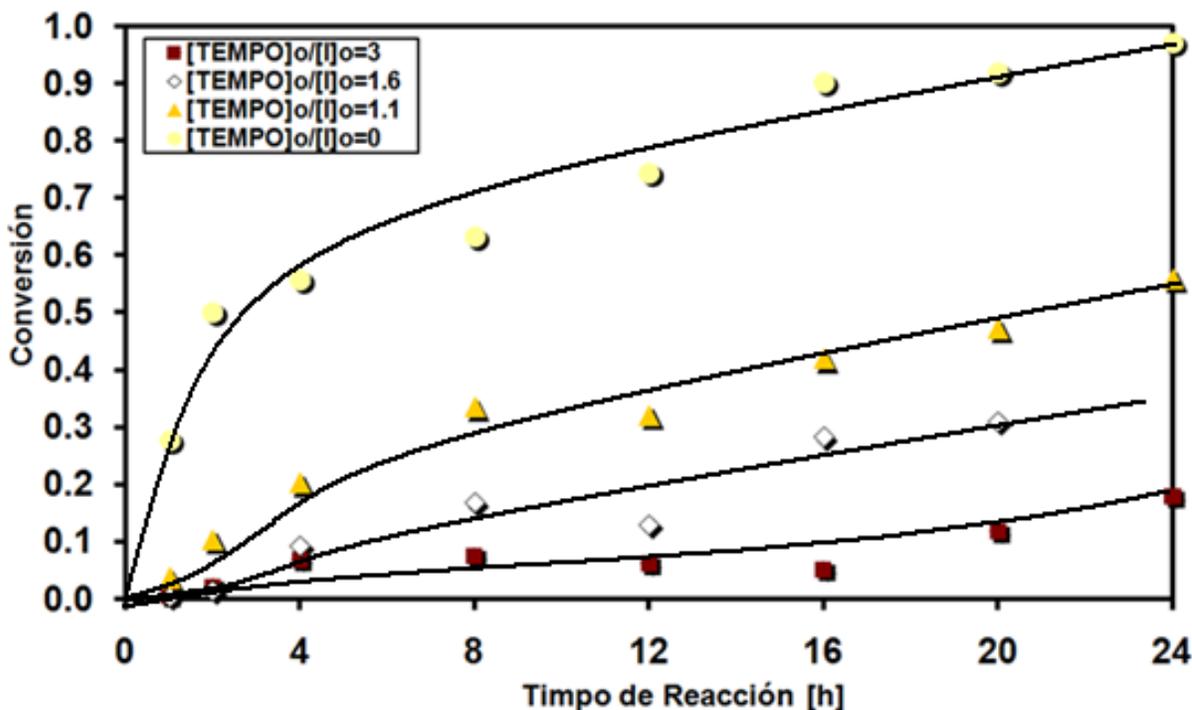
Lo anterior se explica debido a que a medida que la concentración de DVB aumenta en el sistema, aumenta también el entrecruzamiento entre las moléculas, creando redes poliméricas entrecruzadas y llegando a la formación de moléculas macroscópicas llamadas geles.

#### **4.3.4.2 Efecto del cociente [Controlado] / [Iniciador]**

Finalmente, se analizan los resultados del estudio del efecto de la relación  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$  sobre la conversión y la rapidez de copolimerización de estireno y divinilbenceno controlada por TEMPO en dióxido de carbono en condiciones supercríticas en dispersión. En este caso la relación  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$  se varió en 4 niveles (0, 1.1, 1.6, 3, corridas experimentales 3, 4, 7 y 8 respectivamente de la Tabla 5). La concentración de entrecruzante permaneció constante en 1% en peso respecto al monómero. Las formulaciones se pueden consultar con más detalle en la Tabla 5.

Los resultados de la figura 17 muestran que el efecto que tiene el aumento de la relación molar  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$  es reducir la rapidez de polimerización y la conversión de monómero debido a que a mayor cantidad de controlador existe mayor participación de especies durmientes y reacciones intermitentes de activación reversible.

El experimento en ausencia de controlador con relación  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{I}]_0 = 0$  (corrida experimental 3 de la tabla 5) presenta conversiones altas y una mayor rapidez de polimerización en comparación con las copolimerizaciones controladas, en las cuales no existen especies durmientes ni reacciones de activación/desactivación.



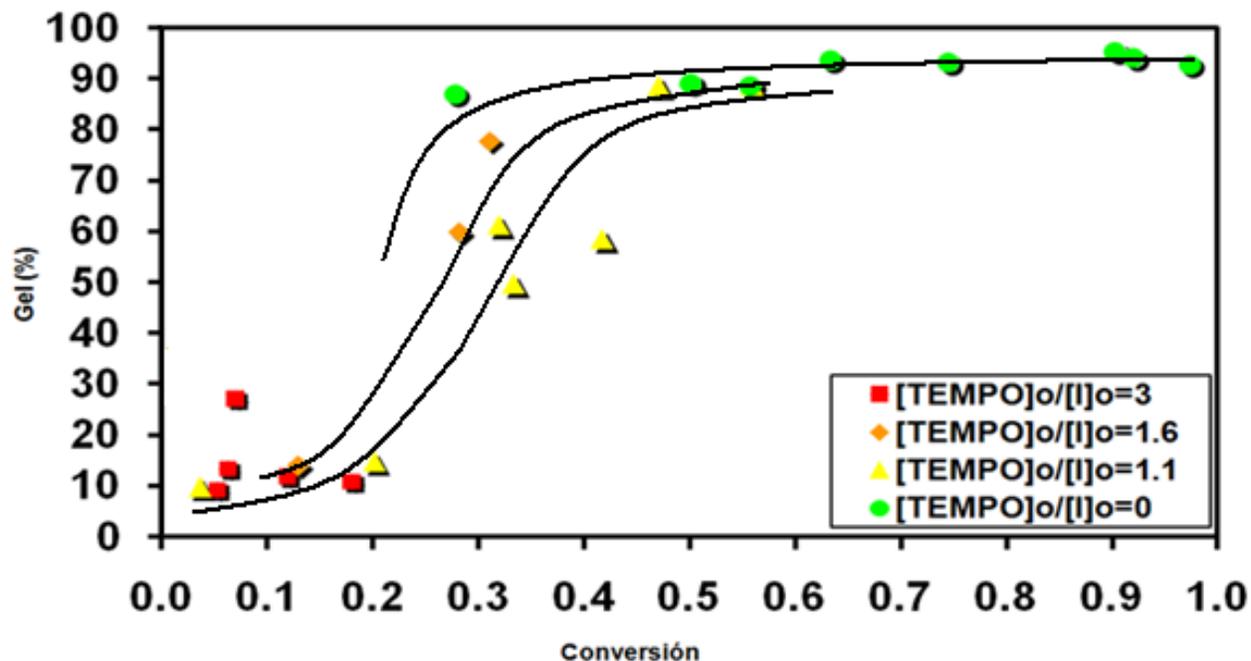
**Figura 17. Efecto sobre la conversión del cociente [Controlador]/ [Iniciador].**

La evolución del porcentaje gel para estos experimentos se presenta en la Figura 18, en donde se varió la relación  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$  de acuerdo a las corridas experimentales 3,4,7 y 8 de la Tabla 5.

Se puede observar en la Figura 18 que el aumento de la concentración de controlador retrasa el punto de gelación. En el experimento  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{I}]_0 = 3$  no se logra distinguir la curva que describe el perfil de gelación, ya que la concentración de TEMPO tiene un efecto muy importante al controlar el crecimiento de las cadenas, retardando la aparición del punto de gelación.

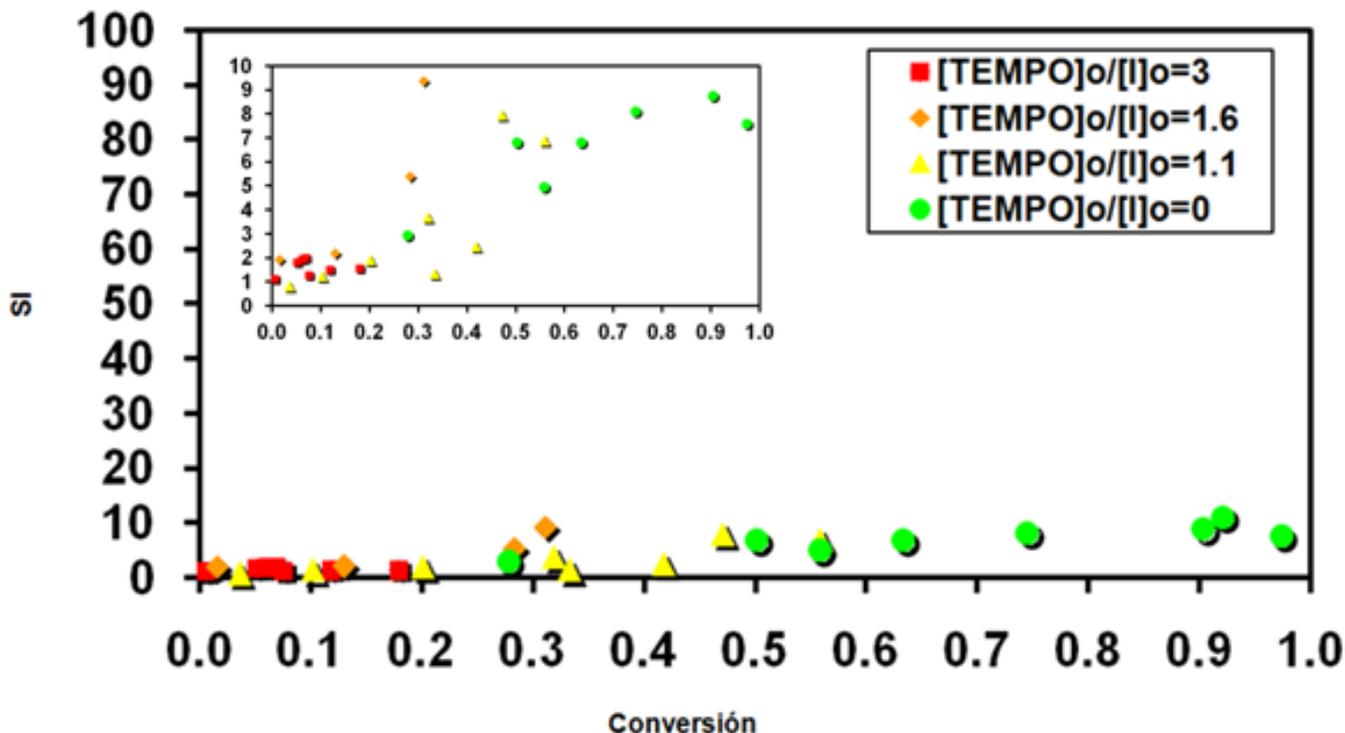
En las curva correspondientes a la reacción  $[\text{TEMPO}]_0/[\text{I}]_0 = 1.6$  y  $1.1$  se logra apreciar un poco mejor el perfil de gelación, mostrando que para estas relaciones el punto de gelación se obtiene a menores conversiones. No son tan contundentes los resultados mostrados en la Figura 18 y no se aprecian claramente los perfiles de gelación por lo que sería muy recomendable hacer réplicas de caracterización para estos experimentos, para corroborar datos y mejorar los perfiles de gelación.

El papel de los nitróxidos en estos sistemas es mediar la reactividad de una cadena polimérica en crecimiento para formar una cadena alcoxiamina térmicamente inestable. La disociación de la cadena alcoxiamina bajo las condiciones de polimerización regenera el radical, el cual puede entonces agregar más unidades de monómero antes de ser desactivado nuevamente por el nitróxido.



**Figura 18. Efecto de la relación [Controlador]/ [Iniciador] en la evolución del porcentaje gel en la copolimerización de estireno/divinilbenceno.**

En el experimento 3 de la Tabla 5, relación  $[TEMPO]_0/[I]_0 = 0$ , se tienen que realizar experimentos menos espaciados, para conseguir conversiones que permitan ver en qué momento se da el punto de gelación, ya que en la Figura 18, solo se logran ver puntos experimentales con el porcentaje gel mayor a 80%, periodo de postgelación.



**Figura 19. Efecto de la relación [Controlador]/ [Iniciador] sobre el índice de hinchamiento vs conversión de monómero en la copolimerización de estireno/divinilbenceno.**

Los resultados experimentales presentados en la Figura 19 muestran el efecto de la variación en la relación  $[TEMPO]_0/[I]_0$ , sobre el índice de hinchamiento en la copolimerización estireno/divinilbenceno en dispersión en  $scCO_2$ .

Los resultados obtenidos en la Figura 19 parecen sugerir la no existencia de hinchamiento, o la existencia de una red muy densa. Lo cual es poco probable en un sistema controlado. Pareciera entonces que la técnica experimental pudiera no haber sido implementada en forma adecuada. Es altamente recomendable realizar el experimento modificando la técnica experimental de tal forma que se logre el hinchamiento de los geles producidos en la polimerización. Por motivos de tiempo, no se pudo llevar a cabo en esta tesis, pero en la parte de recomendaciones se detalla cual sería la modificación recomendada para llevar a cabo la metodología experimental que permita obtener mejores resultados.

**Capítulo 5**  
**Conclusiones**  
**Y**  
**Recomendaciones**

## **5.0 Conclusiones y recomendaciones**

### **5.1 Conclusiones**

La primera conclusión que nos arroja el análisis de los resultados experimentales presentados, es que la cinética de los sistemas controlados usando TEMPO es más lenta que para los procesos de polimerización convencional.

La disminución en la rapidez de polimerización y los valores de conversión provocado por el TEMPO, indica el control sobre el crecimiento de las cadenas poliméricas y en el caso de la copolimerización el control en la formación de redes poliméricas, aunque faltaría profundizar en el análisis de la distribución de pesos moleculares para corroborar.

Se asume, debido a los resultados presentados, que los efectos difusionales no son significativos en la polimerización en dispersión controlada, lo cual podemos atribuirlo a la naturaleza del sistema en dispersión, la aplicación de agitación en la celda de reacción y la formación de especies durmientes promovidas por el controlador, evitando el aumento de la viscosidad y el crecimiento de las cadenas, dando como consecuencia que no sean perceptibles los efectos difusionales. También es importante mencionar que las polimerizaciones se llevaron a cabo arriba de la temperatura de transición vítrea del polímero, lo que minimiza los efectos difusionales.

*Se evaluó el efecto de la concentración inicial de entrecruzante en la polimerización radical controlada de estireno-divinilbenceno, sobre la conversión de monómero y la rapidez de polimerización, manifestando que el incremento de la concentración inicial de entrecruzante refleja un aumento en la rapidez de polimerización y los valores de conversión, aunque debido a la acción mediadora del controlador, no se alcanzaron valores de conversión altos( menores a 70% en 20 hrs de reacción).*

Como era de esperar, al aumentar la concentración de entrecruzante (DVB80) en la copolimerización de STY/DVB, se alcanza más rápido el punto de gelación, debido a la mayor cantidad disponible de dobles ligaduras colgantes.

También se obtuvieron los resultados esperados (disminución de la rapidez de polimerización y retardo el punto de gelación) al aumentar la cantidad de controlador, es decir, para valores mayores del cociente [controlador]/[iniciador].

No se obtuvo de manera satisfactoría el índice de hinchamiento ya que no se logran apreciar los perfiles esperados de índice de hinchamiento vs conversión. Esto podría deberse a errores en la metodología experimental o que ésta fue poco funcional para el caso de estudio.

## **5.2 Recomendaciones**

- Se recomienda ampliamente hacer réplicas de los puntos experimentales, para obtener datos más confiables, que en este caso no se pudieron hacer por falta de tiempo.
- En el caso del perfil de gelación se recomienda obtener puntos experimentales a tiempos cortos de reacción para poder apreciar correctamente el perfil de gelación. Este aspecto es más relevante en los casos de la copolimerización convencional ya que el punto de gelación se obtiene a valores de conversión por debajo del 30%.
- Se recomienda llevar a cabo estudios complementarios que muestren la evolución del tamaño de partícula, los pesos moleculares, la PDI y el carácter viviente de la polimerización controlada por TEMPO, lo cual constituiría un estudio más completo y un mejor entendimiento de estos sistemas.
- La agitación utilizada en el experimento, a través de una barra magnética no es muy eficiente, Existen regiones de alta agitación, mientras otras presentan una agitación pobre. Es necesario encontrar la manera de lograr una agitación más homogénea en el sistema de reacción, ya que eso puede generar resultados diferentes en las distintas regiones del reactor. El usar un reactor equipado con agitación mecánica con una flecha, daría mejores resultados.

- Mejorar el procedimiento experimental, sobre todo para la técnica utilizada para medir Índice de hinchamiento. La forma adecuada para conseguir buenos resultados, podría ser ultracentrifugando el polímero, aprovechar que después de la ultracentrifugación el gel está hinchado, remover el sobrenadante y a partir de ahí obtener una medición más consistente del índice de hinchamiento.
- Tomar video de alta velocidad de la polimerización a través de la ventana de zafiro de la celda de reacción, lo que permitiría visualizar el momento en que se obtiene el tamaño de cadena crítico y las partículas de polímero precipitan. Es decir, cuando la polimerización pasa de ser homogénea a heterogénea.

# Referencias

- [1] T. Otsu; *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2000**, 38, 2121.
- [2] J.M. Frechet, M.J.K. Farrall; "Functionalization of crosslinked polystyrene resins by Chemicals modification: A review", en "Chemistry and properties of crosslinked polymers" Editado por Labana, S.S., ASC Symposium on chemistry and properties of crosslinked polymers, San Francisco, **1976**.
- [3] J.G. Klosterboer; *Adv. Polym. Sci.*, **1988**, 84, 1.
- [4] J.P. Fouassaier, J.F Rabek; "Radiation Curing in Polymer Science and Technology", Volumen IV: Practical Aspects and Applications, Elsevier; New York, **1993**.
- [5] R. J. M. Zwiers, G.C.M. Dortrant; *Appli. Opt.*, **1985**, 24, 4483.
- [6] R.L. Boen, *J. Dent Res.*, **1970**, 49, 810.
- [7] I.E. Ruyter; H. Oysaed; *CRC Crit. Rev. Biocompat.*, **1988**, 4, 247.
- [8] L.T. Smith; J.M. Powers; *Int. J. Prosthodont.*, **1991**, 4, 445.
- [9] T.R Hoare, D. S. Kohane; *Polymer*, **2008**, 49, 1993-2007.
- [10] K.Y. Lee, D.J. Mooney; *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1869.
- [11] A. Prokop, D. Hunkeler, A.C. Powers, R.R. Whitesell, T. G. Wang. ;*Adv. Polym. Sci.* **1998**, 163, 53.
- [12] N. Ide, T. Fukuda; *Macromolecules*, **1997**, 30, 4268.
- [13] D.Greszta, K. Matyjaszewski; *Macromolecules*, **1996**, 29, 7661
- [14] J. C. Hernandez-Ortiz , "Modelación de la Cinética de copolimerización con agentes tipo nitróxido de monómeros vinílicos/divinílicos" Tesis Maestría. FQ, UNAM, **2008**.
- [15] G. Moad, A. E. Rizzardo, S. H. Thang; *J. Chem.*, **2006**, 59, 669-692
- [16] K. Matyjaszewski, "General Concepts and History of living Radical Polymerization" en: *Hadbook of Radical Polymerization*, Ed. por K.

Matyjaszewski y Thomas P. Davis, Hoboken, **2002**, John Wiley & Sons Inc., p. 463.

[17] C.J. Hawker, A.W. Bosman, E. Harth; *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 3661.

[18] J. Qiu, B. Charles, K. Matyjaszewski; *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, 27,2083-2134.

[19] C.J. Hawker, G.G. Barclay, A. Orella, J. Dao, W. Devonport; *Macromolecules*, **1996**, 29, 5245.

[20] C.J. Hawker; *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11185.

[21] Y. Miura, K. Hirota, H. Moto and B. Yamada; *B. Macromolecules*, **1998**, 31, 4659.

[22] P.R. Verigin, K.G. Hamer; *Macromolecules*, **1993**, 26,5316.

[23] G. Moad, E. Rizado, D.H. Solomon; *Macromolecules*, **1962**, 15,909.

[24] W. Devonport, L. Michalak, E. Malmstrom, M. Mate, B. Kurdi, C.J. Hawker, R. F. Sinta; *Macromolecules*, **1997**, 30, 1929.

[25] R.P.N. Veregin, P.G. Odell, L.M. Michalak, M.K. Geoges; *Macromolecules*, **1996**, 29, 2746.

[26] D. Greszta, K. Matyjaszewski; *Macromolecules*, **1996**,29,2746.

[27] D. Greszta, K. Matyjaszewski; *Macromolecules*,**1996**, 29,7661.

[28] S.P. Zhu; *J. Poly. Sci. Poly. Phys.*, **1999**,37,2692.

[29] J.C. Hawker,T.P. Davis, K. Matyjaszewski; "Nitroxide Mdiated Living Radical Polymerization", **2002**, John Wiley & Sons Inc. p.463.

[30] T. Fukuda, A. Goto, K. Ohno; *T. Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29, 329.

[31]Y. Miura N. Nakamura, I. Taniguchi; *Macromolecules*, **2001**,34,447-455.

[32] J. Bonilla, E. Saldivar, A. Flores-Tlahuac, E. Vivaldo-Lima, F. Tiscareño-Lechuga, R. Pfaendner ; *Polym. React. Eng.*, **2002**,10, 227.

[33] P.B. Zetterlund, N. Alam, M. Okubo; *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, 207, 1732-1741.

- [34] Y. Saka, P.B. Zetterlund, M. Okubo; *Polymer*, **2007**, 48, 3836-3843.
- [35] D.H. Solomon, G.G. Qiao, M.J. Caufield; *Polymer*, **2001**, 42, 5987-5991.
- [36] N. Ide, T. Fukuda; *Macromolecules*, **1999**, 32, 95-99.
- [37] N. Ide, T. Fukuda; *Macromolecules*, **1997**, 30, 4268-4271.
- [38] C. Viklund, A. Nordstrom, K. Irgum; *Macromolecules*, **2001**, 34, 4361-4369.
- [39] D.H. Solomon, G.G. Qiao, M.J. Caufield; *Polymer*, **2001**, 42, 447-449.
- [40] M. N. Alam, H. Minami, M. Okubo; *Macromol. comm.*, **2005**.
- [41] E. Tuinman, M. Roa-Luna, E. Vivaldo-Lima, A. Penlidis; *J. Macromol. Sci. Part A*, **2006**, 43, 995-1011.
- [42] E. Vivaldo-Lima, J. C. Hernandez-Ortiz, L.F. M. Lona, A. Penlidis, N. McManus; *Macromol. React. Eng.*, **2009**, 3, 288-311.
- [43] P.B. Zetterlund, N. Alam, M. Okubo; *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, 207, 1732-1741.
- [44] I. A. Quintero Ortega; "Modelado y simulación de proceso de Homo y Copolimerización en Dióxido de Carbono en condiciones supercríticas", *Tesis Doctoral, FQ, UNAM*, **2008**.
- [45] J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young, J. M. DeSimone; *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 543.
- [46] P. Garcia Morán; "Copolimerización de Estireno y Divinilbenceno en Dióxido de Carbono en Condiciones Supercríticas", *Tesis Doctoral, FQ, UNAM*, **2009**.
- [47] J.L. Kendall, D.A. Canelas, J.L. Young, J. M. DeSimeone, *Chem. Rev.*, **1997**, 103, 290.
- [48] A.I. Cooper; *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 207-234.
- [49] M. Cunningham ; *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, 27, 1039-1067.

- [50] J. Qiu, B. Charleux, K. Matyjaszewski; *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, 26, 2083-2134.
- [51] F. Aldabbagh, P.B. Zetterlund, M. Okubo, J. Ryan; *Polymer*, **2005**, 46, 9769-9777.
- [52] P.B. Zetterlund, N. Alam, M. Okubo; *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, 27, 2014.
- [53] F. Aldabbagh, H. Minami, P.B. Zetterlund, M. Okubo; *Macromolecules*, **2006**, 39, 6853-6860.
- [54] P.B. Zetterlund, M. Okubo, F. Aldabbagh; *Macromol. Chem. Phys.*, **2007**, 1813-1822.
- [55] P.B. Zetterlund, M. Okubo, F. Aldabbagh; *European Polymer Journal*, **2008**, 44, 4037-4046.
- [56] D.G. Ramirez-Wong, C.A. Posada-Velez, E. Saldivar-Guerra, J.G. Luna-Barcenas; *Macromol. Symp.*, **2009**, 283-284, 120-129.
- [57] P.B. Zetterlund, M. Okubo, F. Aldabbagh; *J. Polymer Sci. Part A: Pol. Chem.*, **2009**, 47, 3711-3728.
- [58] P.B. Zetterlund, P. F. Lucien, D. W. Pu; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2010**, 48, 5636-5641.
- [59] B. Grignard, T. Phan, D. Bertin, D. Gigmes, C. Detrembleur; *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **2010**, 1, 757-932.
- [60] F. Aldabbagh, P.B. Zetterlund, P. O'connor; *Macromolecules*, **2010**, 43, 914-916.
- [61] J. Tiihonen, M. Laatikainen, I. Markkanen, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38, 4832-4842.
- [62] M. Iborra, J. Tejero, F. Cunil; *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 1416-1422.
- [63] H. Li, Y. Jiao, M. Xu, Z. Shi, B. He; *Polymer*, **2004**, 45, 181-188.
- [64] E. Tuinman, N.T. McManus, M. Roa-Luna, E. Vivaldo-Lima, L.M. Lona, A. Penlidis; *J. Macromol. Sci., A: Pure Appl. Chem.*, **2006**, 43, 995-1011.

- [65] F. Huang, I. C. Ke, C. Kao, ; *J. Polym. Sci.*, **2001**,80,39-46.
- [66] S. Shim, S. Yang, E. Hang, S. Choe; *Polymer Science*, **2004**, 283, 41-48.
- [67] Odian, G. *Principles of Polymerization*; Tercera Edición, Wiley, New York, **1991**.
- [68] G. Jaramillo-Soto; "Estudio Teórico-Experimental sobre Polimerización Radicálica Controlada por Transferencia de Adición-Fragmentación Reversible(RAFT) en dióxido de carbono en condiciones supercríticas (scCO<sub>2</sub>), Tesis Doctoral, FQ, UNAM ,**2009**.