CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Saltillo, Coahuila a 18 de diciembre de 2020

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **VÍCTOR HUGO MENDOZA VEJAR** titulado Polimerización con despropagación controlada por nitróxido, copolímeros estireno α-metil estireno, el cual fue presentado el día 16 de diciembre de 2020, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

Sinodales

Dr. René Darío Peralta Rodríguez
Presidente

Dra. Odilia Pérez Camacho
Secretario

Dr. Ramiro Guerrero Santos
Vocal

Vo. Bo. del Asesor

Dr. Enrique Saldívar Guerra

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: VICTOR HUGO MENDOZA VEJAR **FIRMA**

TITULO: Polimerización con despropagación controlada por nitróxido, copolímeros estireno α-metil estireno.

ASESORES: Dr. Enrique Saldívar Guerra **FIRMA**

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 16 **de** Diciembre **de** 2020

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA ciqa

Sello de la Institución

Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Polimerización con despropagación controlada por nitróxido, copolímeros estireno α-metil estireno

Presentada por:

VÍCTOR HUGO MENDOZA VEJAR

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Enrique Saldívar Guerra

Saltillo, Coahuila. México. **Diciembre, 2020**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Polimerización con despropagación controlada por nitróxido, copolímeros estireno α-metil estireno

Presentada por:

VÍCTOR HUGO MENDOZA VEJAR

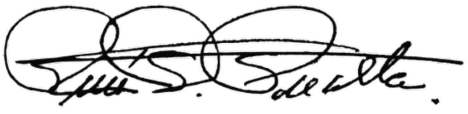
Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

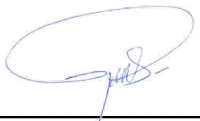
Dr. Enrique Saldívar Guerra

SINODALES



Dr. René Darío Peralta Rodríguez
Presidente

Dra. Odilia Pérez Camacho
Secretario



Dr. Ramiro Guerrero Santos
Vocal

Saltillo, Coahuila, México. **Diciembre, 2020**

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 16 de diciembre de 2020

VÍCTOR HUGO MENDOZA VEJAR

Nombre y Firma

Dedicatoria

Con mucho cariño para mi papás, Domi y Antonio.

Agradecimientos

A mis padres, Domi Vejar y José Antonio Mendoza, de quienes adquirí valores y principios y fueron siempre modelos a seguir. Gracias por darme su amor y apoyo.

Agradezco a mi asesor el Dr. Enrique Saldívar Guerra, por su confianza y apoyo. Sin duda contribuyó de forma muy importante a la consecución de mi grado.

Agradezco a mis sinodales, la Dra. Odilia Pérez, el Dr. Ramiro Guerrero y el Dr. René Darío Peralta, por su paciencia, por sus consejos y observaciones que contribuyeron y motivaron a mejorar este trabajo, así como mi formación profesional.

Agradezco al equipo de trabajo de planta 2 del CIQA, los técnicos, doctores, maestros por el apoyo brindado para la capacitación y manejo de los equipos que fueron indispensables para este trabajo. Como también mis compañeros amigos de generación por sus consejos.

Agradezco a mi amigo M. C. Fidel Vélez Uriza por sus consejos.

Gracias.

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS VII

ÍNDICE DE GRÁFICAS X

ACRÓNIMOS XIII

SIMBOLOGÍA XIV

RESUMEN XVIII

1. ANTECEDENTES 1

1.1 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA 2

1.2 COPOLIMERIZACIÓN 3

1.3 LOS MODELOS PARA EL CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN PARA UN COPOLÍMERO 5

1.4 MODELO TERMINAL Y RELACIÓN DE REACTIVIDAD DE MONÓMEROS ... 6

1.5 MODELO PENÚLTIMO 11

1.6 DESPROPAGACIÓN Y TEMPERATURA TECHO 13

1.7 COPOLIMERIZACIÓN CON DESPROPAGACIÓN 16

1.8 MODELOS PARA EL CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN PARA UN COPOLÍMERO CON DESPROPAGACIÓN 16

1.9 COPOLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO Y α-METIL-ESTIRENO 21

1.10 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA 22

1.11 POLIMERIZACIÓN POR NITRÓXIDO 22

1.12 MODELOS PARA EL CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN PARA UN COPOLÍMERO CONTROLADO 24

2. HIPÓTESIS 27

3. OBJETIVO GENERAL 27

3.1 OBJETIVOS PARTICULARES 27

4.0 METODOLOGÍA 28

4.1.0 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL 28

4.1.1 MATERIALES 28

4.1.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES 28

4.1.3 CÁLCULO PARA LA DOSIFICACIÓN DE TEMPO Y BPO 29

4.1.4 PROCEDIMIENTO 29

4.2.0 METODOLOGÍA DE MODELADO Y SIMULACIÓN 31

4.2.1 BALANCE Y SUPOSICIONES 33

4.2.2 PARÁMETROS CINÉTICOS 45

4.2.3 VALORES INICIALES 46

5.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 48

5.1 CONVERSIÓN 48

5.1.1 RESPUESTA DE LA CONVERSIÓN EN FUNCIÓN DE N/I 48

5.1.2 RESPUESTA DE LA CONVERSIÓN EN FUNCIÓN A LA CONCENTRACIÓN DE A-METIL-ESTIRENO EN LA ALIMENTACIÓN 50

5.1.3 RESPUESTA DE LA CONVERSIÓN EN FUNCIÓN A LA TEMPERATURA 51

5.2 CARACTERIZACIÓN POR RMN ^{1}H Y ^{13}C 53

5.2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DE ESTIRENO Y α-METIL-ESTIRENO POR RMN ^{1}H 53

5.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DE ESTIRENO Y α-METIL-ESTIRENO POR RMN DE ^{13}C 56

5.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DE ESTIRENO Y α-METIL-ESTIRENO POR HETERONUCLEAR SIMPLE QUANTUM CORRELATION (HSQC) 57

5.2.4 COMPOSICIÓN MOLAR DEL COPOLÍMERO 58

5.3 DISTRIBUCIÓN DE MASAS MOLECULARES POR CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN DE TAMAÑOS 69

5.4 SIMULACIÓN 73

5.4.1 PREDICCIÓN DE LA FRACCIÓN MOL DEL α-METIL-ESTIRENO 73

5.4.2 TENDENCIA DE F_{II}, F_{JI}, F_{JJ} Y F_{IJ} 75

5.4.3 TENDENCIA DE S_{II}, S_{JI}, S_{JJ} Y S_{IJ} 78

5.4.4 TENDENCIA DE R_{JJ} Y R_{IJ} 79

5.4.5 R_{PI} Y R_{PJ} EN FUNCIÓN A LA CONCENTRACIÓN ALIMENTADA DE α-METIL-ESTIRENO 79

5.4.7 COMPARATIVO FRACCIÓN MOL DEL α-METIL-ESTIRENO ENTRE EXPERIMENTAL Y SIMULACIÓN 81

6 CONCLUSIÓN 82

7 BIBLIOGRAFÍA 84

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. COPOLÍMERO ESTADÍSTICO[3] 4
FIGURA 2. COPOLÍMERO ALTERNADO[3] 4
FIGURA 3. COPOLÍMERO TAPERED[3] 4
FIGURA 4. COPOLÍMERO EN BLOQUE[3] 4
FIGURA 5. COPOLÍMERO DE INJERTO[3] 4
FIGURA 6. PURIFICACIÓN DE MONÓMERO AL VACÍO 30
FIGURA 7. SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN EN MASA 30
FIGURA 8 SISTEMA DE QUÍMICA COMBINATORIA 31
FIGURA 9. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA ^{1}H. MUESTRA 70 % MOL ESTIRENO Y 30% MOL α-METIL-ESTIRENO CON N/I=1.7 A 130°C. 53
FIGURA 10. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA ^{1}H EN EL RANGO 0-3 PPM . MUESTRA 70 % MOL ESTIRENO Y 30% MOL α-METIL-ESTIRENO CON N/I=1.7 A 130°C. 54
FIGURA 11. ESPECTRO DE RMN DEL COPOLÍMERO DE α-METIL-ESTIRENO Y ESTIRENO. PREPARADO A PARTIR DE UNA ALIMENTACIÓN QUE CONTIENE UN 5,6% DE ESTIRENO[9]. 54
FIGURA 12. SEÑALES ^{1}H DEL α-METIL-ESTIRENO. 55
FIGURA 13. ESPECTRO DE RMN DEL COPOLÍMERO DE 30% MOL DE α-METIL-ESTIRENO Y 70% MOL DE ESTIRENO EN ALIMENTACIÓN AL 5% EN PESO DE AIBN (AZOBISISOBUTIRONITRILO). SE OBSERVAN LOS HIDRÓGENOS AROMÁTICOS ENTRE (6.2-7.4) PPM, MIENTRAS QUE LOS HIDRÓGENOS DEL GRUPO METILO CH_3 EN EL RANGO 0.1 A 0.5 PPM QUE CORRESPONDEN AL α-METIL-ESTIRENO. 55
FIGURA 14. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA ^{13}C. MUESTRA 70 % MOL ESTIRENO Y 30% MOL α-METIL-ESTIRENO CON N/I=1.3 A 130°C. 56
FIGURA 15. SEÑALES DEBIDO A BPO Y NITRÓXIDO DE LA ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA ^{13}C. MUESTRA 70 % MOL ESTIRENO Y 30% MOL α-METIL-ESTIRENO CON N/I=1.7 A 130°C. 56
FIGURA 16. SEÑALES DEBIDO A CARBONO METILO DEL α-METIL-ESTIRENO DE LA ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA ^{13}C. MUESTRA 70 % MOL ESTIRENO Y 30% MOL α-METIL-ESTIRENO CON N/I=1.7 A 130°C. 57
FIGURA 17. HETERONUCLEAR SIMPLE QUANTUM CORRELATION (HSQC). MUESTRA 70 % MOL ESTIRENO Y 30% MOL α-METIL-ESTIRENO CON N/I=1.7 A 130°C. 57
FIGURA 18. RADICALES PRIMARIOS. 65
FIGURA 19. ESTABILIDAD DE RADICALES. 66
FIGURA 20. HIPERCONJUGACIÓN EN RADICAL ESTIRENO Y α-METIL-ESTIRENO. 66
FIGURA 21. PROYECCIÓN NEWMAN PARA α-METIL-ESTIRENO. 67
FIGURA 22. MUESTRA 70% MOL ESTIRENO Y 30% MOL α-METIL-ESTIRENO N/I= 1.7 A 130°C A UNA CONVERSIÓN DEL 38% 70
FIGURA 23. MUESTRA 70% MOL ESTIRENO Y 30% MOL α-METIL-ESTIRENO N/I= 1.7 A 130°C A UNA CONVERSIÓN DEL 50% 71
FIGURA 24. MUESTRA 70% MOL ESTIRENO Y 30% MOL α-METIL-ESTIRENO N/I= 1.7 A 130°C A UNA CONVERSIÓN DEL 94% 71
FIGURA 25. MUESTRA 70% MOL ESTIRENO Y 30% MOL α-METIL-ESTIRENO N/I= 0.0 A 130°C A UNA CONVERSIÓN DEL 80% 72
FIGURA 26. POLIMERO ACTIVO CON TERMINACIÓN R_{JJJ} 75

ÍNDICE DE ESQUEMA

ESQUEMA 1. REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN VÍA RADICALES LIBRES[1]. MECANISMO BÁSICO DE LA POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES. 1
ESQUEMA 2. PROPAGACIÓN DURANTE LA COPOLIMERIZACIÓN. POSIBLES PROPAGACIONES EN SECUENCIA DE RADICALES LIBRES EN UNA COPOLIMERIZACIÓN[1] 6
ESQUEMA 3. REPRESENTACIÓN DE MODELO TERMINAL PARA UNA COPOLIMERIZACIÓN**.** COMO CONSECUENCIA SE PRODUCEN 4 REACCIONES DE PROPAGACIÓN CON LAS RESPECTIVAS CONSTANTES DE VELOCIDAD K_{11}, K_{12}, K_{21}, K_{22}[6] 7
ESQUEMA 4. REACCIONES DE PROPAGACIÓN CONSTITUYEN EL MODELO PENÚLTIMO EXPLÍCITO[6]. SE PRODUCEN OCHO REACCIONES DE PROPAGACIÓN. 11
ESQUEMA 5 EQUILIBRIO PROPAGACIÓN-DESPROPAGACIÓN 13
ESQUEMA 6. MECANISMO DE DESPROPAGACIÓN PARA LOS DOS MONÓMEROS 20
ESQUEMA 7. POLIMERIZACIÓN CONTROLADA. X* ES EL RADICAL MEDIADOR, EL CUAL VA CONTROLANDO EL SITIO ACTIVO PARA AGREGAR MONÓMERO Y NO GENERAR CRECIMIENTO EN OTRO RADICAL U OTRO CENTRO ACTIVO PRODUCIDO POR TRANSFERENCIA[5]. 23
ESQUEMA 8. LAS ALCOXIAMINAS POLIMÉRICAS. ACCIÓN DE ACTIVACIÓN-DESACTIVACIÓN POR EL NITRÓXIDO. 23
ESQUEMA 9. POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES CONTROLADA[17]. CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN CONTROLADA 24
ESQUEMA 10. COPOLIMERIZACIÓN CONTROLADA[20]. ETAPAS DURANTE LA COPOLIMERIZACIÓN CONTROLADA. 25
ESQUEMA 11 . CINÉTICA PROPUESTA. CONSIDERANDO EFECTO DE DESPROPAGACIÓN Y MEDIADA POR NITRÓXIDO. 32
ESQUEMA 12. CONSUMO Y FORMACIÓN DE POLÍMERO CRECIENTE R_{IJ}. LOS RECUADROS PINTADOS DE VERDE REPRESENTAN LAS REACCIONES QUE PRODUCEN R_{IJ}. MIENTRAS QUE LOS RECUADROS NARANJA, REPRESENTAN LAS REACCIONES QUE CONSUMEN R_{IJ}. 33
ESQUEMA 13. CONSUMO Y FORMACIÓN DE POLÍMERO CRECIENTE R_{JI}. LOS RECUADROS PINTADOS DE VERDE REPRESENTAN LAS REACCIONES QUE PRODUCEN R_{JI}. MIENTRAS QUE LOS RECUADROS NARANJA, REPRESENTAN LAS REACCIONES QUE CONSUMEN R_{JI}. 37
ESQUEMA 14. CONSUMO Y FORMACIÓN DE POLÍMERO CRECIENTE R_{II}. LOS RECUADROS PINTADOS DE VERDE REPRESENTAN LAS REACCIONES QUE PRODUCEN R_{II}. MIENTRAS QUE LOS RECUADROS NARANJA, REPRESENTAN LAS REACCIONES QUE CONSUMEN R_{II}. LOS RECUADROS ROJOS SE CANCELAN DEBIDO A QUE EN CUANTO SE PRODUCEN SE CONSUMEN**.** 39
ESQUEMA 15 . CONSUMO Y FORMACIÓN DE POLÍMERO CRECIENTE R_{JJ}. LOS RECUADROS PINTADOS DE VERDE REPRESENTAN LAS REACCIONES QUE PRODUCEN R_{JJ}. MIENTRAS QUE LOS RECUADROS NARANJA, REPRESENTAN LAS REACCIONES QUE CONSUMEN R_{JJ}. LOS RECUADROS ROJOS SE DEBEN A QUE DOS TÉRMINOS SE ELIMINAN COMO $K_{PJJ} R_{JJ} M_J$ - $K_{PJJ} R_{JJ} M_J$ Y $F_{JJ} K_{EVJJ} R_{JJ}$ - $K_{REVJJ} R_{JJ}$. SE EXPLICARA MAS ADELANTE EL SIGNIFICADO DE F_{JJ}. 41
ESQUEMA 16 . CONSUMO DE MONÓMERO I. I ES EL ESTIRENO. 43
ESQUEMA 17 . CONSUMO DE MONÓMERO J. J ES α-METIL-ESTIRENO, POR TANTO SE CONSIDERA EL EFECTO DESPROPAGANTE. 43
ESQUEMA 18 . FACTOR PROBABILÍSTICO PARA CONOCER LA UNIDAD PENÚLTIMA DE LA CADENA POLIMÉRICA ACTIVA. 45
ESQUEMA 19. ETAPA DE PROPAGACIÓN. A) PROPAGACIÓN DE POLÍMERO CON UNIDAD ACTIVA ESTIRENO REACCIONANDO CON MONÓMERO ESTIRENO Y α-METIL-ESTIRENO, CONSIDERANDO LA DESPROPAGACIÓN DE α-METIL-ESTIRENO B) PROPAGACIÓN DE POLÍMERO CON UNIDAD ACTIVA α-METIL-ESTIRENO REACCIONANDO CON MONÓMERO ESTIRENO Y α-METIL-ESTIRENO, CONSIDERANDO LA

DESPROPAGACIÓN DE α-METIL-ESTIRENO 2A) PROPAGACIÓN DE POLÍMERO CON UNIDAD ACTIVA ESTIRENO REACCIONANDO CON MONÓMERO ESTIRENO Y α-METIL-ESTIRENO, CONSIDERANDO LA DESPROPAGACIÓN DE α-METIL-ESTIRENO Y CONSIDERANDO EL EQUILIBRIO POR EL NITRÓXIDO 2B) PROPAGACIÓN DE POLÍMERO CON UNIDAD ACTIVA ESTIRENO REACCIONANDO CON MONÓMERO αMETIL-ESTIRENO Y α-METIL-ESTIRENO, CONSIDERANDO LA DESPROPAGACIÓN DE α-METIL-ESTIRENO Y CONSIDERANDO EL EQUILIBRIO POR EL NITRÓXIDO. 49

ESQUEMA 20 . PROPAGACIÓN DE POLÍMERO ACTIVO CON MONÓMERO α-METIL-ESTIRENO. 51

ESQUEMA 21. MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN TÉRMICA DEL ESTIRENO PROPUESTO POR FLORY. 67

ESQUEMA 22. MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN TÉRMICA DEL ESTIRENO PROPUESTA POR MAYO. 68

ESQUEMA 23 . FORMACIÓN DE RADICALES α-METIL-ESTIRENO A PARTIR DE RADICAL ESTIRENO POR INICIACIÓN TÉRMICA. 68

ESQUEMA 24. POLIMERIZACIÓN CONTROLADA POR NITRÓXIDOS DE ESTIRENO- α-METIL-ESTIRENO. 83

ÍNDICE DE GRÁFICAS

GRÁFICA 1. DEPENDENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE COPOLÍMERO INSTANTÁNEO F_1 EN LA COMPOSICIÓN DE ALIMENTACIÓN DE COMONÓMERO INICIAL F_1. PARA UN COPOLÍMERO IDEAL, LAS RELACIONES DE REACTIVIDAD SATISFACEN $R_1R_2 = 1$.[3] 10

GRÁFICA 2. DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA DEL COEFICIENTE DE VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN EFECTIVA, K^{EFF}. POLIMERIZACIÓN EN MASA DE METACRILATO DE DODECILO (DMA) [1]. 14

GRÁFICA 3. VARIACIÓN DE K_P [M] Y K_{DP} CON LA TEMPERATURA. PARA EL ESTIRENO[1] 15

GRÁFICA 4. COMPARATIVO % CONVERSIÓN N/I= 1.7, 1.5, 1.2 Y 0.0. ALIMENTACIÓN MOL DE α-METIL-ESTIRENO 30%, TEMPERATURA DE REACCIÓN A 130°C 50

GRÁFICA 5 . COMPARATIVO % CONVERSIÓN 70/30, 90/10 Y 50/50 EN PORCIENTO MOL DE ALIMENTACIÓN, ESTIRENO/ α-METIL-ESTIRENO.TEMPERATURA DE REACCIÓN 130°C, CON UNA RELACIÓN N/I=1.7 51

GRÁFICA 6 . COMPARATIVO % CONVERSIÓN A TEMPERATURA 110°C Y 130°C.ALIMENTACIÓN MOL DE α-METIL-ESTIRENO 30%, CON UNA RELACIÓN N/I=1.7 52

GRÁFICA 7. **.** COMPOSICIÓN % MOL DE α-METIL-ESTIRENO EN COPOLÍMERO VS % DE CONVERSIÓN. 130°C, ALIMENTACIÓN AL 30% MOL DE α-METIL-ESTIRENO CON UNA RELACIÓN N/I= 1.7. 59

GRÁFICA 8. COMPOSICIÓN % MOL DE α-METIL-ESTIRENO EN COPOLÍMERO VS % DE CONVERSIÓN. 130°C, ALIMENTACIÓN AL 30% MOL DE α-METIL-ESTIRENO CON UNA RELACIÓN N/I= 1.2. 59

GRÁFICA 9. COMPOSICIÓN % MOL DE α-METIL-ESTIRENO EN COPOLÍMERO VS % DE CONVERSIÓN. 130°C, ALIMENTACIÓN AL 30% MOL DE α-METIL-ESTIRENO SIN NITRÓXIDO. 60

GRÁFICA 10. COMPOSICIÓN % MOL DE α-METIL-ESTIRENO EN COPOLÍMERO VS % DE CONVERSIÓN. 130°C, ALIMENTACIÓN AL 50% MOL DE α-METIL-ESTIRENO CON UNA RELACIÓN N/I= 1.7. 62

GRÁFICA 11. COMPOSICIÓN % MOL DE α-METIL-ESTIRENO EN COPOLÍMERO VS % DE CONVERSIÓN. 130°C, ALIMENTACIÓN AL 10% MOL DE α-METIL-ESTIRENO CON UNA RELACIÓN N/I= 1.7. 64

GRÁFICA 12. COMPOSICIÓN % MOL DE α-METIL-ESTIRENO EN COPOLÍMERO VS COMPOSICIÓN % MOL DE α-METIL-ESTIRENO. ALIMENTACIÓN CON DIFERENTES CONDICIONES PARA UNA CONVERSIÓN (20-25)%. 64

GRÁFICA 13. COMPOSICIÓN % MOL DE α-METIL-ESTIRENO EN COPOLÍMERO VS A BAJA CONVERSIÓN. TEMPERATURA DE REACCIÓN, 130°C, ALIMENTACIÓN AL 30% MOL DE α-METIL-ESTIRENO CON UNA RELACIÓN N/I= 1.7 Y 1.2. 65

GRÁFICA 14 . COMPARATIVO POLIDISPERSIDAD. MUESTRA 70% MOL ESTIRENO Y 30% MOL α-METIL-ESTIRENO N/I= 1.7 CON N/I=0.0.TEMPERATURA DE REACCIÓN 130°C 69

GRÁFICA 15. SIMULACIÓN FRACCIÓN DE α-METIL-ESTIRENO EN EL COPOLÍMERO CON RESPECTO A LA CONVERSIÓN CON EL 30% MOL DE α-METIL-ESTIRENO EN LA ALIMENTACIÓN, N/I=1.7 A 130°C DE REACCIÓN. 73

GRÁFICA 16. COMPARATIVO DEL % MOL DE α-METIL-ESTIRENO EN EL COPOLÍMERO EXPERIMENTAL Y SIMULACIÓN. N/I=1.7 Y 30% MOL DE α-METIL-ESTIRENO ALIMENTADO A 130°C DE REACCIÓN 74

GRÁFICA 17. RESULTADOS EN LA CONCENTRACIÓN DE MONÓMEROS EN SIMULACIÓN. DONDE M_I ES ESTIRENO Y M_J ES α-METIL-ESTIRENO. N/I=1.7 Y 30% MOL DE α-METIL-ESTIRENO ALIMENTADO A 130°C DE REACCIÓN 74

GRÁFICA 18. RESULTADOS FACTORES F_{II},F_{JI},F_{JJ},F_{IJ} CON SIMULACIÓN. . N/I=1.7 Y 30% MOL DE α-METIL-ESTIRENO ALIMENTADO A 130°C DE REACCIÓN 75

GRÁFICA 19. RESULTADOS POLIMERO MUERTO CON SIMULACIÓN. N/I=1.7 Y 30% MOL DE α-METIL-ESTIRENO ALIMENTADO A 130°C DE REACCIÓN 76

GRÁFICA 20 .CONCENTRACIONES A CONVERSIONES BAJAS POR SIMULACIÓN. N/I=1.7 Y 30% MOL DE α-METIL-ESTIRENO ALIMENTADO A 130°C 77

GRÁFICA 21. RESULTADOS FACTORES F_{II},F_{JI},F_{JJ},F_{IJ} CON SIMULACIÓN N/I=1.7 CON 10% MOL α-METIL-ESTIRENO A 130°C. 77

GRÁFICA 22. RESULTADOS FACTORES F_{II},F_{JI},F_{JJ},F_{IJ} CON SIMULACIÓN N/I=1.7 CON 50% MOL α-METIL-ESTIRENO A 130°C DE REACCIÓN. 78

GRÁFICA 23. RESULTADOS S_{II},S_{JI},S_{JJ},S_{IJ} CON SIMULACIÓN N/I=1.7 CON 10% MOL α-METIL-ESTIRENO A 130°C. 78
GRÁFICA 24. RESULTADOS R_{II}, R_{JI}, R_{JJ}, R_{IJ} CON SIMULACIÓN N/I=1.7 CON 50% MOL α-METIL-ESTIRENO A 130°C DE REACCIÓN. 79
GRÁFICA 25. RESULTADOS R_{PI}, R_{PJ} CON SIMULACIÓN, PARA DISTINTAS CONCENTRACIONES DE ALIMENTACIÓN DEL α-METIL-ESTIRENO A 130°C DE REACCIÓN. 80
GRÁFICA 26. RESULTADOS DE SIMULACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE NITRÓXIDO A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE ALIMENTACIÓN DEL α-METIL-ESTIRENO A 130°C DE REACCIÓN. 81
GRÁFICA 27. COMPARATIVO FRACCIÓN MOL DE α-METIL-ESTIRENO EN EL COPOLÍMERO EXPERIMENTAL Y SIMULACIÓN. N/I=1.7 Y 10% MOL DE α-METIL-ESTIRENO ALIMENTADO A 130°C. 82

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1A. ECUACIONES DE REFERENCIA. XVI
TABLA 2A. ECUACIONES DE TRABAJO PARA IMPLEMENTACIÓN EN EL CÓDIGO DE LA SOLUCIÓN. XVII
TABLA 3. CONDICIONES EXPERIMENTALES. 28
TABLA 4. RESULTADO DE VALORES INICIALES 29
TABLA 5. VALORES ADICIONALES[22] 29
TABLA 6. DATOS CINÉTICOS DE SISTEMA ESTIRENO I / α-METIL-ESTIRENO J [15 23] 45
TABLA 7. DATOS CINÉTICOS DEL ESTIRENO[22] 46
TABLA 8. DATOS OBTENIDOS POR GRAVIMETRÍA.LA CONVERSIÓN SE OBTUVO MEDIANTE GRAVIMETRÍA, POSTERIORMENTE SE HIZO EL CAMBIO A CONVERSIÓN EN MOL. 48

ACRÓNIMOS

CRPL: Polimerización radicálica controlada NMP: Polimerización mediada por nitróxidos
ATRP: Polimerización por radicales de transferencia atómica
RAFT: Transferencia reversible de cadena de fragmentación por adición ICC: Composición instantánea de copolímero
AIBN: Azobisisobutironitrilo
EPUE: Efecto de unidad penúltima explícita
TEMPO: 2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxi
DPM: Distribución de peso molecular
EDO: Ecuaciones diferenciales ordinarias
NMP: Poimerización mediada por nitróxido
FRCP: Polimerización tradicional
CRCP: Polimerización controlada
RMN ^{1}H: Resonancia magnética nuclear protón
RMN ^{13}C: Resonancia magnética nuclear carbono
SEC: Cromatografía por exclusión de tamaño
GPC: Cromatografía de permeación en gel
BPO: Peroxido de Benzoilo
THF: Tetrahidrofurano
QSSA: Estado quasiestacionario
M-L:Mayo-Lewis
ICC: Composición instantánea de copolímero
DDASSL: Differential/Algebraic System Solver

SIMBOLOGÍA

R_p = Velocidad de polimerización
V= Volumen
N_1= Concentración de monómero 1
N_2= Concentración de monómero 2
M_1=Moles de monómero 1
M_2=Moles de monómero 2
M_1^*= Radical del monómero 1
M_2^*= Radical del monómero 2
K= Constantes de velocidad
r_1 y r_2 = Relación de reactividades
f_1 = Fracción mol del monómero 1 en la alimentación
f_2 = Fracción mol del monómero 2 en la alimentación
F_1= Fracción mol del monómero 1 en el copolímero
F_2= Fracción mol del monómero 2 en el copolímero
ΔG=Energía libre de Gibbs
ΔG°= Energía libre de Gibbs en condiciones estándar
ΔS= Entropía
T= Temperatura
T_c= Temperatura de techo
K_{dp}= Constante de despropagación
K_p= Constante de propagación
R^*= Radical libre
K_p^{eff}= Constante de propagación efectiva
M_{eq}= Concentración del monómero en el equilibrio
R= Constante de los gases ideales
Q= Cociente de reacción
α= Alfa
E_a: Energía de activación
M_i=Estireno
M_j= α-metil-estireno
Rpi= radical primario estireno
Rp_j=radical primario α-metil-estireno
D=Polimero muerto
S= Polimero durmiente
R= Constante de gases ideales
Mn=Peso molecular en número

PD= Polidispersidad
N= Nitróxido
I=iniciador
N/I=Nitróxido/Iniciador

Tabla 1A. Ecuaciones de referencia.

Variable	Número de ecuación
Ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) (ecuaciones de balance de masa o población)	
M_1	1.1 , 1.3, 1.40 , 1.47
M_2	1.2, 1.4, 1.39, 1.48
M_1/M_2	1.5 , 1.7, 1.10, 1.20, 1.41, 1.55
Ecuaciones algebraicas	
r_1	1.8 , 1.32 , 1.57
r_2	1.9, 1.33 , 1.58
f_1	1.11, 1.13
F_1	1.12, 1.21
r_{11}	1.14
r_{12}	1.17
r_{22}	1.16
r_{21}	1.15
s_1	1.18
s_2	1.19
ΔG	1.22 , 1.26
Tc	1.23 , 1.28
k_p^{eff}	1.24
K	1.25
$\Delta G°$	1.27
ρ	1.31
α	1.34, 1.35
β	1.44 , 1.46
γ	1.45
R_A	1.59
R_B	1.60
R_{AA}	1.61
R_{BB}	1.62

Tabla 2A. Ecuaciones de trabajo para implementación en el código de la solución.

Variable	Número de ecuación
Ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) (ecuaciones de balance de masa o población)	
R_{ij}	4.1
R_{ji}	4.2
R_{ii}	4.3
R_{jj}	4.4
M_i	4.5
M_j	4.6
R_i	4.7
R_j	4.8
D	4.9
S_{ii}	4.10
S_{ji}	4.11
S_{jj}	4.12
S_{ij}	4.13
N	4.14
I	4.15
Ecuaciones algebraicas	
f_{ji}	4.16
f_{ij}	4.17
f_{ii}	4.18
f_{jj}	4.19
k_{revij}	4.20
K_{revjj}	4.21

RESUMEN

El presente trabajo documenta la investigación realizada sobre la copolimerización por radicales libres controlada por nitróxido, utilizando un comonómero con tendencia significativa a la despropagación. Debido a los dos procesos reversibles, activación-desactivación por el nitróxido y propagación-despropagación por el α-metil-estireno a las condiciones, se esperaría una desviación del peso molecular, tiempos de conversión de la reacción así como composición del copolímero

Para ello se estudió un sistema de estireno y α-metil-estireno controlado por nitróxido. Al sobre pasar la temperatura techo de α-metil-estireno (T_c=61°C) éste tenderá a despropagar.

La investigación se realizó tanto experimental, como teóricamente. La parte experimental consistió en el análisis del peso molecular, conversión química y composición del copolímero, caracterizados mediante cromatografía por permeación de gel (GPC), gravimetría y resonancia magnética nuclear protón y carbono (RMN ^{1}H y ^{13}C) respectivamente. Se evaluó y compararon los resultados con: distintas relaciones molares en la alimentación de los monómeros, temperaturas y relaciones nitróxido e iniciador (N/I)

Mientras que en la parte teorica se plantea un modelo matemático para predecir la composición del copolímero obtenido, haciendo uso de herramientas de software y hardware. Se desarrolló el modelo cinético, se resolvió utilizando como integrador para sistemas diferenciales-algebraico el paquete DDASSL. Se realizaron simulaciones para explicar algunas tendencias y compararlos con datos experimentales.

1. ANTECEDENTES

Entre las características de importancia que se toman en cuenta para el diseño de un polímero se encuentra la distribución del peso molecular (DPM) y la composición para el caso de los copolímeros. Estas características tienen un gran peso sobre propiedades físicas, mecánicas, etc. Por tal motivo es importante investigar más de los fenómenos involucrados que pueden afectar de manera directa o indirecta la DPM y la composición. De esta manera se pueden obtener polímeros con propiedades óptimas para usos específicos y al mismo tiempo reducir tiempo y costo en realizar pruebas empíricas para conseguir una propiedad deseada, al no conocer fundamentos técnicos.

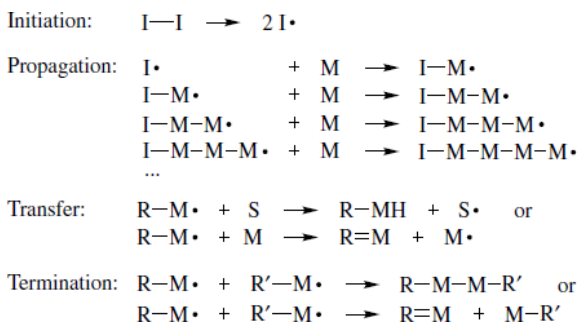
El comportamiento de la composición en los copolímeros está determinado principalmente por la reactividad de los monómeros involucrados.

Desafortunadamente, el detalle de la composición química de los copolímeros no siempre es fácilmente medible. Muchas de las técnicas tradicionales solo dan la composición promedio (la proporción promedio de monómeros).

Al igual que la composición, las variaciones del peso molecular provienen de fenómenos involucrados durante la cinética, reacciones paralelas, despropagación, etc. Por tal motivo se hace más compleja su caracterización.

Es por ello que es importante contar con herramientas de predicción de la composición y DPM basadas en principios científicos, detallando la cinética de polimerización y cómo las variables externas afectan a esta cinética (composición de alimentación, temperatura, etc.)

Es importante en principio conocer el mecanismo básico de la polimerización por radicales libres, el cual es:



Esquema 1. Reacción de polimerización vía radicales libres [1]. Mecanismo básico de la polimerización por radicales libres.

La descripción de la composición de un copolímero consiste en traducir el mecanismo cinético propuesto en ecuaciones que describen la evolución de las concentraciones de las especies

monoméricas en la cadena del copolímero. Obteniendo un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO´s) que deben resolverse para conocer el desarrollo de la composición con respecto al tiempo durante la copolimerización. Requieriéndose de métodos numéricos para integrar el sistema EDO´s.

Uno de los retos para la solución teórica de este problema es que se involucran dos fenómenos de proceso reversible, siendo la activación-desactivación uno de ellos al ser un sistema de polimerización controlada por nitróxido, mientras que el otro es la propagación y despropagación del α-metil-estireno. Las consecuencias de la existencia y competencia de dos procesos reversibles se estudian en este proyecto. Se conocen algunos estudios de la composición de copolímeros afectadas por la despropagación, como también la predicción de la composición en sistemas por polimerización controlada. Pero realmente no se han realizado estudios donde se involucren los dos fenómenos ya mencionados. Algunas de las limitaciones experimentales de estos sistemas son los prolongados tiempos de reacción. Para el caso de los modelos predictivos, son los limitados parámetros cinéticos que se tienen reportados, así como su veracidad.

1.1 Polimerización radicálica

La polimerización por radicales libres es una de las técnicas más utilizadas a nivel industrial y estudiadas. Teniendo como características la síntesis de polímeros de alto peso molecular, y el posible empleo de una gran variedad de monómeros de naturaleza vinílica.

El mecanismo de reacción de la polimerización radicálica se divide en cuatro principales etapas: iniciación, propagación, terminación, y transferencia de cadena. Presenta desventajas tales como: amplia distribución de pesos moleculares, una baja funcionalidad de grupos terminales, bajo control en la arquitectura y de composición en la cadena[1].

La iniciación involucra dos reacciones. La obtención de radicales libres a partir de un iniciador por ruptura homolítica o bien por transferencia de un electrón hacia un ion o molécula. Una vez obtenido el radical primario, se adiciona a una molécula de monómero, lo cual da paso a una segunda etapa que es la propagación.

$$\text{Iniciador} \xrightarrow{k_d} 2R^*$$
$$R^* + M \xrightarrow{k_i} M_1^*$$

Donde k_d es la constante de velocidad de descomposición y k_i es la constante de iniciación.

En la propagación se presenta el crecimiento de la cadena de polímero mediante una rápida adición secuencial de moléculas de monómero disponibles a los centros activos (radicales), formándose así cadenas de polímero activo de gran peso molecular.

$$M_1^* + M \xrightarrow{kp} M_2^*$$
$$M_2^* + M \xrightarrow{kp} M_3^*$$

Donde k_p es la constante de propagación.

La terminación que puede presentarse en una polimerización por radicales libres es por acoplamiento o combinación y por desproporción. Ocurre cuando cadenas de polímero activas reaccionan entre sí y existe una transferencia de un átomo, generalmente hidrógeno, de la cola de una cadena a otra.

$$M_x^* + M_y^* \xrightarrow{ktc} M_{(x+y)}$$
$$M_x^* + M_y^* \xrightarrow{ktd} M_x + M_y$$

Donde k_{tc} es la constante de terminación por acoplamiento y k_{td} es la constante de terminación por despropagación.

Existe otra reacción que interrumpe el crecimiento de las cadenas activas. Conocidas como reacciones de transferencia de cadena[2].

$$M_x^* + TA^* \xrightarrow{ktr} M_x - T + A^*$$

Donde k_{tr} es la constante de transferencia. Donde TA^* podría ser monómero, iniciador, disolvente, u otra sustancia y T es el átomo o especie química transferida.

Esta última reacción se debe a la terminación prematura de un polímero en crecimiento por la transferencia de un hidrógeno u otro átomo o especie a él desde algún compuesto presente en el sistema, el monómero, iniciador o disolvente, según sea el caso[1].

1.2 Copolimerización

La copolimerización es un proceso que conduce a la formación de cadenas poliméricas que contienen dos o más tipos discretos de unidades monoméricas. Se considerarán varias clases de copolímeros que difieren en la distribución de secuencias y/o arquitectura:

- Los copolímeros estadísticos “aleatorios” (figura 1) se forman cuando una mezcla de dos o más monómeros se polimerizan en un solo proceso y donde la disposición de los monómeros dentro de las cadenas es dictada puramente por factores cinéticos[3]. Son aquellos en los que la secuencia del monómero sigue una ley estadística específica (por ejemplo, las estadísticas de Markov del orden cero, uno, dos). Los copolímeros aleatorios son un caso especial de

copolímeros estadísticos en los que la naturaleza de una unidad monomérica es independiente de la naturaleza de la unidad adyacente (estadísticas de Bernoulli o de Markov, de orden cero[3]).

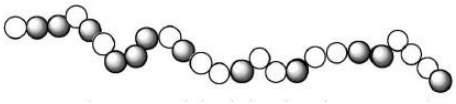


Figura 1. Copolímero estadístico[3]

• Copolímeros alternados: Bajo ciertas condiciones las unidades monoméricas se van alternando (figura 2).

Figura 2. Copolímero alternado[3]

• Copolímeros *tapered* o en gradiente: En las polimerizaciones vivas, la desviación de la composición durante el proceso de polimerización conduce a la formación de gradientes o copolímeros cónicos (figura 3).

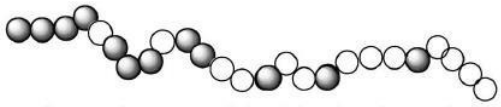


Figura 3. Copolímero tapered[3]

• Los copolímeros en bloque o segmentados (figura 4) generalmente se preparan mediante polimerización por etapas, es decir, con diversos pasos durante el proceso. Los bloques pueden ser un homopolímero o pueden ser ellos mismos copolímeros aleatorios.

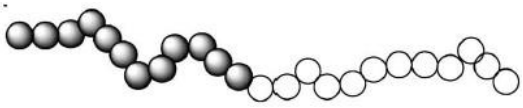


Figura 4. Copolímero en bloque[3]

• Los copolímeros de injerto (figura 5), también suelen prepararse mediante polimerización por etapas. La polimerización radicalica controlada también se ha utilizado para sintetizar este tipo de polímero a través de polimerización mediada por nitróxido (NMP), polimerización por radicales de transferencia atómica (ATRP) y transferencia reversible de cadena con adición-fragmentación (RAFT) .

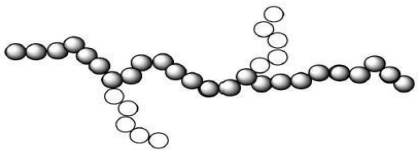


Figura 5. Copolímero de injerto[3]

La posición de las unidades monoméricas en las cadenas está en función de las reactividades inherentes de los monómeros y radicales involucrados que, a su vez, pueden verse influenciados por las condiciones de reacción (disolvente, temperatura, etc.).

En la mayoría de las copolimerizaciones, los monómeros se consumen a diferentes velocidades dictadas por las propiedades estéricas y electrónicas de los reactivos. Como consecuencia, tanto la alimentación de monómero (mezcla remanente) como la composición de copolímero se desviarán con la conversión.

Algunos factores que influyen en la propagación durante la copolimerización son:

- La estructura de las especies en propagación y la probabilidad de efectos significativos de unidades remotas.
- La posibilidad de formación de complejos entre monómero/monómero, monómero/disolvente, etc.
- La cinética y la termodinámica de la copolimerización y la posibilidad de que la despropagación sea competitiva con la propagación.
- La naturaleza del medio y la forma en que cambia durante el curso de la copolimerización[1].

1.3 Los modelos para el cálculo de la composición para un copolímero

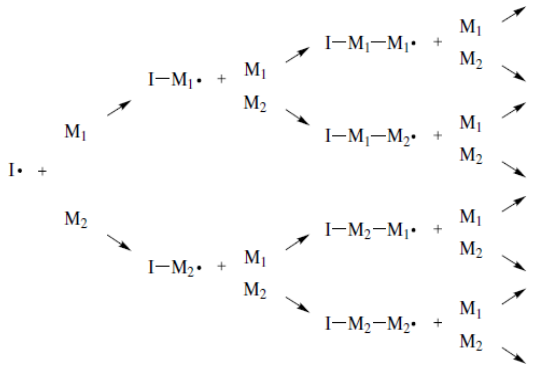
Los diversos modelos de copolimerización que aparecen en la literatura (terminal, penúltimo, disociación compleja, participación compleja, etc.) son aproximaciones que reducen la complejidad cinética de la copolimerización, ya que esta se ve influenciada en la propagación por los cuatro factores que se mencionaron anteriormente. Estos modelos se desarrollaron debido a la necesidad de predecir la composición y las velocidades de propagación[4].

El modelo cinético básico (modelo terminal) que describe la propagación en la copolimerización se desarrolló a principios de la década de 1940.

Al igual que en la homopolimerización, la copolimerización por radicales libres se produce a través de la iniciación, propagación y diversos tipos de reacciones de detención de la cadena como la transferencia de cadena a varios tipos de sustrato y la terminación de radicales mediante combinación o desproporcionación.

La velocidad global de polimerización en estado quasi-estacionario y las cantidades relacionadas, tales como el peso molecular y la distribución del peso molecular son una función de las velocidades de estos pasos individuales, aunque las respectivas constantes de velocidad para los pasos individuales pueden reemplazarse por promedios sobre la composición de los diferentes radicales poliméricos posibles[5].

En la copolimerización, la presencia de más de un tipo de monómero agrega un grado adicional de complejidad a la cinética de la copolimerización, como se puede ver en el Esquema 2. En cada etapa de propagación, hay una opción de dos monómeros diferentes que pueden incorporarse al radical de polímero en crecimiento y esto, como queda claro en tal esquema, puede dar lugar rápidamente a diferentes radicales de propagación presentes en el sistema, cada uno de los cuales difiere en su composición y secuencia generales, distribución y, quizás incluso más importante, su composición activa de extremo de cadena[5].



Esquema 2. Propagación durante la copolimerización. Posibles propagaciones en secuencia de radicales libres en una copolimerización[1]

1.4 Modelo terminal y relación de reactividad de monómeros

La copolimerización en cadena típicamente se describe con el modelo terminal, el cual es válido para los mecanismos por radicales e iónicos. El modelo asume que la reactividad de propagación depende de la unidad monomérica terminal[6].

Se supone que las cadenas son largas y, por lo tanto, se puede ignorar la influencia de los pasos de inicio y terminación en la tasa de consumo de monómero[4].

La composición instantánea del copolímero es diferente a la composición de alimentación, debido a que los monómeros presentes tienen diferente tendencia para copolimerizar. Incluso en ocasiones los monómeros pueden ser más reactivos en la copolimerización que en su homopolimerización. Es por esto que la composición de un copolímero no se determina fácilmente a partir de sus constantes de velocidad.

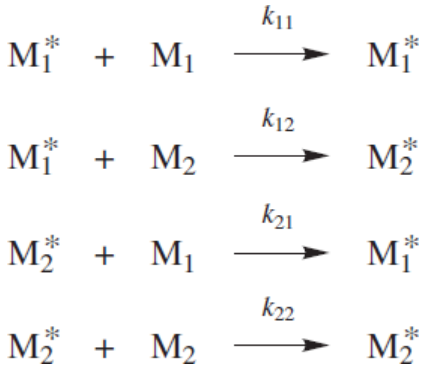
La ecuación de Mayo-Lewis también llamada ecuación de composición instantánea de copolímero (ICC), está basada en el modelo terminal, con dos monómeros se escriben dos

ecuaciones que representan la velocidad de consumo del monómero (ecuación 1.1 y 1.2). Es importante que se especifique si el sistema está a volumen constante, ya que es común que las expresiones de velocidad estén en función de las concentraciones.Por lo tanto, técnicamente, es más preciso referirse al número de moles de cada monómero[6]

$$Rp,1 = -\frac{1}{V}\frac{N_1}{dt} = \frac{-d[M_1]}{dt}$$ ----------Ecuación 1.1

$$Rp,2 = -\frac{1}{V}\frac{N_2}{dt} = \frac{-d[M_2]}{dt}$$----------Ecuación 1.2

Como se mencionó anteriormente respecto a la composición en una copolimerización, se asume que la reactividad química de la cadena de propagación (radical libre, carbocatión, carbanión) depende sólo de la identidad de la unidad monomérica en el extremo en crecimiento y que es independiente de la composición de la cadena que precede a la última unidad monomérica, por lo tanto, tenemos las siguientes reacciones en una copolimerización binaria.



Esquema 3. Representación de modelo terminal para una copolimerización**.** Como consecuencia se producen 4 reacciones de propagación con las respectivas constantes de velocidad k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{22}[6]

En el esquema 3 se puede observar la existencia de homopropagación, que es cuando una unidad monomérica en este caso M_1 reacciona con un radical procedente del mismo monómero M_1*. Como también es el caso para M_2 y M_2*.También existe la propagación cruzada, la cual se da cuando una unidad monomérica M_1 reacciona con un radical M_2* como también M_2* y M_1.

Las velocidades de desaparición de los monómeros están dadas por las siguientes expresiones:

$$\frac{-d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1][M_1^*] + k_{21}[M_1][M_2^*]$$ ------ Ecuación 1.3

$$\frac{-d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_2][M_1^*] + k_{22}[M_2][M_2^*]$$ -----Ecuación 1.4

Con las ecuaciones 1.3 y 1.4 se puede calcular la composición del copolímero:

$$\frac{-d[M_1]}{-d[M_2]} = \frac{k_{11}\,[M_1]\,[M_1^*] + k_{21}\,[M_1]\,[M_2^*]}{k_{12}\,[M_2]\,[M_1^*] + k_{22}\,[M_2]\,[M_2^*]}$$ --------Ecuación 1.5

Se hace la suposición de estado estacionario para las especies M_1^* y M_2^* para que las concentraciones de estas especies permanezcan relativamente constantes y para eliminar estos valores de la expresión matemática, ya que tampoco es práctico tener valores experimentales de tales especies. Además, esta suposición es lógica ya que el consumo es igual a la generación de dichas especies.

De tal forma que igualamos

$$k_{21}\,[M_1]\,[M_2^*] = k_{12}\,[M_1^*]\,[M_2]$$--------- Ecuación 1.6

Despejando M_1^* de la ecuación 1.6 y sustituyéndola en la ecuación 1.5 para calcular la composición del copolímero obtenemos:

$$\frac{-d[M_1]}{-d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[M_2^*][M_1][M_1]}{k_{12}[M_2]} + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{21}[M_2^*][M_1]}$$ ---------- Ecuación 1.7

Relacionando las constantes de velocidad:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$ ------- Ecuación 1.8 y $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ ---------- Ecuación 1.9

Aquí, r_1 y r_2 son relaciones de reactividad de monómeros que se utilizan para describir el potencial de homopropagación (que tiene el mismo tipo de monómero agregado que ya está en la posición terminal) en relación con el potencial de propagación cruzada (que tiene un tipo de monómero diferente agregado, en relación con la posición terminal). Estos parámetros son específicos para cada sistema de copolímero[6].

Se obtiene:

$$\frac{-d[M_1]}{-d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1]+[M_2])}{[M_2]([M_1]+r_2[M_2])}$$ ---------- Ecuación 1.10

Forma diferencial de la ecuación de Mayo-Lewis.

Definiendo la fracción de monómero en copolímero:

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1]+[M_2]} \text{ ----------Ecuación 1.11}$$

y

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1]+d[M_2]} \text{ ---------Ecuación 1.12}$$

Conjuntando estas ecuaciones se llega a la ecuación de copolimerización:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r2 f_2^2} \quad \text{o} \quad \frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1(r_1 f_1 + f_2)}{f_2(r_2 f_2 + f_1)} \text{ ----------Ecuación 1.13}$$

Donde:

F_1= fracción mol del monómero 1 en el copolímero.

F_2= fracción mol del monómero 2 en el copolímero.

f_1= fracción mol del monómero 1 en la alimentación.

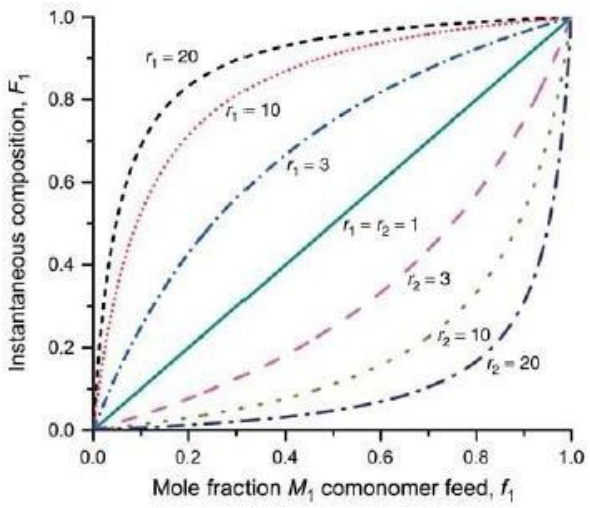
f_2= fracción mol del monómero 2 en la alimentación.

r_1= relación de k_{11} y k_{12}.

r_2= relación de k_{21} y k_{22}.

Esta última ecuación muestra la dependencia de la composición de copolímero instantáneo F_1 en la composición de alimentación de comonómero inicial f_1. Se muestra esta relación en la gráfica 1[3].

En un copolímero ideal las relaciones de reactividad satisfacen $r_1 r_2 = 1$.



Gráfica 1. Dependencia de la composición de copolímero instantáneo F_1 en la composición de alimentación de comonómero inicial f_1. Para un copolímero ideal, las relaciones de reactividad satisfacen $r_1r_2 = 1$.[3]

Es importante considerar que la ecuación 1.13, solo es aplicable a conversiones generalmente por debajo del 5%- 10%, donde la deriva de la composición es mínima. El análisis de los datos de polimerización de los experimentos de conversión de medio a alto requiere una forma acumulativa del modelo de composición del copolímero[6].

Los valores de r_1 y r_2, pueden variar mucho dependiendo del modo de inicio debido a que algunas parejas de monómeros pueden sufrir una copolimerización catiónica o aniónica, ya que estos son más selectivos para reaccionar.

Las ecuaciones son independientes de muchos parámetros de reacción. Las constantes de velocidad de terminación e iniciación no están involucradas, por ello la composición del copolímero es independiente de las velocidades de iniciación y terminación o de la ausencia o presencia de inhibidores o agentes de transferencia de cadena. Condicionando ciertos parámetros, la composición del copolímero es independiente del grado de polimerización. Esta generalización se aplica para polímeros de alto peso molecular.

También es independiente de si la iniciación se produce mediante la homólisis térmica de iniciadores como azobisisobutironitrilo (AIBN) o peróxidos, redox, fotólisis o radiólisis [1].

Otra limitante de este modelo, es que no incluye la despropagación al superar la temperatura techo de alguno de los monómeros en una copolimerización. Existen trabajos que sí consideran este fenómeno, que se mencionarán más adelante.

1.5 Modelo penúltimo

El modelo penúltimo asume que la reactividad de las especies de propagación depende de las reactividades de la unidad monomérica terminal y del monómero adyacente al extremo de la cadena (la unidad de monómero penúltima siguiente o la penúltima).

Con dos opciones (M_1 y M_2) en tres ubicaciones (penúltimo, terminal y el monómero que se agrega), hay $2^3 = 8$ posibles pasos de propagación incluidos en este modelo más complejo. El modelo penúltimo tiende a usarse para modelar copolímeros con grupos funcionales voluminosos o sustituyentes polares fuertes[6].

Las reacciones de propagación mostradas en el esquema 4 constituyen el modelo penúltimo explícito.

$$P_{m,n,1} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} P_{m+1,n,(1,1)} \qquad P_{m+1,n,(1,1)} + M_1 \xrightarrow{k_{111}} P_{m+2,n,(1,1,1)}$$
$$P_{m+1,n,(1,1)} + M_2 \xrightarrow{k_{112}} P_{m+1,n+1,(1,1,2)}$$
$$P_{m,n,1} + M_2 \xrightarrow{k_{12}} P_{m,n+1,(1,2)} \qquad P_{m,n+1,(1,2)} + M_1 \xrightarrow{k_{121}} P_{m+1,n+1,(1,2,1)}$$
$$P_{m,n+1,(1,2)} + M_2 \xrightarrow{k_{122}} P_{m,n+2,(1,2,2)}$$
$$P_{m,n,2} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} P_{m+1,n,(2,1)} \qquad P_{m+1,n,(2,1)} + M_1 \xrightarrow{k_{211}} P_{m+2,n,(2,1,1)}$$
$$P_{m+1,n,(2,1)} + M_2 \xrightarrow{k_{212}} P_{m+1,n+1,(2,1,2)}$$
$$P_{m,n,2} + M_2 \xrightarrow{k_{22}} P_{m+1,n,(2,2)} \qquad P_{m,n+1,(2,2)} + M_1 \xrightarrow{k_{221}} P_{m+1,n+1,(2,2,1)}$$
$$P_{m,n+1,(2,2)} + M_2 \xrightarrow{k_{222}} P_{m,n+2,(2,2,2)}$$

Esquema 4. Reacciones de propagación constituyen el modelo penúltimo explícito[6]. Se producen ocho reacciones de propagación.

Consecuencia de esto, ahora tenemos cuatro relaciones de reactividad de monómero. Ecuaciones 1.14, 1.15, 1.16 y 1.17:

$$r_{11} = \frac{k_{111}}{k_{112}} \text{ ---------- Ecuación 1.14} \qquad r_{21} = \frac{k_{211}}{k_{212}} \text{ ----------Ecuación 1.15}$$

$$r_{22} = \frac{k_{222}}{k_{211}} \text{ ----------Ecuación 1.16} \qquad r_{12} = \frac{k_{122}}{k_{121}} \text{----------Ecuación 1.17}$$

Y dos relaciones de reactividad de radicales:

$$s_1 = \frac{k_{211}}{k_{111}} \text{ ---------- Ecuación 1.18} \qquad s_2 = \frac{k_{112}}{k_{222}} \text{ ----------Ecuación 1.19}$$

La ecuación 1.20, composición del copolímero "penúltimo", es análoga al modelo de Mayo-Lewis.

$$\frac{-d[M_1]}{-d[M_2]} = \frac{1+r_{21}(\frac{[M_1]}{[M_2]})(\frac{r_{11}[M_1]}{[M_2]}+1)/(\frac{r_{21}[M_1]}{[M_2]}+1)}{1+r_{21}(\frac{[M_2]}{[M_1]})(r_{22}+[M_1]/[M_2])/(r_{12}[M_1]/[M_2])}$$ ----------Ecuación 1.20

En términos de fracción:

$$F = \frac{r_{21}f_1{}^2\left(\frac{[r_{11}f_1+f_2]}{[r_{21}f_1+f_2]}\right)+f_1f_2}{r_{21}f_1{}^2\left(\frac{[r_{11}f_1+f_2]}{[r_{21}f_1+f_2]}\right)+2f_1f_2+r_{12}f_2{}^2\left(\frac{[r_{22}f_2+f_1]}{[r_{12}f_2+f_1]}\right)}$$ ---------- Ecuación 1.21

Donde:

f_1= fracción mol del monómero 1 en la alimentación.

f_2= fracción mol del monómero 2 en la alimentación.

r_{11}= relación de k_{111} y k_{112}.

r_{12}= relación de k_{122} y k_{121}.

r_{21}= relación de k_{211} y k_{212}.

r_{22}= relación de k_{222} y k_{211}.

La versión de seis parámetros del modelo penúltimo el modelo de efecto de unidad penúltima explícita (EPUE) a menudo se puede simplificar hasta un modelo de cuatro parámetros[7].

Como se observa, la ecuación 1.21 muestra una diferencia de la ecuación 1.13, debido al análisis cinético. Al considerar 4 reacciones en la deducción de la ecuación 1.13 habrá 2 relaciones cinéticas, r_1 y r_2, por que solo se considerá el efecto reactivo de la última unidad monomerica del polímero, es decir k_{11}, k_{12}, k_{22}, k_{21}.Mientras que para el caso de la ecuación 1.21 se deduce considerando el efecto cinético de la última y penúltima unidad monomerica del polímero, obteniendo 8 reacciones de propagación, correpondidas por las constantes cinéticas k_{111}, k_{122}, k_{211}, k_{222}, k_{112}, $k_{121,}$ $k_{212,}$ k_{211}, resultando de esta manera 4 relaciones cinéticas r_{11}, r_{12}, r_{22} y r_{21}. Nuestro trabajo está centrado solo con la influencia de la reactividad cinetica de la última unidad monomerica de la cadena en propagación.

Las relaciones de reactividad de monómeros y las composiciones de copolímero en copolimerización viviente son generalmente las mismas que las de los sistemas no vivos correspondientes. Sin embargo**,** Matyjaszewski[8] ha descrito condiciones de reacción que dan desviaciones en las composiciones de copolímeros para algunos sistemas vivos. Las discrepancias surgen no de las diferencias en las relaciones de reactividad de los monómeros, sino de las diferencias en el consumo de los dos monómeros. Esto puede ser consecuencia del equilibrio existente entre el polímero activo-desactivado. Las desviaciones son posibles sólo

cuando las dos especies que se propagan tienen diferentes constantes tanto de la velocidad de activación-desactivación, como de la diferencia entre la constante de velocidad de homopropagación con respecto a la propagación cruzada. Consecuencia de ello, uno de los monómeros se consume más rápido que en el sistema no vivo correspondiente. Así, la composición del copolímero cambia con la conversión de manera diferente del sistema no vivo. Estas desviaciones son más pronunciadas cuando la homopropagación es más rápida que la propagación cruzada.

1.6 Despropagación y temperatura techo

A temperaturas elevadas, la etapa de propagación se considera reversible. Como consecuencia de ello se llega a un equilibrio termodinámico. Este equilibrio se describe por la diferencia de energía libre (ΔG) entre el monómero y el polímero. Con un ΔG negativo se favorece a la polimerización.

Se calcula mediante la siguiente ecuación 1.22:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$ ---Ecuación 1.22

Las entalpias de polimerización son negativas y están en el intervalo de -30 a – 80 kJ/mol; los valores de entropía también son negativos (-100 a 120 J K^{-1} mol^{-1}). Lo cual hace antagónicos estos dos términos en la ecuación de ΔG. En condiciones normales de temperatura, la exotermia de la reacción excede el término entrópico, ΔG se vuelve negativo y se favorece la polimerización. A temperaturas elevadas el término entrópico se incrementa, hasta igualarse con el término ΔH. Esta temperatura, denominada temperatura techo, está dada por la ecuación 1.23:

Tc = $\Delta H/\Delta S$ ----------Ecuación 1.23

Cinéticamente se dice que hay un equilibrio a esta temperatura entre la propagación y despropagación (Esquema 5).

$$R_i^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} R_{i+1}^{\bullet}$$

$$R_{i+1}^{\bullet} \xrightarrow{k_{dp}} R_i^{\bullet} + M$$

Esquema 5 Equilibrio propagación-despropagación

Donde K_{dp} es la constante de despropagación

Para algunos sistemas de polimerización por radicales libres este efecto puede despreciarse debido a que no se alcanzan altas temperaturas. Sin embargo, para algunos monómeros el efecto de la reversibilidad no se puede despreciar, sobre todo para algunos copolímeros. La despropagación reduce la velocidad de polimerización:

$$R_p = K_p[M][\mathrm{R}^*] - K_{dp}[R^*] = (K_p - \frac{K_{dp}}{[M]})[\mathrm{M}][\mathrm{R}^*] = K_p^{eff}[\mathrm{M}][\mathrm{R}^*]$$

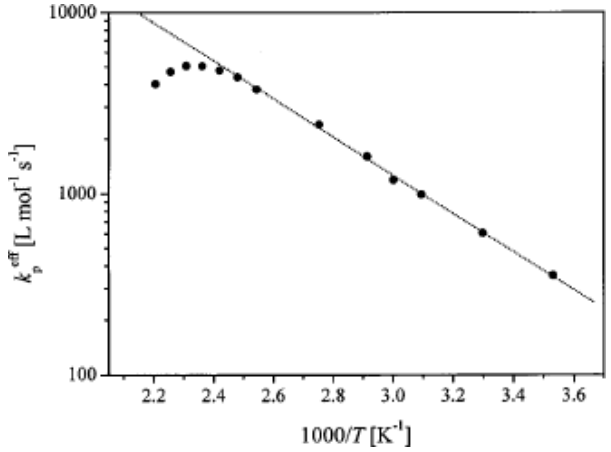
Definiéndose así el k_p^{eff}

$$k_p^{eff} = k_p - \frac{K_{dp}}{[M]} \text{---------- Ecuación 1.24}$$

Donde k_p^{eff} es el coeficiente de velocidad de propagación efectiva.

El efecto de despropagación es inversamente proporcional a la concentración de monómero porque forma parte del equilibrio termodinámico[5].

En la gráfica 2 se muestra la desviación de k_p^{eff} de la pendiente lineal de un gráfico de Arrhenius



a temperaturas más altas, donde la despropagación se vuelve importante.

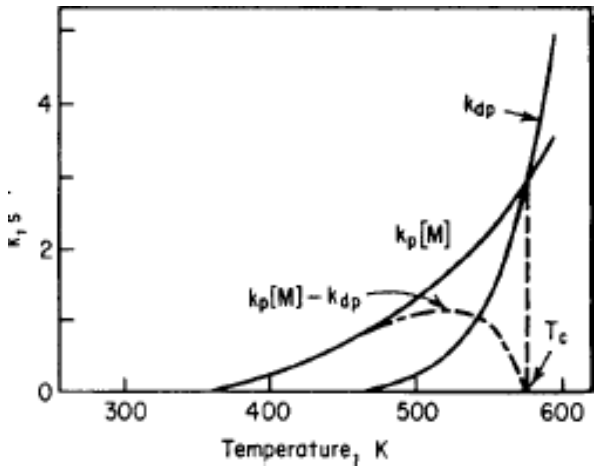
Gráfica 2. Dependencia de la temperatura del coeficiente de velocidad de propagación efectiva, k^{eff}. Polimerización en masa de metacrilato de dodecilo (DMA) [1].

La constante de equilibrio se puede expresar de la siguiente manera:

$$K = \frac{K_p}{K_{dp}} = \frac{[R*i+1]}{[R*i][Meq]} = \frac{1}{[Meq]}$$ ---------- Ecuación 1.25

Donde M_{eq} es la concentración de monómero en equilibrio. Cuando la concentración de monómero es igual a la concentración de equilibrio, el coeficiente de la velocidad de propagación efectiva se convierte en cero, siendo la definición de temperatura de techo. Por lo cual podemos deducir que existe una temperatura techo para cada concentración de monómero dado[5].

Podemos observar en la gráfica 3, la relación k_p [M] y k_{dp} con la temperatura para el estireno, es decir, en función de la concentración del monómero



Gráfica 3. Variación de k_p [M] y k_{dp} con la temperatura. Para el estireno[1]

Esta temperatura podemos representarla en función a ΔG°, es decir, en condiciones estándar. El estado estándar se toma a menudo como el monómero puro o una solución 1M. El estado estándar del polímero es generalmente el polímero sólido amorfo o ligeramente cristalino o una solución que es 1 M en la unidad de repetición del polímero.

$$\Delta G = \Delta G° + RTlnQ$$ ---------- Ecuación 1.26

Cuando se llega al equilibrio es decir ΔG=0, Q=K

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$= -RTlnK ---------- Ecuación 1.27

Con la ecuación 1.24 y sustituyéndola en ecuación 1.27 y despejando T

$$T_c = \frac{\Delta H°}{\Delta S° + R\ln[M_{eq}]}$$ ----------Ecuación 1.28

Donde

ΔG = Energía libre de Gibbs.

ΔG° = Energía libre de Gibbs en condiciones estándar.

ΔH°= Entalpía en condiciones estándar.

T= Temperatura.

Q= Cociente de reacción.

Tc = Temperatura de techo.

R= constante de gases ideales.

M_{eq}= Concentración en el equilibrio

1.7 Copolimerización con despropagación

Las reacciones de propagación en la polimerización por radicales y la copolimerización son generalmente altamente exotérmicas y se puede suponer que son irreversibles[9]. Sin embargo, al sobrepasar la temperatura techo, la propagación de la cadena se vuelve reversible (es decir, puede ocurrir una despropagación)[10].

1.8 Modelos para el cálculo de la composición para un copolímero con despropagación

Modelo de Lowry

Existen tres casos con los cuales Lowry trató el cálculo de composición con despropagación, para nuestro fin solo nos centraremos en los dos primeros casos.

Se asume en el siguiente análisis, que solo uno de los monómeros involucrados está lo suficientemente cerca de su temperatura techo para tener una tasa significativa de despropagación[11].

Primer caso de Lowry

Se asumen las siguientes condiciones:

1. M1 tiene una tendencia insignificante a despolimerizarse independientemente de la naturaleza de la penúltima unidad de cadena.
2. M2 tiene una tendencia insignificante a despolimerizarse solo si está unido a una unidad M1.
3. M2 tiene una tendencia apreciable a despolimerizarse cuando se une a otra unidad M2.
4. La velocidad de adición de un monómero particular a cualquier unidad terminal de cadena dada, o la velocidad de eliminación de una unidad monomérica particular de cualquier unidad terminal dada de la cadena, es independiente de la composición del resto de la cadena.

Se asume el estado-estacionario para las especies en propagación.

$k_{12}[m_1^*][M_2] - k_{22}[(m_2)_1^*][M_2] + k_{22}\,[(m_2)_2^*] - k_{21}[(m_2)_1^*][M_1] = 0$……Ecuación 1.29

$k_{22}[(m_2)_1^*][M_2] - k_{22}\,[(m_2)_2^*] - k_{22}[(m_2)_2^*][M_2] + k_{22}\,[(m_2)_3^*] - k_{21}[(m_2)_2^*][M_1] = 0$
……..Ecuación 1.30

El símbolo $[(m_2)_n^*]$ denota la cadena de unidades n que contiene la especie activa 2, inmediatamente precedida por una o más unidades del monómero 1.

Se definen matemáticamente los siguientes términos:

$$\rho = \frac{k_{22}}{k_{22}'} \quad \text{…….Ecuación 1.31}$$

Donde k_{22} es la constante de homopropagación del monómero 2.

k_{22}' es la constante de despropagación del monómero 2.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{…….. Ecuación 1.32}$$

Donde k_{11} es la constante de homopropagación del monómero 1.

k_{12} es la constante de propagación cruzada, al adicionar el monómero 2 con una cadena activa en monómero 1.

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad \text{…….. Ecuación 1.33}$$

Donde k_{22} es la constante de homopropagación del monómero 2.

k_{21} es la constante de propagación cruzada, al adicionar el monómero 1 con una cadena activa en monómero 2.

$$\alpha = \frac{[(m_2)_{n+1*}]}{[(m_2)_{n*}]} \quad \text{…… Ecuación 1.34}$$

$[(m_2)_{n+1*}]$ Denota la cadena de unidades n +1 que contiene la especie activa 2, inmediatamente procedida por una o más unidades del monómero 1.

$[(m_2)_{n*}]$ Denota la cadena de unidades n que contiene la especie activa 2, inmediatamente procedida por una o más unidades del monómero 1.

Estos términos se sustituyen en las ecuaciones 1.29 y 1.30 para obtener:

$$\alpha^2 - \left[1 + \rho[M_2] + \left(\frac{\rho}{r_2}\right)[M_1]\right]\alpha + \rho[M_2] = 0 \quad \text{……Ecuación 1.35}$$

Se obtiene α con la solución de la ecuación cuadrática.

Donde α se encuentra en el rango de $0<\alpha<1$.

El termino α tiene el significado físico de que la unidad penúltima es el monómero 2, es decir el que tiende a la despropagación, siendo también la última unidad el monómero 2.

Es decir que cuando α = 1, la última y penúltima unidad de la cadena polimérica serán α-metil-estireno en una probabilidad del 100%. Caso contrario para α = 0, siendo nula esta probabilidad.

Al suponer el estado estacionario en la especie m_1* el balance queda de la siguiente manera:

$$k_{21}[M_1]\sum_{n=1}^{\infty}[(m_2)_n *] - k_{12}[m_1 *][M_2] = 0 \text{……..Ecuación 1.36}$$

Al realizar las sustituciones adecuadas y resolver, obtenemos:

$$[(m_2)_1 *]/[m_1 *] = k_{12}[M_2](1-\alpha)/k_{21}[M_1] \text{……..Ecuación 1.37}$$

Esto nos permite escribir expresiones para las concentraciones en estado estacionario de todas las especies activas en términos de [m_1 *], de la siguiente manera:

$$[(m_2)_n *] = \left[k_{12}[M_2](1-\alpha)(\alpha)^{n-1}[m_1 *]\right]/k_{21}[M_1] \text{……..Ecuación 1.38}$$

En el estado estacionario, la velocidad de desaparición de M_2 será la velocidad a la que las unidades M_2 quedan atrapadas en la cadena mediante la adición de unidades M_1:

$$-d[M_2]/dt = \sum_{n=1}^{\infty} nk_{21}\,[(m_2)_n *][M_1] \text{……..Ecuación 1.39}$$

La desaparición de M_1 será la velocidad a la que M_1 reacciona con m_1 * más la velocidad a la que M_1 reacciona con m_2 *:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[m_1 *][M_1] + \sum_{n=1}^{\infty} k_{21}\,[(m_2)_n *][M_1] \text{ …….Ecuación 1.40}$$

Dividiendo la ecuación 1.39 en la ecuación 1.40 y expandiendo la serie por medio de la ecuación 1.38, obtenemos:

$$\frac{d[M_2]}{d[M_1]} = \frac{k_{12}[m_1*][M_2](1-\alpha)(1+2\alpha+\cdots+n\alpha^{n+1})}{k_{11}[m_1*][M_1]+k_{12}[m_1*][M_2](1-\alpha)(1+\alpha^2+\cdots\alpha^n)} \text{ ……Ecuación 1.41}$$

Lo que lleva a la ecuación de composición:

$$\left(\frac{m_2}{m_1}\right)_{copolimero} = \frac{[M_2][1/(1-\alpha)]}{r_i[M_1]+[M_2]} \text{ ……..Ecuación 1.42}$$

O expresado en forma de fracción molar:

$$\frac{m_2}{m_1+m_2} = \frac{[M_2]}{r_1[M_1](1-\alpha)+[M_2](2-\alpha)} \text{ ---------- Ecuación 1.43}$$

Segundo caso de Lowry

Se asumen las mismas condiciones que en el primer caso, con la diferencia de que en la tercera condición, cambia a que el M_2 tiene una tendencia apreciable a despolimerizarse cuando se une a dos unidades consecutivas de M_2.

Definiéndose ahora:

$$\beta = \frac{[(m_2)_{n+1*}]}{[(m_2)_{n*}]} \text{ …… Ecuación 1.44}$$

$$\gamma = \frac{[(m_2)_{1*}]}{[(m_2)_{2*}]} \text{ …… Ecuación 1.45}$$

Donde β tiene la misma relación matemática con las constantes de velocidad y con las concentraciones de los monómeros que α.

Mientras que γ corresponde a la suposición física de la penúltima y antepenúltima unidad de unidades monomericas M_2.

Se realiza el mismo procedimiento que el primer caso, obteniéndose:

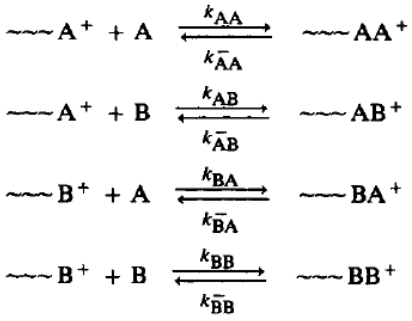
$$\beta^2 - \left[1 + \rho[M_2] + \left(\frac{\rho}{r_2}\right)[M_1]\right]\beta + \rho[M_2] = 0 \text{ ……Ecuación 1.46}$$

Se obtiene β con la solución de la ecuación cuadrática.

Donde α se encuentra en el rango de $0<\beta<1$. Lo cual significa que la posibilidad de que al despropagar una unidad M_2, este antecedida de otra unidad M_2 va desde 0 a 1.

Modelo de Kruger

En este modelo, los dos monómeros tienden a la despropagación, como se muestra en el esquema 6[12].



Esquema 6. Mecanismo de despropagación para los dos monómeros

Realizando el balance para las especies A y B obtenemos lo siguiente:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AA}[A][A^+] - k_{\bar{A}A}[AA^+] + k_{BA}[A][B^+] - k_{\bar{B}A}[BA^+] \text{.....Ecuación 1.47}$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{AB}[B][A^+] - k_{\bar{A}B}[AB^+] + k_{BB}[B][B^+] - k_{\bar{B}B}[BB^+] \text{.....Ecuación 1.48}$$

$$-\frac{d[A^+]}{dt} = \frac{d[B^+]}{dt} = k_{AB}[B][A^+] - k_{\bar{A}B}[AB^+] - k_{BA}[A][B^+] - k_{\bar{B}A}[BA^+] \text{....Ecuación 1.49}$$

Se puede extender a las tres últimas unidades de la cadena polimérica:

$$-\frac{d[AA^+]}{dt} = k_{AA}[A][BA^+] - k_{\bar{A}A}[BAA^+] + k_{AB}[B][AA^+] - k_{\bar{A}B}[AAB^+] \text{.....Ecuación 1.50}$$

$$-\frac{d[BB^+]}{dt} = k_{BA}[A][BB^+] - k_{\bar{B}A}[ABB^+] - k_{BB}[B][AB^+] + k_{\bar{B}B}[ABB^+] \text{.....Ecuación 1.51}$$

Se define matemáticamente probabilidad condicional:

$$[BA^+] + [AA^+] = [\mathrm{A}^+] \text{.....Ecuación 1.52}$$

$$[AA^+] = P_{AA}[\mathrm{A}^+] \text{.....Ecuación 1.53}$$

$$[BA^+] = P_{AB}[\mathrm{A}^+] \text{.....Ecuación 1.54}$$

Se entiende que la probabilidad condicional, es aquella con la que A^+ esta adyacente a una unidad A o B.

Al dividir la ecuación 1.44 y ecuación 1.45 obtenemos:

$$f = \frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A^+](k_{AA}[A] - k_{\overline{AA}}P_{AA} - k_{\overline{BA}}P_{AB}) + [B^+]k_{BA}[A]}{[B^+](k_{BB}[B] - k_{\overline{BB}}P_{BB} - k_{\overline{AB}}P_{BA}) + [A^+]k_{AB}[B]} \text{.....Ecuación 1.55}$$

Suponiendo estado estacionario $-d[A^+]/dt = 0$:

$$[A^+] = [B^+]\frac{k_{BA}[A] + k_{\overline{AB}}P_{BA}}{k_{AB}[B] + k_{\overline{BA}}P_{AB}} \text{ ..... Ecuación 1.56}$$

Se define matemáticamente las relaciones cinéticas:

$$r_A = \frac{K_{AA}}{K_{AB}} \text{ .....Ecuación 1.57} \qquad r_B = \frac{K_{BB}}{K_{BA}} \text{ .....Ecuación 1.58}$$

$$R_A = \frac{K_{\overline{AB}}}{K_{BA}} \text{ .....Ecuación 1.59} \qquad R_B = \frac{K_{\overline{BA}}}{K_{AB}} \text{ .....Ecuación 1.60}$$

$$R_{AA} = \frac{K_{\overline{AA}}}{K_{AB}} \text{ .....Ecuación 1.61} \qquad R_{BB} = \frac{K_{\overline{BB}}}{K_{BA}} \text{.....Ecuación 1.62}$$

Sustituyendo estas relaciones en la ecuación 1.55 obtenemos:

$$f = \frac{[A]\{r_A([A] + R_A P_{BA}) + [B] - R_{AA}P_{AA}\} - R_A P_{BA}(R_{AA}P_{AA} + R_B P_{AB})}{[B]\{r_B([B] + R_B P_{AB}) + [A] - R_{BB}P_{BB}\} - R_B P_{AB}(R_{BB}P_{BB} + R_A P_{BA})} \text{....Ecuación 1.63}$$

Existen otros modelos, como el de O'Driscoll, el cual involucra la dependencia de la despropagación con la longitud de cadena[9].

Otro modelo a considerar, es el de Hutchinson, el cual considera el efecto penúltimo cinético aparte de la despropagación[13].

1.9 Copolimerización de estireno y α-metil-estireno

Alguno de los trabajos experimentales reveló que el α-metil-estireno podría mediar en la polimerización convencional por radicales libres que tiene algunas características de un sistema controlado[14]. Cuando la temperatura de reacción era inferior a 75° C, los pesos moleculares aumentaron casi linealmente a medida que evolucionaba la copolimerización.

Se tiene en cuenta la reversibilidad de los pasos de adición de α-metil-estireno en el rango de temperatura de 60-110° C en el extremo de la cadena con α-metil-estireno como la última adición de monómero[15]. Para 150° C como temperatura de reacción, también resulta que la adición del α-metil-estireno en un extremo de la cadena de estireno es reversible, pero con una constante de velocidad 30 veces menor que para la homopolimerización de α-metil-estireno[15].

Se llegó a la conclusión, que el comportamiento de la copolimerización del estireno y α-metil-estireno depende del empleo de iniciadores bifuncionales y trifuncionales a temperaturas superiores de 110° C[16], pudiendo alcanzar conversiones aceptables y en tiempos no tan largos de reacción como consecuencia de la temperatura y los tipos de iniciador empleados. Se explica cómo este tipo de iniciadores promueven la velocidad de copolimerización de estireno y α-metil-estireno sin decremento en el valor del peso molecular final[16].

1.10 Polimerización radicálica controlada

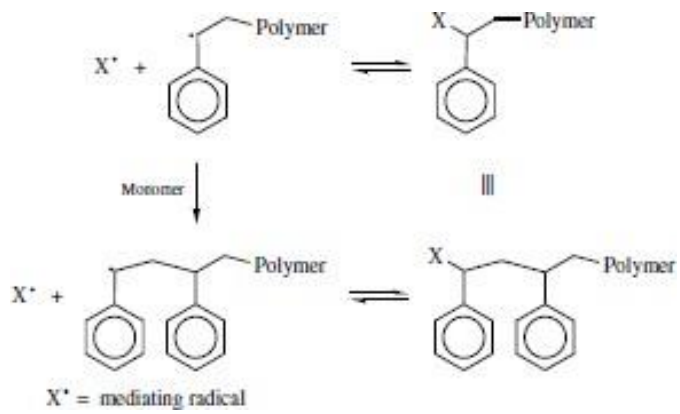
Las técnicas más conocidas de CRLP son:

- Polimerización por radicales con transferencia atómica (ATRP).
- Polimerización por radicales mediada por nitróxido (NMP).
- Polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible (RAFT).

Existen otros sistemas de transferencia como los que se obtienen usando yoduros de alquilo o metales de transición[5].

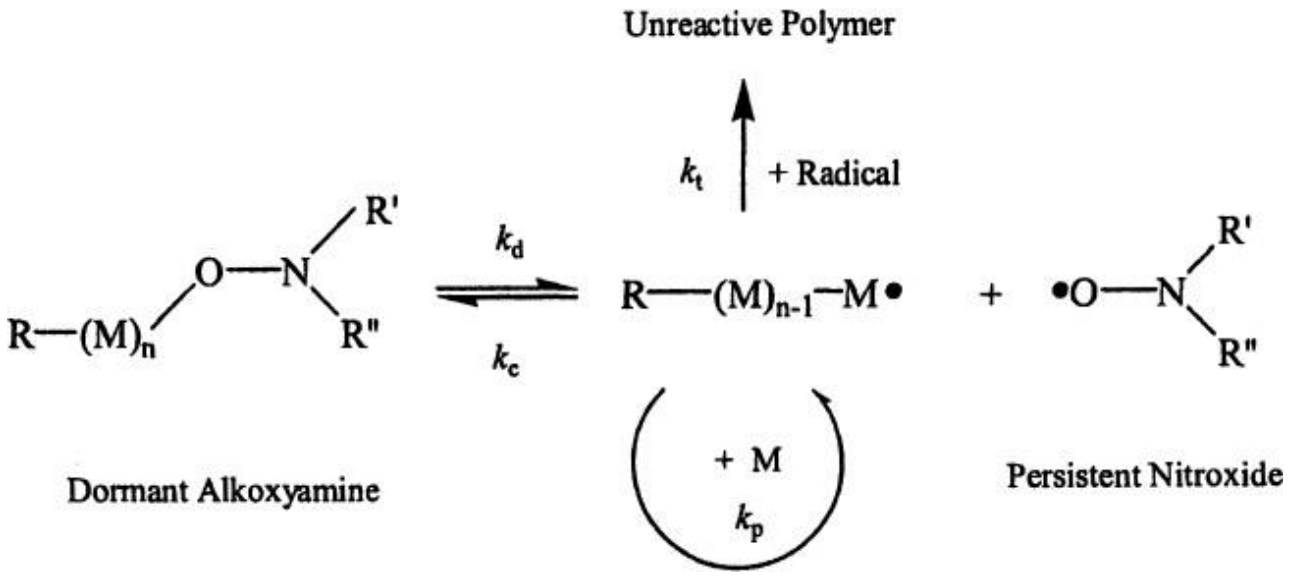
1.11 Polimerización por nitróxido

Una ventaja de este tipo de polimerización, es la compatibilidad con las condiciones de reacción estrictas asociadas con otras polimerizaciones vivientes. La clave en ésta, es la terminación reversible (esquema 7) de la cadena polimérica en crecimiento con la finalidad de reducir la concentración global del extremo de la cadena radical de propagación y evitando que las reacciones generen nuevas cadenas poliméricas, como también minimizando las reacciones de terminaciones irreversibles (combinación y desproporción), permitiendo un control en la estructura del polímero[5].



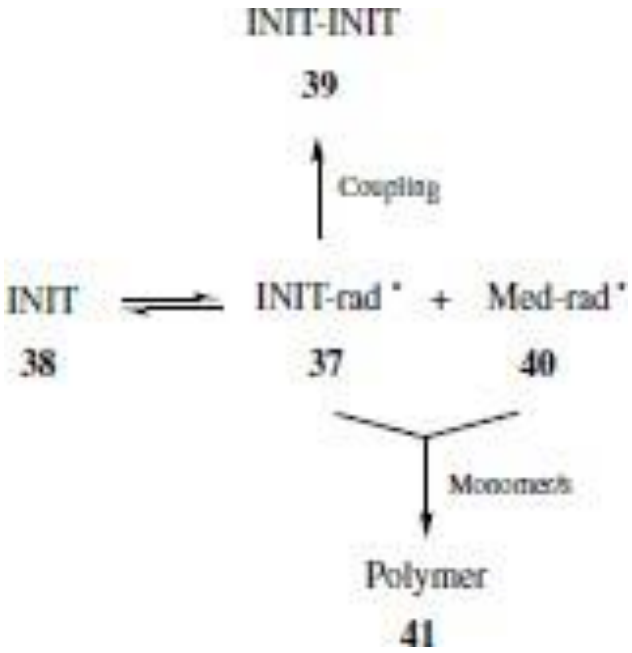
Esquema 7. Polimerización controlada. X* es el radical mediador, el cual va controlando el sitio activo para agregar monómero y no generar crecimiento en otro radical u otro centro activo producido por transferencia[5].

Generalmente, después de un corto tiempo se establece un cuasi-equilibrio de la descomposición reversible de la alcoxiamina (esquema 8). Se caracteriza por un crecimiento lento de nitróxido y una disminución lenta de las concentraciones de radicales de propagación, y termina cuando la terminación ha convertido la mayor parte de la alcoxiamina en productos no reactivos y nitróxido[17]. Las alcoxiaminas poliméricas inactivas se disocian con k_d produciendo el nitróxido persistente y los radicales de propagación, después de agrega un monómero con k_p y posteriormente esta última se vuelve a acoplar con el nitróxido persistente con k_c o también se puede llevar acabo la terminación con un radical con k_t para generar un polímero no activo[17]



Esquema 8. Las alcoxiaminas poliméricas. Acción de activación-desactivación por el nitróxido.

Una de las características importantes para la cinética de esta polimerización es la presencia del efecto radical persistente como también del equilibrio (esquema 9).



Esquema 9. Polimerización por radicales libres controlada[17]. Cinética de polimerización controlada

Inicialmente una pequeña fracción de los radicales iniciadores 37, procedentes de la descomposición del iniciador 38, tiene un acoplamiento radical-radical, dando lugar a un oligómero 39, resultando la eliminación de dos radicales iniciadores del sistema. En esta etapa temprana de la polimerización, estas reacciones se pueden dar con facilidad ya que los radicales difusores son estéricamente pequeños y el medio de reacción no es viscoso. Sin embargo, por naturaleza, el radical mediador, o radical persistente 40, no se acopla y por ello, se produce un aumento en la concentración global de radicales persistentes 40 con respecto al radical de propagación 37.Una concentración más alta de radical persistente 40 conduce a una formación más eficiente del extremo de la cadena latente, 41, y una disminución en la cantidad de acoplamiento radical-radical 39, que conduce al efecto del radical persistente y al eventual control sobre el proceso de polimerización[5 17].

1.12 Modelos para el cálculo de la composición para un copolímero controlado

Se han realizado algunos estudios sobre el efecto del radical persistente en los copolímeros, (Matyjaszewski[8]). Se observó que en los procesos de copolimerización producida por polimerización radical controlada, las velocidades de consumo de comonómeros pueden ser bastante diferentes de las del sistema con copolimerización radical tradicional.

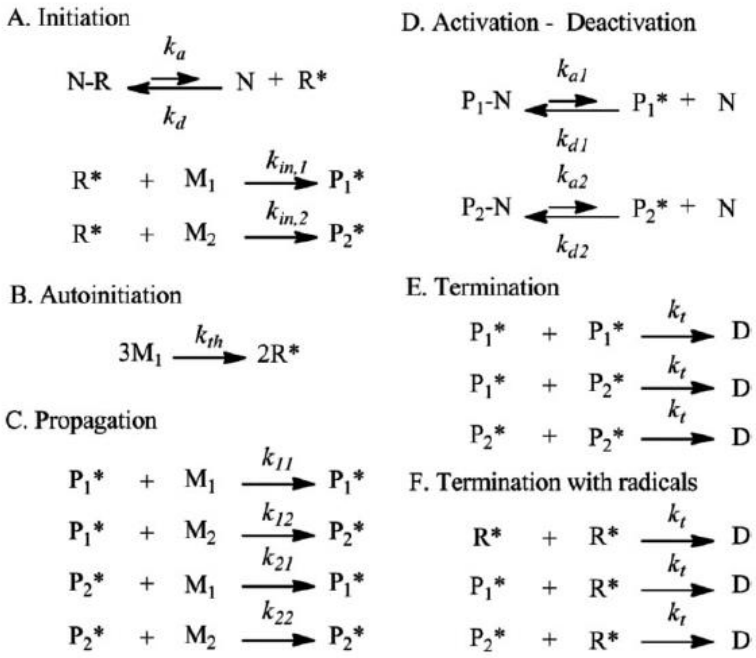
Klumperman[18] utilizó simulaciones para concluir también que las diferencias en la composición del copolímero entre FRcP y CRcP se atribuyeron principalmente al no equilibrio de las cadenas activas latentes presentes durante las etapas iniciales de la copolimerización.

Sin embargo, su estudio solo considera la copolimerización de acrilato de butilo - estireno ATRP en un conjunto bastante limitado de condiciones de reacción.

Feldermann[19] mostró las diferencias en la composición entre las copolimerizaciones de FRcP y RAFT con experimentos y simulaciones para los sistemas de estireno-metacrilato de metilo (MMA), estireno-acrilato de metilo y MMA-butilacrilato. Encontrando que en las etapas iniciales de la polimerización RAFT, las composiciones de copolímero estaban sesgadas hacia un aumento en el monómero que se incorpora preferentemente al copolímero en las copolimerizaciones convencionales. Atribuyeron esto de una manera bastante general al efecto de las vías adicionales que RAFT ofrece a los radicales y también al posible efecto de iniciación no simétrica, al tiempo que afirman que los parámetros cinéticos del equilibrio principal en RAFT parecen tener muy poco efecto sobre desviaciones de composición con respecto al caso FRcP.

Modelo considerando polimerización controlada por nitróxido

Se consideran las siguientes etapas:



Esquema 10. Copolimerización controlada[20]. Etapas durante la copolimerización controlada.

En este modelo, se considera la iniciación por la activación química de la alcoxiamina, como también la autoiniciación del estireno. Considera de tercer orden con respecto a la concentración del monómero la autoiniciación como lo propone Hui y Hamielec[21].

El proceso de activación- desactivación se presenta en el esquema 10-D. Se considera la terminación bimolecular que involucra tanto polímeros vivos (esquema 10-E) como radicales primarios (esquema 10-F). No se asume el control de difusión de los parámetros cinéticos en este análisis básico.

Se consideran los siguientes diferencias de pares de términos δ, cada término tendrá un orden de magnitud:

El intercambio rápido de tipos de radicales durante la propagación cruzada en el copolímero se puede asociar de la siguiente manera:

$$\delta_{CP,i} = \left(k_{ji}\left[P_j^*\right][M_i] - k_{ij}[P_i^*]\left[M_j\right]\right) = R_{ji} - R_{ij}$$

$\delta_{CP,i}$= Diferencia entre los términos de propagación cruzada.
R_{ji} = Velocidad de propagación cruzada para una cadena polimerica con un sitio activo en j y un monómero i.
R_{ji} = Velocidad de propagación cruzada para una cadena polimerica con un sitio activo en i y un monómero j.
La distancia del equilibrio entre la velocidad de activación del polímero y la formación del polímero durmiente a causa del nitróxido se puede definir como:

$$\delta_{AD,i} = (k_{ai}[P_i - N] - k_{di}[P_i^*][N]) = R_{Ai} - R_{Di}$$

$\delta_{AD,i}$= Diferencia entre los términos de activación-desactivación por parte del nitróxido y polímero.
R_{Ai} = Velocidad de activación del polímero.
R_{Di} = Velocidad de desactivación del polímero por el nitróxido.

La diferencia entre la velocidad de iniciación y terminación se puede definir como:

$$\delta_{IT,i} = \left(k_{in,i}[R^*][M_i] - k_t([P_i^*]^2 + [P_i^*][P_j^*])\right) = R_{In,i} - R_{T,i}$$

$\delta_{IT,i}$= Diferencia entre los términos de velocidad iniciación y terminación
$R_{In,i}$ = Velocidad de iniciación
$R_{T,i}$ = Velocidad de terminación

Y utilizando QSSA:

$$\delta_{CP,i} + \delta_{AD,i} + \delta_{IT,i} \approx 0$$

Como conclusión de este último trabajo mencionado, los modelos desarrollados muestran que se producen desviaciones significativas en la composición del comportamiento del M-L tanto en la composición de copolímero instantánea como en la acumulativa.

2. HIPÓTESIS

Los equilibrios competitivos de propagación-despropagación y de terminación reversible, activación-desactivación sobre los radicales poliméricos crecientes, incidirán en la composición del copolímero causando desviaciones del modelo terminal adicionales a las producidas por la introducción de la terminación reversible en la polimerización mediante nitróxido (NMP) o de la despropagación.

Se esperaría también que los dos efectos de reversibilidad, influyan en la velocidad polimerización al variar tanto la cantidad de α-metil-estireno en la alimentación, como también la cantidad de nitróxido.

El efecto sobre el peso molecular, se verá afectado debido a la despropagación y al mismo tiempo se esperaría el control del peso molecular por el nitróxido.

3. OBJETIVO GENERAL

Estudiar la copolimerización por radicales libres controlada por nitróxido con un comonómero con tendencia significativa a la despropagación.

3.1 Objetivos particulares

- Estudiar la evolución de la cinética y composición del copolímero formado en la copolimerización del sistema estireno con α-metil-estireno a temperaturas variables (de 110° C a 130° C) en ausencia y presencia de un nitróxido (TEMPO, (2,2,6,6-tetrametil piperidin-1-il)oxil).
- Caracterizar la composición por Resonancia Magnética Nuclear (^{1}H-RMN), (^{13}C-RMN) y distribución de masas moleculares por cromatografía de exclusión de tamaños (SEC/GPC) de los copolímeros obtenidos. La cinética se monitorizará por gravimetría.
- Desarrollar un modelo matemático y su solución numérica, que expliquen el comportamiento del sistema en términos de velocidad de reacción y composición del copolímero, contrastando contra el comportamiento predicho por el modelo terminal de copolimerización.

4.0 METODOLOGÍA

4.1.0 Metodología experimental

4.1.1 Materiales

Como iniciador se utilizó peróxido de Benzoilo (BPO), éste y el nitróxido (TEMPO, (2,2,6,6-tetrametil piperidin-1-il)oxil) (Sigma-Aldrich) ≥ 98%, fueron de grado reactivo. Los monómeros fueron purificados químicamente, utilizando 3% en masa de NaOH (Fermont ACS), lavando con agua destilada y secando con CaCl2 y destilación al vacío.

Se utilizó estireno y α -metil-estireno (Sigma-Aldrich) ≥ 99% grado reactivo.

Se utilizó hidroquinona para inhibir la polimerización.

Para caracterizar la distribución de peso molecular se empleó la cromatografía de exclusión de tamaños (SEC/GPC) en la que se utilizó tetrahidrafurano (THF) (99%, Aldrich, grado reactivo).

Para determinar la composición de los copolímeros por Resonancia Magnética Nuclear (1H-RMN), (13C-RMN) se utilizó cloroformo-d (99.8%, Aldrich, P.M. 120.39, grado reactivo).

4.1.2 Condiciones experimentales

Para las condiciones de polimerización en masa se variaron los siguientes parámetros:

- Temperatura.
- Composicion de alimentación mol de los monómeros.
- Relación mol Nitróxido/Iniciador.

Composición de alimentación (mol)		Temperatura °C	Relación N/I (mol)	Clave de Experimento
Estireno	α-metil-estireno			
70	30	110	1.7	E-70/30-110-1.7-110
		130	1.7	E-70/30-130-1.7-130
			1.5	E-70/30-130-1.5-130
			1.2	E-70/30-130-1.2-130
			0 (sin Nitroxido)	E-70/30-130-0.0-130
90	10	130	1.7	E-90/10-130-1.7-130
50	50	130	1.7	E-50/50-130-1.7-130

Tabla 3. Condiciones experimentales.

4.1.3 Cálculo para la dosificación de TEMPO Y BPO

En los cálculos para la dosificación de TEMPO y BPO, se utilizó[22]:

$$Mn_{teorico} = \frac{[M]_0 MW_{mon}}{[N]_0} x \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \text{Ecuación 4.0}$$

Donde $Mn_{teorico}$ es el peso molecular promedio en número; se calcula para un M_n=30,000. Se consideró este valor en base a estudios previos de sistemas estireno/ α -metil-estireno[13].

El M_{Wmon} es el peso molecular de los monómeros, se calculan para las tres relaciones molares que se presentan en la Tabla 1.

M_0 es la cantidad en mol de la mezcla de alimentación de 0.046 mol = 5 g

x es la conversión mol de la polimerización, para este caso 0.7, basado en estudios previos.

N es la cantidad que se calcula, y es lo que se dosifica de TEMPO

La cantidad de BPO se obtiene con las relaciones N/I para 1.7, 1.5 y 1.2. Los resultados se presentan en tabla 2

Muestra = 5g x=0.7 $Mn_{teorico}$= 30,000	Relación peso estireno	Relación peso estireno	Relación molar estireno	molar α-metil-estireno	N (mol)	N (g)	BPO =N/1.3 (g)	BPO =N/1.1 (g)	BPO =N/0.9 (g)
	0.67	0.33	0.7	0.3	0.0001	0.0182	0.02	0.017	0.014

Tabla 4. Resultado de valores iniciales

Datos adicionales

Peso Molecular			Densidad	
Estireno	104.15	g/mol	909	g/L
alfa-metil-estireno	118.18	g/mol	910	g/L
TEMPO	156.25	g/mol	5.312	mol/L

Tabla 5. Valores adicionales[22]

4.1.4 Procedimiento

Los comonómeros estireno y α-metil-estireno previamente se purifican (Figura 6), el iniciador y TEMPO, se mezclan en un vaso de precipitado y posteriormente se coloca en viales de vidrio sellados (7 muestras por lote con las cantidades que se muestran en Tabla 1) y purgados con nitrógeno.

La copolimerización en masa se realiza en un baño de aceite, controlando la temperatura (Figura 7).

Con la gravimetría se obtiene el porcentaje de conversión a diferentes tiempos. Se tomaron muestras cada hora, inhibiendo la polimerización con hidroquinona[22].

Algunas reacciones se realizaron en el equipo de química combinatoria (Figura 8).

Se determina la composición de los copolímeros por Resonancia Magnética Nuclear(^{1}H-RMN), para lo que se disuelve 1 mg de muestra (previamente secada a temperatura ambiente) con 5ml de cloroformo deuterado.

Para (^{13}C-RMN) se disuelve 1 mg de muestra con 35mg de cloroformo deuterado.
La distribución de masas moleculares se caracteriza por cromatografía de exclusión de tamaños (SEC/GPC) disolviendo 1 mg de la muestra con 4 ml de THF.

Figura 6. Purificación de monómero al vacío

Figura 7. Sistema de polimerización en masa

Figura 8 Sistema de química combinatoria

4.2.0 Metodología de modelado y simulación

Para un sistema binario de copolimerización por radicales controlados mediante nitróxido, donde existe despropagación de un monómero α-metil-estireno M_j, se representa el Esquema 11. Con esto último se asume que hay dos reacciones reversibles (solo hay despropagación cuando la unidad terminal es M_j). Considerando la penúltima unidad de la cadena polimérica en propagación, existen 6 reacciones de propagación-despropagación posibles para nuestra copolimerización.

Iniciación química $I \rightarrow 2R^*$

Dimerización Mayo $M_i + M_i \rightarrow D_{im}$

Iniciación térmica $D_{im} + M_i \rightarrow MR^* + DR^*$

Primera propagación: $R^* + M_i \rightarrow M_iR^*$

$R^* + M_j \rightarrow M_jR^*$

Donde i= monómero estireno y j= monómero α-metil-estireno

y L= puede ser monómero i o j

Se considera la ultima unidad y penúltima monomerica para las siguientes reacciones de propagación

$R_{iL}^* + M_l \rightarrow R_{jl}^*$ ***(2 posibles combinaciones cuando M_l=i o j)***

$R_{Li}^* + M_l \rightarrow R_{ij}^*$ ***(2 posibles combinaciones cuando M_l=i o j)***

$R_{ij}^* \rightarrow R_{li}^* + M_j$

$R_{ij}^* \rightarrow R_{ij}^* + M_j$

Con estas suposiciones se encuentran 6 posibles reacciones de propagación

Activación-Desactivación nitróxido

$R_{ij}^* + N \rightarrow S_{ij}$

$R_{ji}^* + N \rightarrow S_{ji}$

$R_{ii}^* + N \rightarrow S_{ii}$

$R_{jj}^* + N \rightarrow S_{jj}$

Terminación por acoplamiento

$P_i^* + P_j^* \rightarrow D_{i+j}$

$P_i^* + P_i^* \rightarrow D_{i+i}$

Terminación por desproporción

$P_i^* + P_j^* \rightarrow D_i + D_j$

K_{di} = Constante de velocidad de disociación del iniciador
K_{dim}=Constante de velocidad de disociación del iniciador
K_{il}= Constante de propagación cruzada i-j cuando l=j u homopropagación i-i cuando l=i
$K_{rev\ ij}$= Constante de velocidad reversible para i-j
K_d = Constante de velocidad por desactivación del nitróxido
K_{ta} = Constante de velocidad de terminación por acoplamiento
K_{it}= constante de velocidad de iniciación térmica
K_{jl}= constante de propagación cruzada j-i cuando l=i u homopropagación j-j cuando l=j
$K_{rev\ jj}$= constante de velocidad reversible para j-j
K_a = Constante de velocidad por activación del nitróxido
K_{td}= Constante de velocidad de terminación por desproporción
I= Iniciador
M_i = Monómero Estireno
M_j= Monómero α- metil-estireno
R^* = Radicales primarios
R_{ij}= cadena en propagación con unidades terminal j e i como penúltima, lo mismo para las otras 4 combinaciones ii,jj,ij y ji
Dim = Dimero
MiR^*= Radical monomerico formado por Mi
MjR^*= Radical monomerico formado por Mj
N= nitróxido
S_{ij}= Polímero durmiente con unidades terminal j e i como penúltima, lo mismo para las otras 4 combinaciones ii,jj,ij y ji
P_i^*= Polimero con terminación i
P_j^*= Polímero con terminación j
D= Polímero muerto
MR^*= Radical monomerico
DR^*= Radical dimerico

Esquema 11 . Cinética propuesta. Considerando efecto de despropagación y mediada por nitróxido.

4.2.1 Balance y suposiciones

Se realiza el balance de especies considerando las siguientes restricciones

Donde i= estireno y j= α-metil estireno

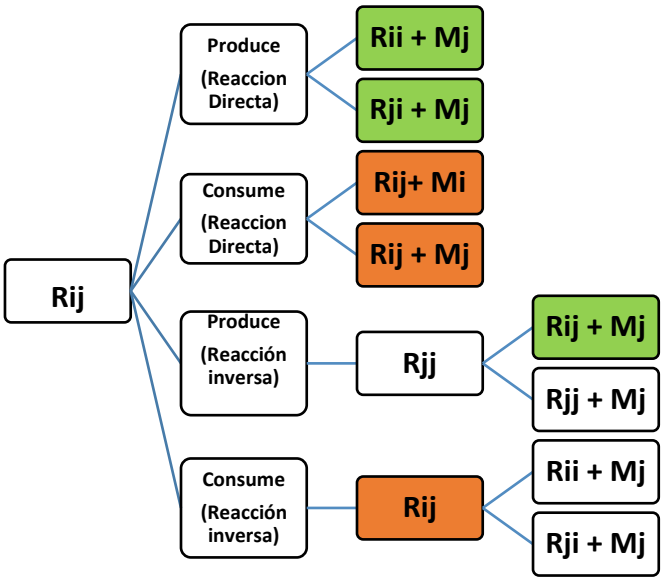
Suposiciones:

1. Se considera que solo el j= α-metil-estireno despropaga
2. Se considera para un dado momento n de la polimerización solo las últimas dos unidades de la cadena en crecimiento es decir Rll donde l puede ser i o j para hacer el análisis.

Balance para R_{ij}:

$$\frac{1}{V}\frac{dR_{ij}}{dt} = kpij(M_jR_{pi}) + (-k_{pji}M_iR_{ij}) + (-k_{pjj}M_jR_{ij}) + (k_{pij}M_jR_{ii}) + (k_{pij}M_jR_{ji}) - (k_{revij}R_{ij}) + (f_{ij}k_{revjj}R_{jj}) - k_{dj}R_{ij}N + k_{aj}S_{ij} - kt_{ji}[2(R_{ij}R_{ii}) + 2(R_{ij}R_{ji}) + (R_{ij}R_{pi})] - k_{tdjj}[(R_{ij}R_{ij}) + (R_{ij}R_{pj})] - k_{trji}(R_{ij}M_i) - k_{trjj}[(R_{ij}M_j)]$$ ……Ecuación 4.1

a) Propagación:



Esquema 12. Consumo y formación de polímero creciente R_{ij}. Los recuadros pintados de verde representan las reacciones que producen R_{ij}. Mientras que los recuadros naranja, representan las reacciones que consumen R_{ij}.

b) Activación-Desactivación por nitróxido

Consume:

$R_{ij} + N \longrightarrow S_{ij}$

Produce:

$S_{ij} \longrightarrow R_{ij} + N$

c) Terminación

Combinación:

$R_{ij} + R_{ii} \longrightarrow D_{ji}$

$R_{ij} + R_{ji} \longrightarrow D_{ji}$

$R_{ij} + R_{ij} \longrightarrow D_{jj}$ (Poco probable)

Esta terminación es poco probable, si se supone un alto impedimento estérico, a causa del α-metil-estireno adyacente.

$R_{ij} + R_{jj} \longrightarrow D_{jj}$ (Poco probable)

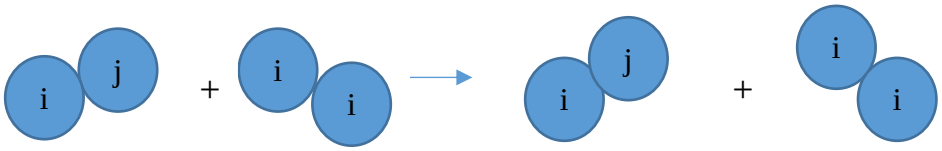
Esta terminación es poco probable, si se supone un alto impedimento estérico, a causa del α-metil-estireno adyacente.

Con estas suposiciones obtenemos:

$-k_{taji}\,[(R_{ij}*R_{ii}) + (R_{ij}*R_{ji})]$

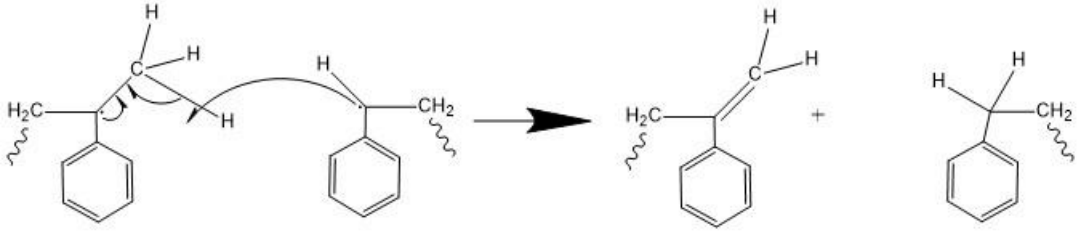
Desproporción:

$R_{ij} + R_{ii} \longrightarrow D_{ij} + D_{ii}$

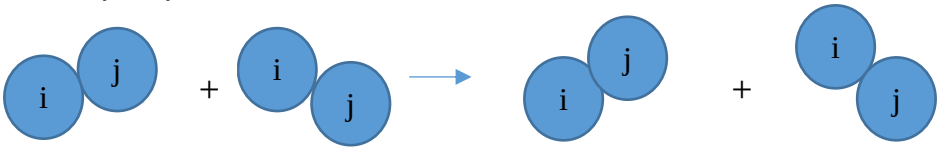


Cadena con terminación insaturada

Cadena con terminación saturada

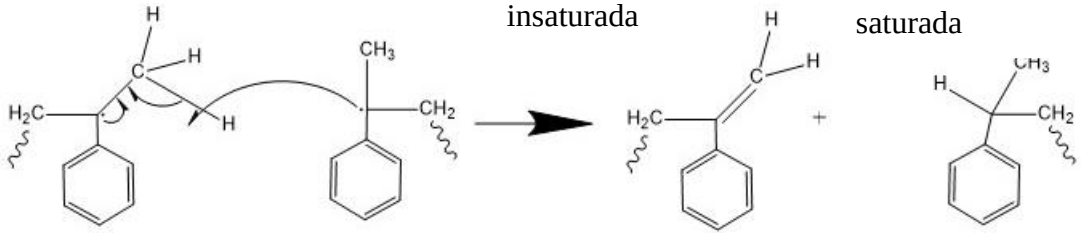


$R_{ij} + R_{ji} \longrightarrow D_{ij} + D_{ji}$

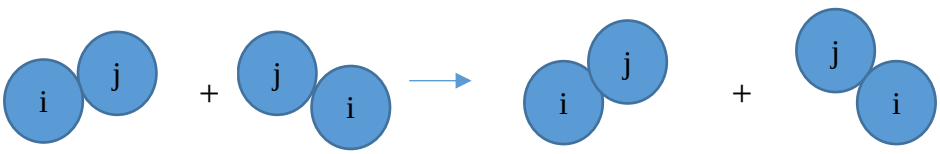


Cadena con terminación insaturada

Cadena con terminación saturada

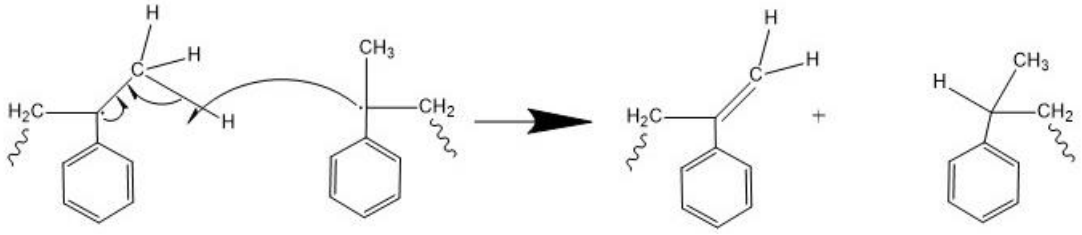


$R_{ij} + R_{ij} \longrightarrow D_{ij} + D_{ij}$

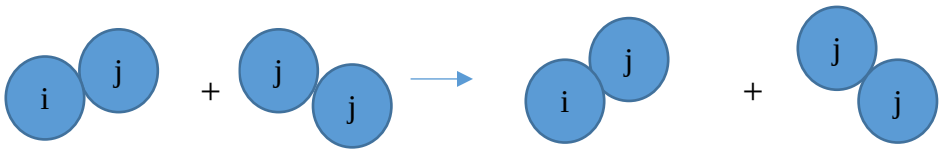


Cadena con terminación insaturada

Cadena con terminación saturada



$R_{ij} + R_{jj} \longrightarrow D_{jj}$ (Poco probable)



Cadena con terminación insaturada

Cadena con terminación saturada

Aunque no se acoplan tres unidades j para terminar la cadena como el caso de la terminación combinada, la terminación por transferencia de hidrogeno es más viable, de esta manera lo expresaremos:

$-k_{tdji}[(R_{ij}*R_{ii}) + (R_{ij}*R_{ji})]-k_{tdjj}(R_{ij}*R_{ij})$

$k_{tij} = K_{taji} + k_{tdji}$

Por lo tanto

$-k_{tij}[2*[(R_{ij}*R_{ii}) + (R_{ij}*R_{ji})]] -k_{tdjj}(R_{ij}*R_{ij})$

d) Propagación inicial

$R_{pi} + M_j \longrightarrow R_{ij}$

e) Terminación radical primario

$R_{pi} + R_{ij} \longrightarrow D_{ji}$

$R_{pj} + R_{ij} \longrightarrow D_{jj}$

f) Terminación por transferencia

$R_{ij} + M_i \longrightarrow D_{ij} + R_{pi}$

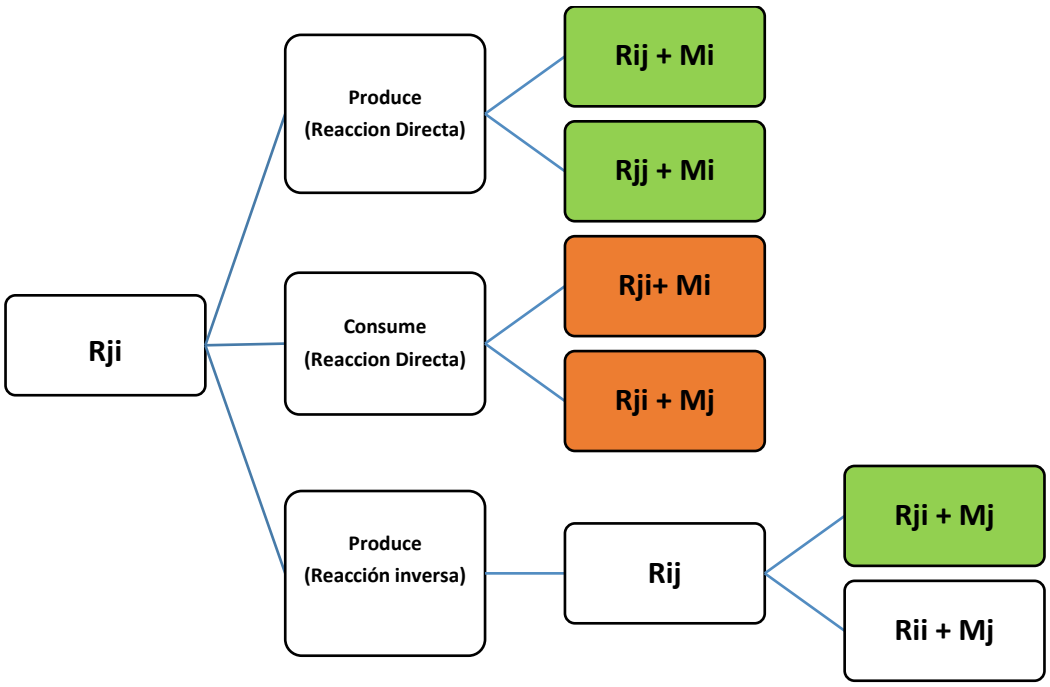
$R_{ij} + M_j \longrightarrow D_{ij} + R_{pj}$

$-k_{trji}(RijMi) - k_{trjj}(R_{ij}M_j)$

Balance para R_{ji}

$$\frac{1}{V}\frac{dR_{ji}}{dt} = \left(-k_{pij}M_jR_{ji}\right) + \left(-k_{pii}M_iR_{ji}\right) + \left(k_{pji}M_iR_{ij}\right) + \left(k_{pji}M_iR_{jj}\right) + \left(k_{pji}R_{pj}M_i\right) +$$
$$f_{ji}\left(k_{revij}R_{ij}\right) - k_{dji}R_{ji}N + k_{ai}S_{ji} - k_{tij}\left[\left[2\left(\left(R_{ji}R_{ij}\right) + \left(R_{ji}R_{jj}\right)\right)\right] + \left(R_{ji}R_{pj}\right)\right] -$$
$$k_{tii}\left[\left(2\left(\left(R_{ji}R_{ji}\right) + \left(R_{ji}R_{ii}\right)\right)\right) + \left(R_{ji}R_{pi}\right)\right] - k_{trij}\left[\left(R_{ji}M_j\right)\right] - k_{trii}\left[\left(R_{ji}M_i\right)\right]$$ …Ecuación 4.2

a) Propagación



Esquema 13 Consumo y formación de polímero creciente R_{ji}. Los recuadros pintados de verde representan las reacciones que producen R_{ji}. Mientras que los recuadros naranja, representan las reacciones que consumen R_{ji}.

b) Activación-Desactivación por nitróxido

Consume:

$R_{ji} + N \longrightarrow S_{ji}$

Produce:

$S_{ji} \longrightarrow R_{ji} + N$

c) Terminación

Combinación

$R_{ji} + R_{ii} \longrightarrow D_{ii}$

$R_{ji} + R_{ji} \longrightarrow D_{ii}$

$R_{ji} + R_{jj} \longrightarrow D_{ij}$

$R_{ji} + R_{ij} \longrightarrow D_{ij}$

Con estas suposiciones obtenemos

$-k_{taij}\,[(R_{ji}R_{ij})+(R_{ji}R_{jj})] - k_{taii}[(R_{ji}R_{ji})+(R_{ji}R_{ii})]$

Desproporción

$R_{ji} + R_{ii} \longrightarrow D_{ji} + D_{ii}$

$R_{ji} + R_{ji} \longrightarrow D_{ji} + D_{ji}$

$R_{ji} + R_{jj} \longrightarrow D_{ji} + D_{jj}$

$R_{ji} + R_{ij} \longrightarrow D_{ij} + D_{ij}$

$-k_{tdij}\,[(R_{ji}R_{ij})+(R_{ji}R_{jj})] - k_{tdii}\,[(R_{ji}R_{ji})+(R_{ji}R_{ii})]$

$k_{tij} = k_{taji} + k_{tdji}$

$k_{tii} = k_{taii} + k_{tdii}$

Por lo tanto

$-k_{tij}\,[2((R_{ji}R_{ij})+(R_{ji}R_{jj}))] - k_{tii}\,[2((R_{ji}R_{ji})+(R_{ji}R_{ii}))]$

d) Propagación inicial

$R_{pj} + M_i \longrightarrow R_{ji}$

e) Terminación radical primario

$R_{pi} + R_{ji} \longrightarrow D_{ii}$

$R_{pj} + R_{ji} \longrightarrow D_{ij}$

f) Terminación por transferencia

$R_{ji} + M_i \longrightarrow D_{ji} + R_{pi}$

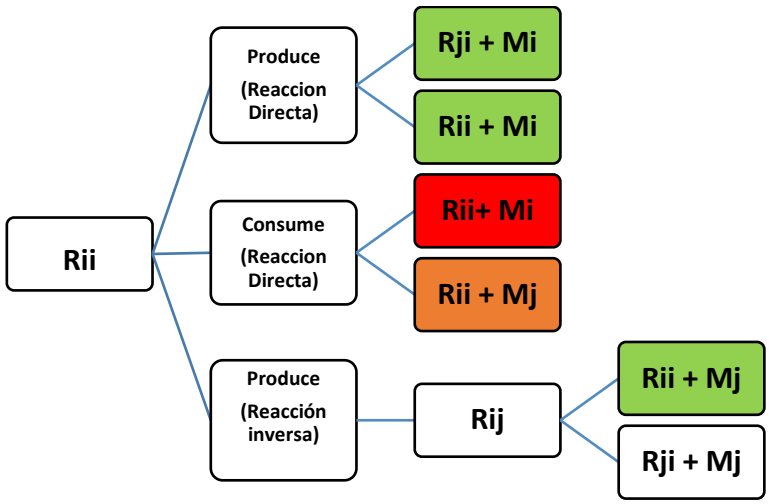
$R_{ji} + M_j \longrightarrow D_{ji} + R_{pj}$

$-k_{trji}(R_{ij}M_i) - k_{trjj}(R_{ij}M_j)$

Balance para R_{ii}

$$\frac{1}{V}\frac{dR_{ii}}{dt} = \left(-k_{pij}\,M_j\,R_{ii}\right) + \left(k_{pii}M_iR_{ji}\right) + f_{ii}\left(k_{revij}R_{ij}\right) - k_{dii}R_{ii}N + k_{ai}S_{ii} + \left(k_{pii}R_{pi}M_i\right) - k_{tij}\left[\left[2\left(\left(R_{ii}R_{ij}\right) + \left(R_{ii}R_{jj}\right)\right)\right] + \left(R_{ii}R_{pj}\right)\right] - k_{tii}\left[\left[2\left(\left(R_{ii}R_{ji}\right) + \left(R_{ii}R_{ii}\right)\right)\right] + \left(R_{ii}R_{pi}\right)\right] - k_{trii}[(R_{ii}M_i)] - k_{trij}\left[\left(R_{ii}M_j\right)\right]$$ .....Ecuación 4.3

a) Propagación



Esquema 14 Consumo y formación de polímero creciente R_{ii}. Los recuadros pintados de verde representan las reacciones que producen R_{ii}. Mientras que los recuadros naranja,

representan las reacciones que consumen R_{ii}. Los recuadros rojos se cancelan debido a que en cuanto se producen se consumen.

b) Activación-Desactivación por nitróxido

Consume:

$R_{ii} + N \longrightarrow S_{ii}$

Produce:

$S_{ii} \longrightarrow R_{ii} + N$

c) Terminación

Combinación

$R_{ii} + R_{ii} \longrightarrow D_{ii}$

$R_{ii} + R_{ji} \longrightarrow D_{ii}$

$R_{ii} + R_{jj} \longrightarrow D_{ij}$

$R_{ii} + R_{ij} \longrightarrow D_{ij}$

Con estas suposiciones obtenemos

$-k_{taij}\,[((R_{ii}R_{ij}) + (R_{ii}R_{jj}))] - k_{taii}\,[(R_{ii}R_{ji}) + (R_{ii}R_{ii})]$

Desproporción

$R_{ii} + R_{ii} \longrightarrow D_{ii} + D_{ii}$

$R_{ii} + R_{ji} \longrightarrow D_{ii} + D_{ji}$

$R_{ii} + R_{jj} \longrightarrow D_{ii} + D_{jj}$

$R_{ii} + R_{ij} \longrightarrow D_{ii} + D_{ij}$

$-k_{tdij}\,[(R_{ii}R_{ij}) + (R_{ii}R_{jj})] - k_{tdii}\,[(R_{ii}R_{ji}) + (R_{ii}R_{ii})]$

$k_{tij} = k_{taji} + k_{tdji}$

$k_{tii} = k_{taii} + k_{tdii}$

Por lo tanto

$-k_{tij}\,[2((R_{ii}R_{ij}) + (R_{ii}R_{jj}))] - k_{tii}\,[2((R_{ii}R_{ji}) + (R_{ii}R_{i_i}))]$

d) Propagación inicial

$R_{pi} + M_i \longrightarrow R_{ii}$

e) Terminación radical primario

$R_{pi} + R_{ii} \longrightarrow D_{ii}$

$R_{pj} + R_{ii} \longrightarrow D_{ij}$

f) Terminación por transferencia

$R_{ii} + M_i \longrightarrow D_{ii} + R_{pi}$

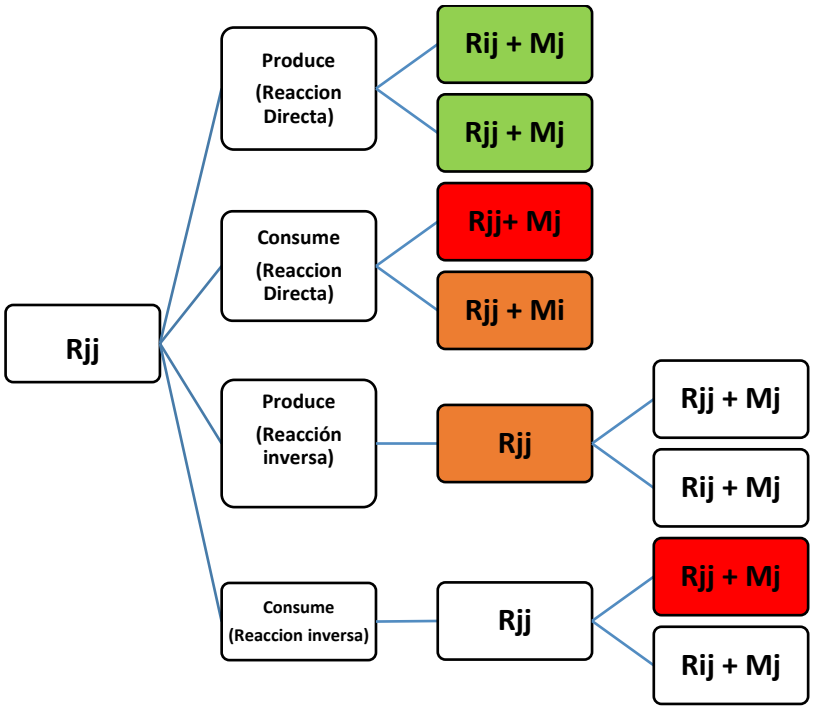
$R_{ii} + M_j \longrightarrow D_{ii} + R_{pj}$

$-k_{trii}(R_{ii}M_i) - k_{trij}(R_{ii}M_j)$

Balance para R_{jj}

$$\frac{1}{V}\frac{dR_{jj}}{dt} = (k_{pjj}R_{pj}M_j) + (-k_{pji}M_iR_{jj}) + (k_{jj}M_jR_{ij}) - (f_{ij}k_{revjj}R_{jj}) - k_{dj}R_{jj}N + k_{aj}S_{jj} - k_{tij}\left[\left[\left(2(R_{ji}R_{jj}) + (R_{ii}R_{jj})\right)\right] + (R_{jj}R_{pi})\right] - k_{trij}[(R_{jj}M_i) - k_{trjj}[(R_{jj}M_j)] - ktdij\ [(RiiRjj) + (RiiRji)] \ldots \text{Ecuación 4.4}$$

a) Propagación



Esquema 15. Consumo y formación de polímero creciente R_{jj}. Los recuadros pintados de verde representan las reacciones que producen R_{jj}. Mientras que los recuadros naranja, representan las reacciones que consumen R_{jj}. Los recuadros rojos se deben a que dos términos se eliminan como $k_{pjj}R_{jj}M_j$ - $k_{pjj}R_{jj}M_j$ y $f_{jj}k_{evjj}R_{jj}$ - $k_{revjj}R_{jj}$. Se explicara mas adelante el significado de f_{jj}.

b) Activación-Desactivación por nitróxido

Consume:

$R_{jj} + N \longrightarrow S_{jj}$

Produce:

$S_{jj} \longrightarrow R_{jj} + N$

c) Terminación

Combinación

$R_{jj} + R_{ii} \longrightarrow D_{ji}$

$R_{jj} + R_{ji} \longrightarrow D_{ji}$

$R_{jj} + R_{ij} \longrightarrow D_{jj}$ (Poco probable)

$R_{jj} + R_{jj} \longrightarrow D_{ij}$ (Poco probable)

Con estas suposiciones obtenemos

$-k_{taij}\,[(R_{jj}R_{ii}) + (R_{ji}R_{jj}))]$

Desproporción

$R_{jj} + R_{ii} \longrightarrow D_{jj} + D_{ii}$

$R_{jj} + R_{ji} \longrightarrow D_{jj} + D_{ji}$

$R_{jj} + R_{ij} \longrightarrow D_{jj} + D_{ij}$ (Poco probable)

$R_{jj} + R_{jj} \longrightarrow D_{jj} + D_{jj}$ (Poco probable)

$-k_{tdij}\,[(R_{ii}R_{jj}) + (R_{ii}R_{ji})]$

$k_{tij} = k_{taji} + k_{tdji}$

Por lo tanto

$-k_{tij}\,[2((R_{jj}R_{ii}) + (R_{ji}R_{jj}))]$

d) Propagación inicial

$R_{pj} + M_j \longrightarrow R_{jj}$

e) Terminación radical primario

$R_{pi} + R_{jj} \longrightarrow D_{ij}$

$R_{pj} + R_{jj} \longrightarrow D_{jj}$ (Poco probable debido al impedimento estérico)

f) Terminación por transferencia

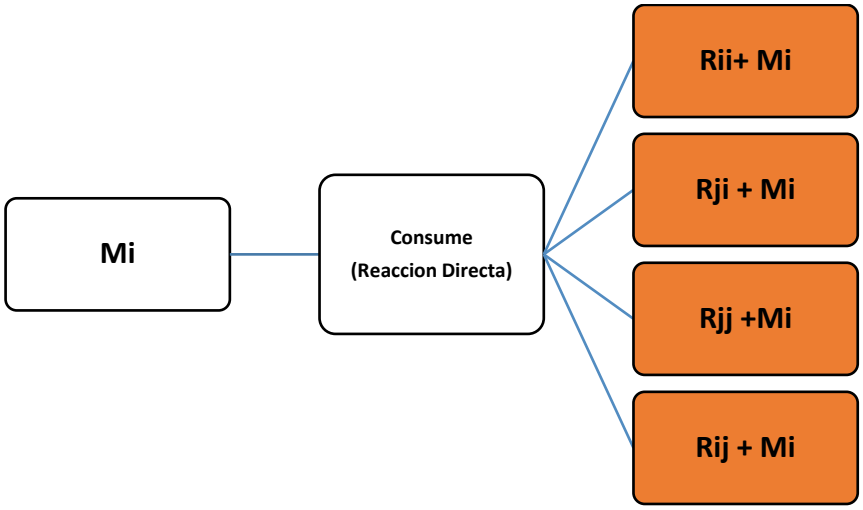
$R_{jj} + M_i \longrightarrow D_{jj} + R_{pi}$

$R_{jj} + M_j \longrightarrow D_{jj} + R_{pj}$

$-k_{trjj}\,(R_{jj}M_j) - k_{trij}(R_{jj}M_i)$

Balance para M_i

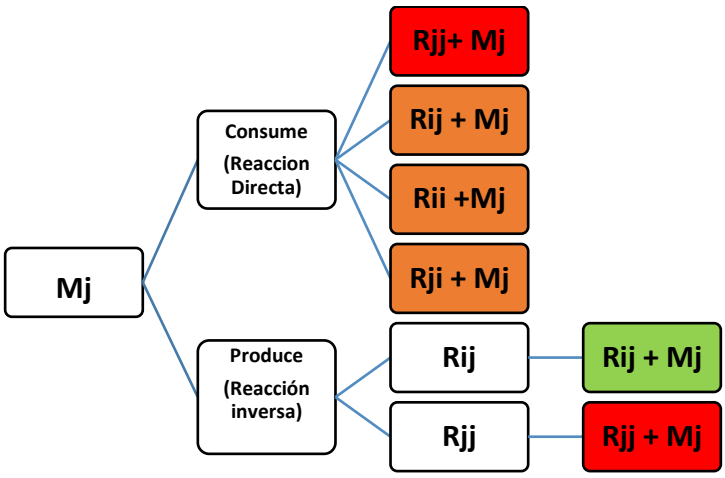
$$\frac{1}{V}\frac{dM_i}{dt} = \left(-k_{ji}M_iR_{ij}\right) + \left(-k_{ii}M_iR_{ji}\right) + \left(-k_{ji}M_iR_{jj}\right) + \left(-k_{ii}M_iR_{ii}\right) - 2k_{thi}[M_i^3\,] - \left[k_{pii}M_iRi\right] - \left[k_{pij}M_iRj\right] - k_{trii}\left[\left(R_{ii} + R_{ji}\right) * (M_i)\right] - k_{trji}\left[\left(R_{ij} + R_{jj}\right) * (M_i)\right]$$ …Ecuación 4.5



Esquema 16. Consumo de monómero i. i es el estireno.

Balance para M_j

$$\frac{1}{V}\frac{dM_j}{dt} = \left(-k_{ij}M_jR_{ji}\right) + \left(-k_{jj}M_jR_{ij}\right) + \left(-k_{ij}M_jR_{ii}\right) + k_{rev\,ij}\,R_{ij} + k_{rev\,ij}R_{ij} - \left[k_{pjj}M_jR_j\right] - \left[k_{pji}M_jR_i\right] - k_{trjj}[\left(R_{ij} + R_{jj}\right) * (M_j)] - k_{trij}[\left(R_{ji} + R_{ii}\right) * (M_j)]$$ …Ecuación 4.6



Esquema 17. Consumo de monómero j. j es α-metil-estireno, por tanto se considera el efecto despropagante.

Balance para Radicales primarios

$$\frac{1}{V}\frac{dRi}{dt} = 2\,k_{di}fI[\tfrac{\mathrm{M_i}}{\mathrm{M_i}+M_j}] + 2\,k_{thi}[M_i^3] - k_{pii}[M_i * Ri] - k_{pij}[M_j * Ri] + ktrji((R_{jj} + R_{ij}) * M_i) + ktrii((R_{ii} + R_{ji}) * M_i) - ktii[Ri\,(Rii + Rji)] - ktij[Ri * (Rjj + Rij)]$$…Ecuación 4.7

$$\frac{1}{V}\frac{dRj}{dt} = 2\,k_{di}fI\left[\frac{M_j}{\mathrm{M_i}+M_j}\right] - k_{pjj}[M_j * Rj] - k_{pji}[M_i * Rj] + k_{trij}((R_{ii} + R_{ji}) * M_j) + k_{trjj}((R_{jj} + R_{ij}) * M_j) - ktjj\ \ [Rj * Rij] - ktji[Rj * (Rii + Rji)]$$……Ecuación 4.8

Balance para Polimero muerto

$$\frac{1}{V}\frac{dD}{dt} = D_{ii} + D_{ji} + D_{ij} + D_{jj}$$

$$\frac{1}{V}\frac{dD}{dt} = \mathrm{k_{tii}}\left[\left(2\left[(3/2(\mathrm{R_{ii}R_{ii}})) + (\mathrm{R_{ii}R_{ji}}) + 1/2(\mathrm{R_{ji}R_{ji}})\right]\right) + \left(\mathrm{R_{pi}}(\mathrm{R_{ii}} + \mathrm{R_{ji}})\right)\right] + \mathrm{k_{trii}}[\mathrm{R_{ii}}(\mathrm{M_i} + \mathrm{M_j})] + \mathrm{k_{tdjj}}\left[\left([(\mathrm{R_{jj}R_{ii}}) + (\mathrm{R_{jj}R_{ji}})]\right) + \left(\mathrm{R_{pj}}(\mathrm{R_{ij}})\right)\right] + \mathrm{k_{trjj}}[\mathrm{R_{jj}}(\mathrm{M_i} + \mathrm{M_j})] + \mathrm{k_{tij}}\left[\left(2\left[((\mathrm{R_{ij}R_{ij}})) + (\mathrm{R_{jj}R_{ji}}) + (\mathrm{R_{ii}R_{ij}}) + (\mathrm{R_{ji}R_{ji}})\right]\right) + \left(\mathrm{R_{pi}}(\mathrm{R_{jj}} + \mathrm{R_{ij}})\right) + \left(\mathrm{R_{pj}}(\mathrm{R_{ii}} + \mathrm{R_{ji}})\right)\right] + \mathrm{k_{trij}}[(\mathrm{R_{ij}} + \mathrm{R_{ji}})(\mathrm{M_i} + \mathrm{M_j})]$$ ……Ecuación 4.9

Balance de Polimero durmiente

$$\frac{1}{V}\frac{dS_{ii}}{dt} = k_{di}\,[(R_{ii}) * (N)] - K_{ai} * S_{ii}$$……Ecuación 4.10

$$\frac{1}{V}\frac{dS_{ji}}{dt} = k_{di}\,[(R_{ji}) * (N)] - K_{ai} * S_{ji}$$ ……Ecuación 4.11

$$\frac{1}{V}\frac{dS_{jj}}{dt} = k_{dj}\,[(R_{jj}) * (N)] - K_{aj} * S_{jj}$$ ……Ecuación 4.12

$$\frac{1}{V}\frac{dS_{ij}}{dt} = k_{dj}\,[(R_{ij}) * (N)] - K_{aj} * S_{ij}$$ ……Ecuación 4.13

Balance para el Nitróxido

$$\frac{1}{V}\frac{dN}{dt} = k_{ai}\,[S_{ii} + S_{ji}] - K_{di}[(R_{ii} + R_{ji}) * (N)] + k_{aj}\,[S_{jj} + S_{ij}] - K_{dj}[(R_{jj} + R_{ij}) * (N)]$$ ……Ecuación 4.14

Balance de iniciador

$$\frac{1}{V}\frac{dI}{dt} = k_i * 2 * f * I$$ ……Ecuación 4.15

Donde f_{ij} es la fracción del radical j con la unidad i presente en la penúltima posición, introducida para definir el radical del producto formado cuando ocurre la despropagación (Esquema 19).

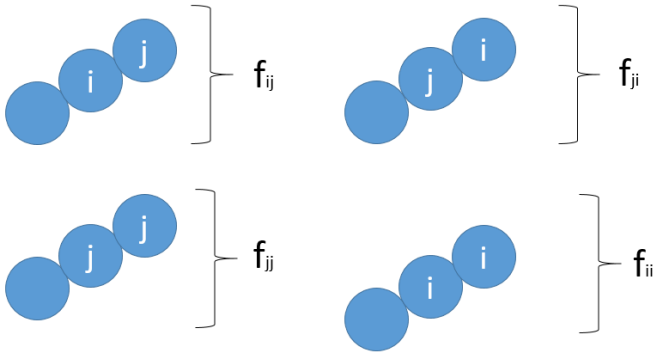
La manera de calcular f_{ii}, f_{ji}, f_{jj} y f_{ij} es la siguiente:

$$f_{ji} = \frac{R_{ji}}{R_{ji} + R_{ii}} \quad \text{Ecuación 4.16}$$

$$f_{ij} = \frac{R_{ij}}{R_{jj} + R_{ij}} \quad \text{Ecuación 4.17}$$

$$f_{ii} = (1 - f_{ji}) \quad \text{Ecuación 4.18}$$

$$f_{jj} = (1 - f_{ij}) \quad \text{Ecuación 4.19}$$



Esquema 18. Factor probabilístico para conocer la unidad penúltima de la cadena polimérica activa.

4.2.2 Parámetros cinéticos

Los parámetros cinéticos usados se tomaron de la literatura y se muestran en las siguientes tablas.

	90°C	110°C	150°C	Ea (kcal/mol)
$r_i = \frac{kp_{ii}}{kp_{ij}}$	1.09	1.13	1.20	0,6
$r_j = \frac{kp_{jj}}{kp_{ji}}$	0.3	0.4	0.8	5
kp_{jj} ($L*mol^{-1}*s^{-1}$)	250	600	3200	13
kp_{ij} ($L*mol^{-1}*s^{-1}$)	830	1500	4000	5,3
kp_{ji} ($L*mol^{-1}*s^{-1}$)	550	800	1600	8
$krev_{jj}$ (s^{-1})	4300	17000	210000	20
$Krev_{ij}$ (s^{-1})	--------	-------	3200	

Tabla 6. Datos cinéticos de sistema estireno i / α-metil-estireno j [15 23]

Parámetros para el estireno

Mecanismo	Unidades	Constante de velocidad (Referencias)[22]	E_a (KJ mol^{-1})
Descomposición de BPO (k_i)	s^{-1}	6.94×10^{13}	122
Iniciación térmica (k_{thi})	L mol^{-1} s^{-1}	8.0×10^{12}	153
Propagación (k_{ii})	L mol^{-1} s^{-1}	7.0×10^{7}	32
Terminación por combinación (k_{tc})	L mol^{-1} s^{-1}	2.0×10^{10}	13
Desactivación especie durmiente (k_{di})	L mol^{-1} s^{-1}	5.0×10^{9}	16
Activación especie durmiente (k_{ai})	s^{-1}	4.0×10^{13}	124

Tabla 7. Datos cinéticos del estireno[22]

A partir de estos datos se obtuvieron las constantes cinéticas a 130°C mediante la ecuación de Arrhenius.

4.2.3 Valores iniciales

Para resolver este sistema de ecuaciones diferenciales (4.1 a 4.15), es importante conocer los valores iniciales de la polimerización. Se intuye que las concentraciones de polímero activo, polímero durmiente, polímero muerto son cero a tiempo cero, por lo tanto sus valores iniciales serán cero. Mientras que las condiciones iniciales de los monómeros en la alimentación, iniciador y nitróxido estarán en función de la concentración dosificada en la alimentación.

f_{ij}, f_{ii}, f_{ji}, f_{jj} no son tan evidente, estos dependen de R_{ii}, R_{ij}, R_{ji}, R_{jj}, como se muestra en las ecuaciones 4.16 y 4.17

Por lo tanto, si consideramos que a tiempo cero, R_{ii}, R_{ij}, R_{ji}, R_{jj} tendran valor de cero y al sustituir se indeterminaría tal expresión.

Algunas de las estrategias para obtener f_{ij}, f_{ii}, f_{ji}, f_{jj} evitando el inconveniente de tener valores infinitos al inicio, es suponiendo QSSA para obtener expresiones de f_{ij}, f_{ii}, f_{ji}, f_{jj} que están en función de la cinetica en el QSSA [12 24]

En el presente trabajo, después de desarrollar las ecuaciones diferenciales, se procede a su resolución generando un código en lenguaje Fortran y con ayuda de la subrutina DDASSL (Differential/Algebraic System Solver) resuelven dichas ecuaciones.

Los factores $f_{ij,}$ $f_{ii,}$ $f_{ji,}$ $f_{jj,}$ se obtendrán con las ecuaciones ya mencionadas 4.16 y 4.17. Para evitar que la inicialización se indetermine, se toman valores arbitrarios de dichos factores, esperando que estos se autocorrigan con el algoritmo de DDASSL.

Esperamos observar si ocurre o no un cambio en los factores de reversibilidad en el transcurrso de la polimerización. Ya que al utilizar el QSSA, tales valores son constantes durante la reacción.

Se utilizó:

$k_{revij}=k_{revij0}a_1(1+\tanh(a_2(x_p-a_0)))$ Ecuación……4.20

$k_{revjj}=k_{revjj}a_1(1+\tanh(a_2(x_p-a_0)))$ Ecuación…… 4.21

Donde a_0, a_1 y a_2 son constantes de ajuste numérico, mientras x_p es el tiempo de integración.

Esta función tangente hiperbólica se utilizó para suavizar el incremento de las constantes. Esto se explicara en los resultado con mas detalle.

5.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Conversión

En esta sección se muestran valores de conversión obtenidos a diferentes condiciones, (tabla 6).

Conversión (%)							
Temperatura (°C)	130						110
% mol alimentado α-metil-estireno	30				10	50	30
N/I	N/I= 1.7	N/I=1.5	N/I=1.2	N/I=0.0	N/I= 1.7		
Tiempo (hora)							
1	1.76	2.77	3.22	30.57	4.35	1.94	
2	4.35	5.89	12.66	36.17	12.14	6.24	0.80
4	12.14	12.21	23.30	47.16	35.84	9.59	0.86
6	35.84	36.52	45.62	60.00	45.08	18.93	1.31
8	36.08	37.10	48.58		67.00	20.00	
10	37.82	38.52	50.37	80.00	80.00	24.56	
11					97.00	30.00	
15	40.37	41.34	52.09			34.56	
20	50.54	52.00	54.93			45.40	10.04
25	76.09					67.09	16.35
27	82.21						
40	92.95						
50	94.89						30.00
64							40.37
96							43.93
144							64.34

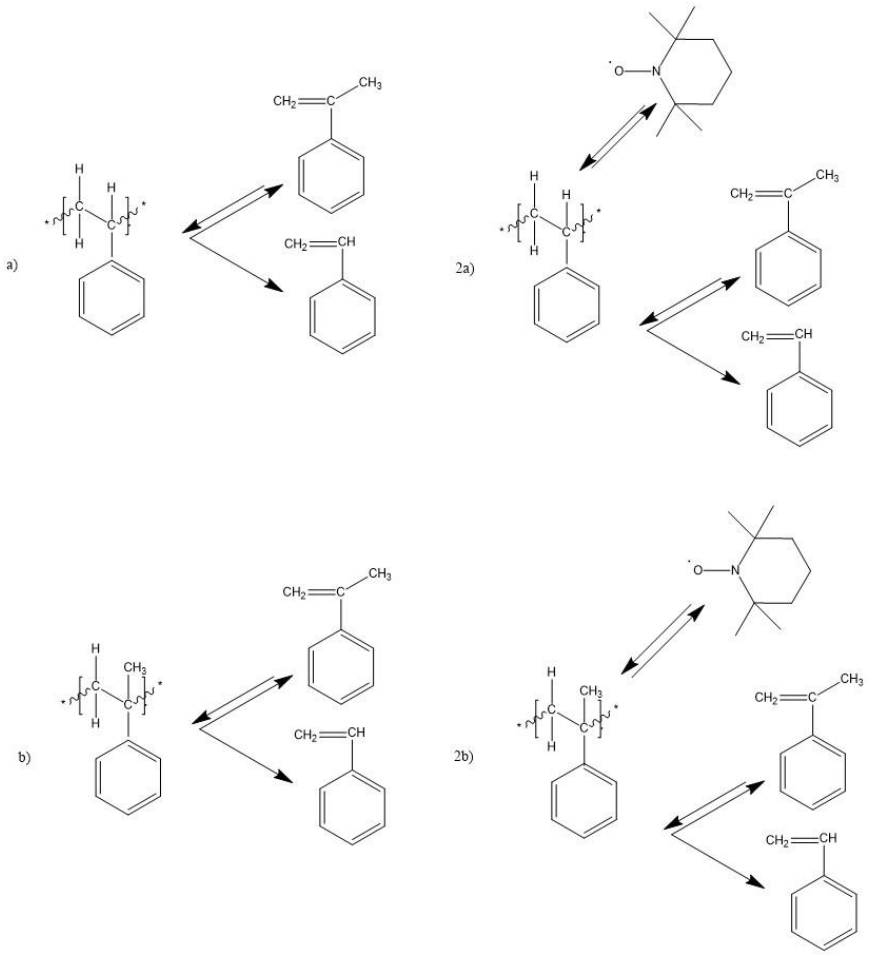
Tabla 8. Datos obtenidos por gravimetría.La conversión se obtuvo mediante gravimetría, posteriormente se hizo el cambio a conversión en mol.

5.1.1 Respuesta de la conversión en función de N/I

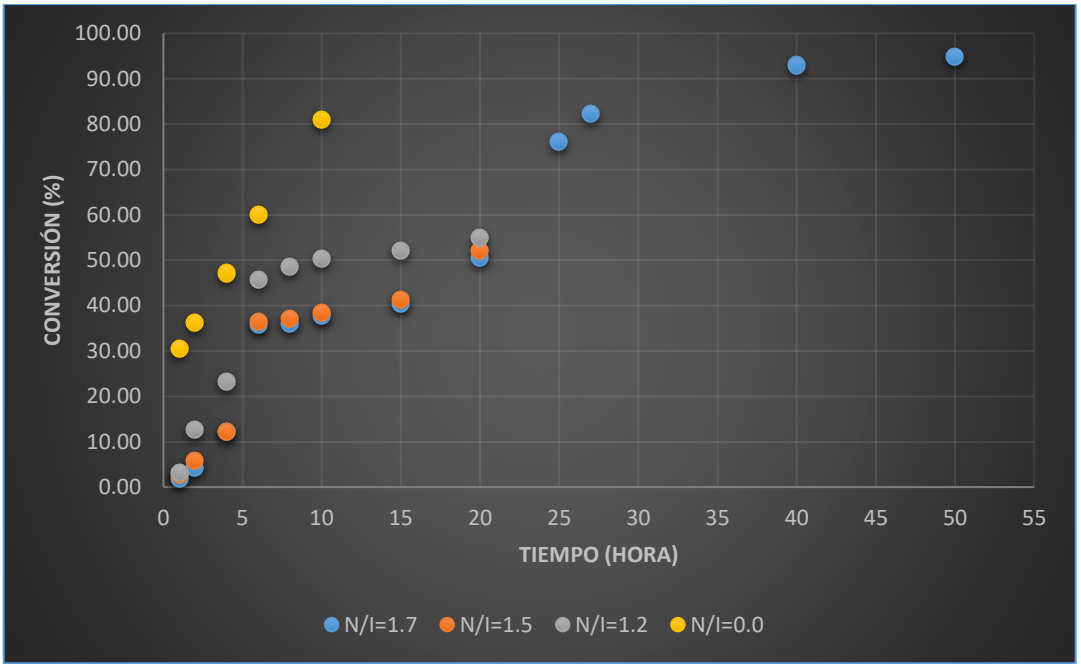
Al comparar los valores 30% mol de α-metil-estireno con las diferentes relaciones N/I se observa cómo al aumentar la relación de N/I, la velocidad de reacción comienza a disminuir, (gráfica 4). Lo cual era previsible, al considerar el efecto del radical persistente por la presencia del nitróxido. De esta manera podemos ilustrar la propagación en el esquema 19.

Se ilustra cómo en la polimerización controlada, persiste la reversibilidad del nitróxido con la cadena activa y al mismo tiempo la reversibilidad del α-metil-estireno. Cabe destacar que esta última también está presente en la polimerización tradicional.

Teniendo en cuenta esto y sabiendo que en los procesos de reacciones reversibles, se está compitiendo en direcciones opuestas, se provoca un avance de reacción más lento.



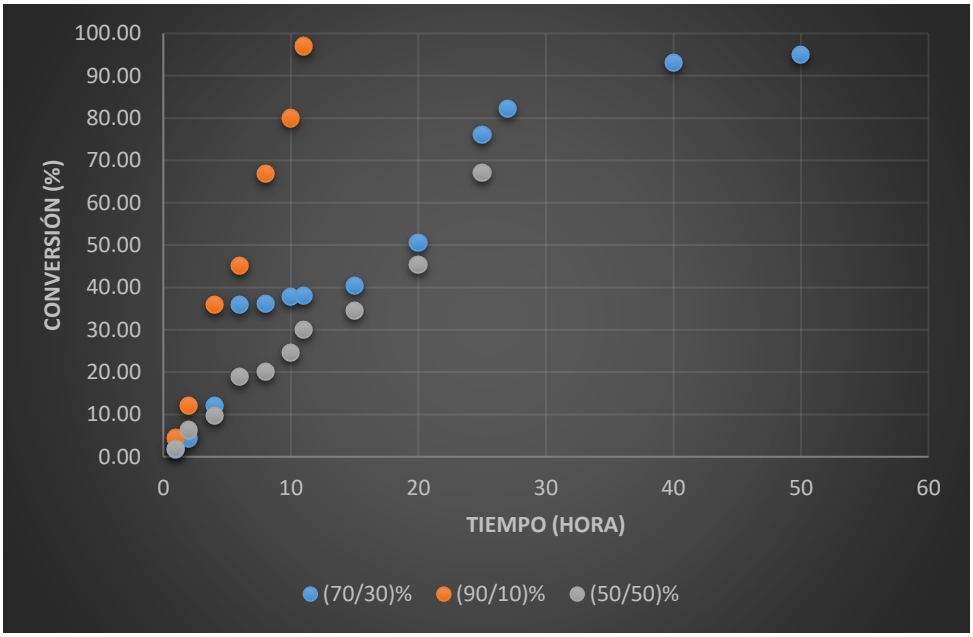
Esquema 19. Etapa de propagación. a) propagación de polímero con unidad activa estireno reaccionando con monómero estireno y α-metil-estireno, considerando la despropagación de α-metil-estireno b) propagación de polímero con unidad activa α-metil-estireno reaccionando con monómero estireno y α-metil-estireno, considerando la despropagación de α-metil-estireno 2a) propagación de polímero con unidad activa estireno reaccionando con monómero estireno y α-metil-estireno, considerando la despropagación de α-metil-estireno y considerando el equilibrio por el nitróxido 2b) propagación de polímero con unidad activa estireno reaccionando con monómero αmetil-estireno y α-metil-estireno, considerando la despropagación de α-metil-estireno y considerando el equilibrio por el nitróxido.



Gráfica 4 Comparativo % conversión N/I= 1.7, 1.5, 1.2 y 0.0. Alimentación mol de α-metil-estireno 30%, temperatura de reacción a 130°C

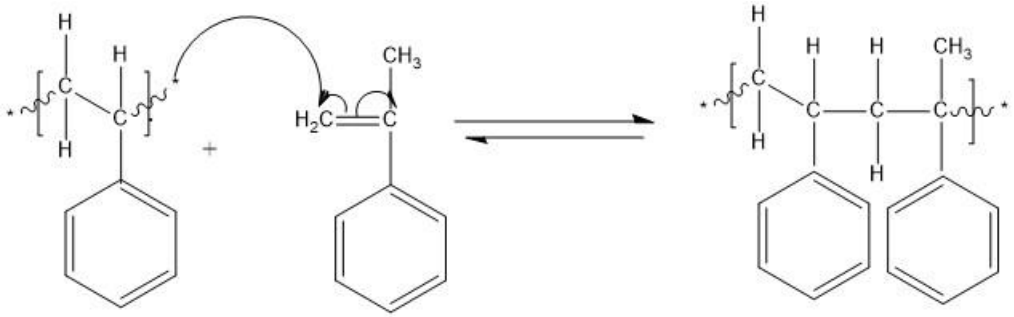
5.1.2 Respuesta de la conversión en función a la concentración de α-metil-estireno en la alimentación

Otra manera de comprobar el efecto de reversibilidad del α-metil-estireno, es variando la composición de alimentación y observando la respuesta en la conversión con respecto al tiempo, ilustrado en la gráfica 5



Gráfica 5. Comparativo % conversión 70/30, 90/10 y 50/50 en porciento mol de alimentación, estireno/ α-metil-estireno.Temperatura de reacción 130°C, con una relación N/I=1.7

De esta manera se comprueba el efecto de la cantidad de α-metil-estireno en la alimentación sobre el tiempo de conversión. Esto principalmente se puede atribuir al enlace débil recién formado entre una unidad monomérica de α-metil-estireno y α-metil-estireno e incluso estireno y α-metil-estireno como se muestra en el esquema 20.



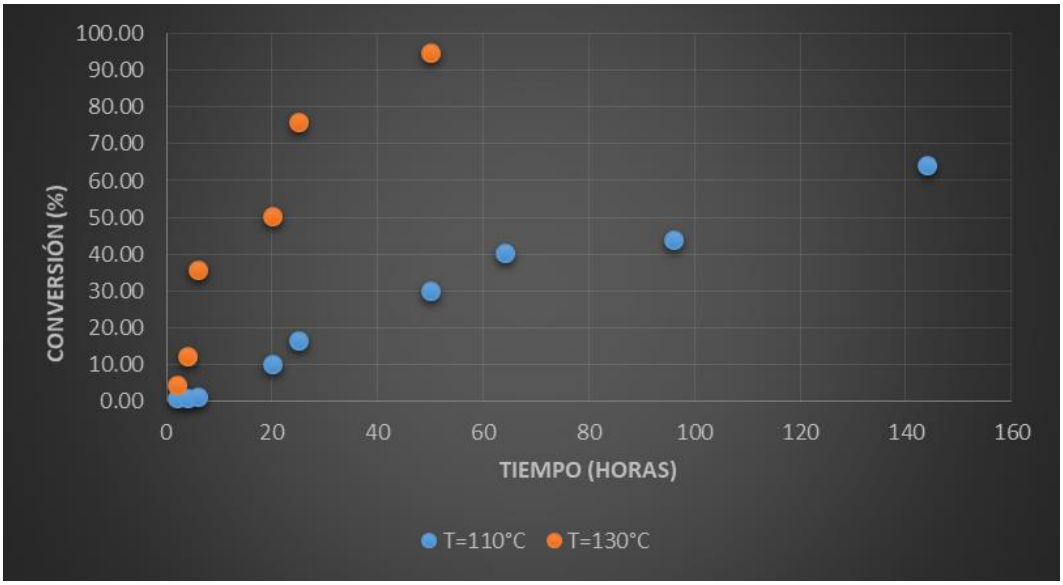
Esquema 20. Propagación de polímero activo con monómero α-metil-estireno.

Como consecuencia, el avance de reacción es parcialmente frenado por la reversibilidad de dicha reacción y al aumentar la cantidad de α-metil-estireno, el tiempo en la conversión será mas lento.

5.1.3 Respuesta de la conversión en función a la temperatura

Otro parámetro estudiado, fue el cambio en la temperatura de reacción, llevándola a los 110°C, cuyo resultado se puede observar en la gráfica 6. El efecto observado parece razonable considerando que las constantes de velocidades están en función de la temperatura de reacción con base a la ecuación de Arrhenius.

Siendo de esta manera evidente el comparativo de las reacciones a 110°C y 130°C y las mismas condiciones de alimentación.



Gráfica 6. Comparativo % conversión a temperatura 110°C y 130°C.Alimentación mol de α-metil-estireno 30%, con una relación N/I=1.7

Otro factor importante es la temperatura óptima para lograr el equilibrio dinámico entre las especies inactivas y los radicales propagantes.

Para la polimerización de estireno controlada con TEMPO, la constante de equilibrio, entre la velocidad de disociación y acoplamiento tiene un valor aproximado de $K_{eq} \approx 1.5 \times 10^{-11}$ M a una temperatura de 120°C a 130°C. Esto nos permite deducir que al bajar la temperatura el equilibrio se verá favorecido para el acoplamiento del nitróxido sobre el radical en crecimiento, comportándose de esta manera como un inhibidor al disminuir la temperatura óptima de equilibrio.

5.2 Caracterización por RMN ^{1}H y ^{13}C

5.2.1 Caracterización de los copolímeros de estireno y α-metil-estireno por RMN ^{1}H

En la Figura 9 se observa en 3.8-4.5 ppm la señal por desplazamiento químico R-CH2-X, donde X= es un halógeno u oxígeno, dicha señal se adecua bien al protón 1 de la estructura química de polimero (Figura 9) que es apantallado por el oxígeno, correspondiente al nitróxido. También puede corresponder a los protones α apantallados por el oxígeno del BPO.

El área del pico que abarca desde 0 a 0.9 ppm, se encuentra en el desplazamiento químico de un grupo CH_3 correspondiente al grupo metilo del α-metil-estireno. El desplazamiento químico de 0.5 a 2 ppm corresponde a los grupos CH_2 de la cadena principal.

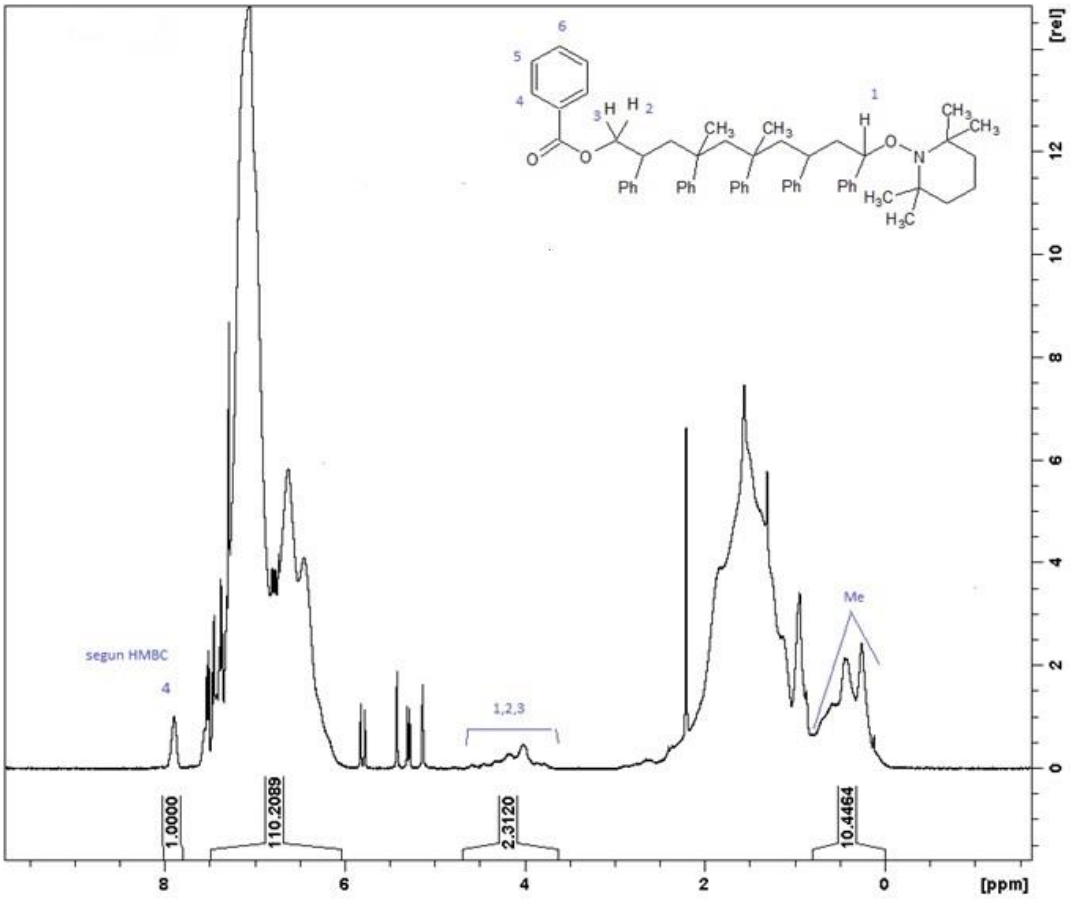


Figura 9. Espectroscopia de resonancia magnética ^{1}H. Muestra 70 % mol estireno y 30% mol α-metil-estireno con N/I=1.7 a 130°C.

Se observa en la figura 10, el desplazamiento químico de 1.0 a 1.5 ppm (Area A) corresponde a CH_2 por homopropagación del estireno o propagación cruzada del estireno y α-metil-estireno.El desplazamiento químico de 1.5 a 2.1 ppm (Area B) corresponde a los hidrógenos del grupo CH_2.

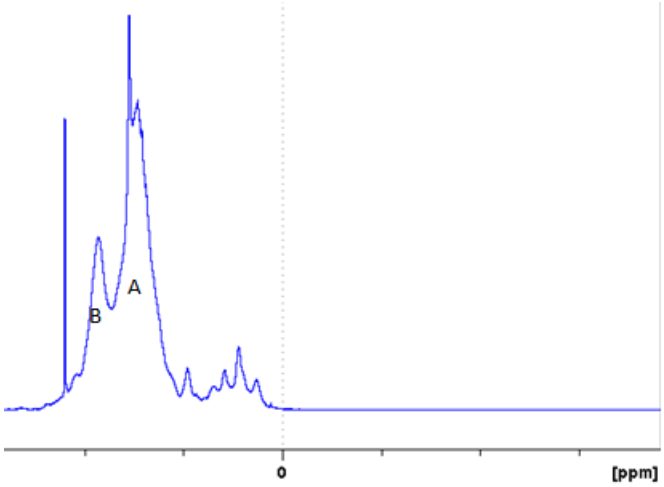


Figura 10. Espectroscopia de resonancia magnética ^{1}H en el rango 0-3 ppm . Muestra 70 % mol estireno y 30% mol α-metil-estireno con N/I=1.7 a 130°C.

Realizando un comparativo con los resultados obtenidos por O'Driscoll[9], podemos observar el área de los picos en la zona A representan la concentración de hidrógenos del grupo metilo CH_3. La zona B, representa los hidrógenos del grupo CH_2. La zona C, los hidrógenos α todos del α-metil-estireno (Figura 11) y representando cada señal con base a su grupo quimico (Figura 12).

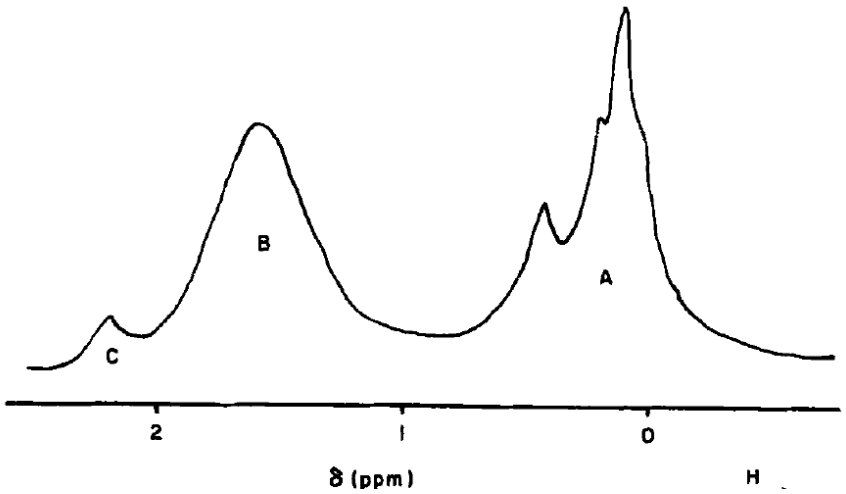


Figura 11. Espectro de RMN del copolímero de α-metil-estireno y estireno. Preparado a partir de una alimentación que contiene un 5,6% de estireno[9].

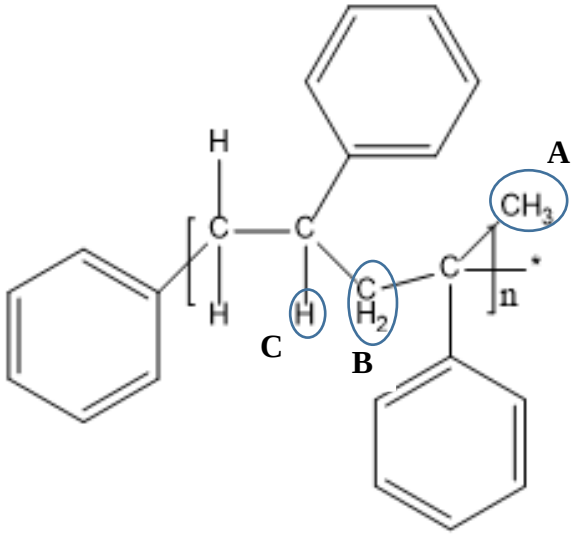


Figura 12. Señales ^{1}H del α-metil-estireno.

Para las condiciones experimentales del estudio mencionado se utilizó como iniciador BPO, y polimerización en masa a una temperatura de 60 a 100°C[9].

Otro trabajo comparativo es realizado por Qian Lui[14], reportando el siguiente espectro:

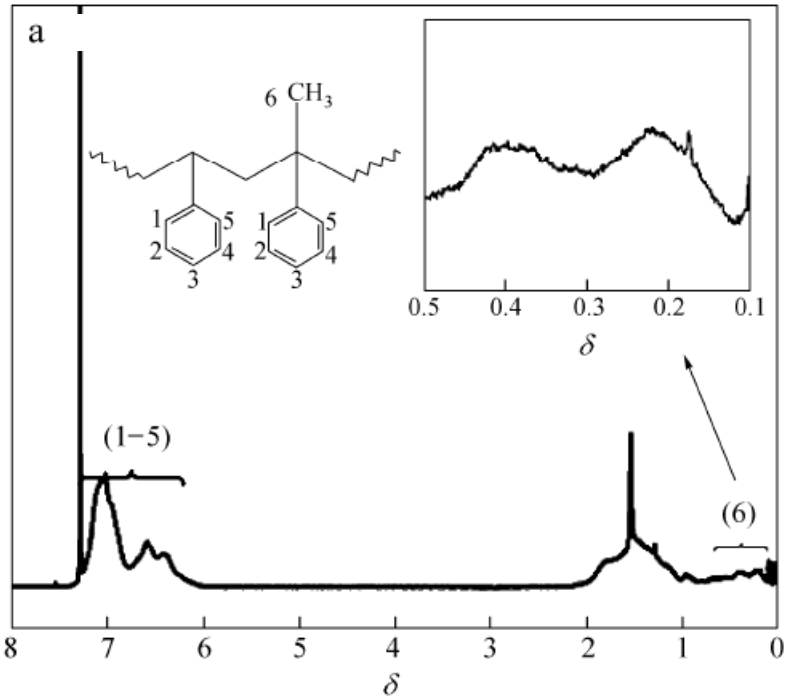


Figura 13. Espectro de RMN del copolímero de 30% mol de α-metil-estireno y 70% mol de estireno en alimentación al 5% en peso de AIBN (Azobisisobutironitrilo). Se observan los hidrógenos aromáticos entre (6.2-7.4) ppm, mientras que los hidrógenos del grupo metilo CH_3 en el rango 0.1 a 0.5 ppm que corresponden al α-metil-estireno.

En este estudio se utilizó como iniciador AIBN (Azobisisobutironitrilo) al 5% en peso, polimerización en masa a una temperatura de 60 a 80°C.

5.2.2 Caracterización de los copolímeros de estireno y α-metil-estireno por RMN de ^{13}C

Con ^{13}C-RMN se observan señales en aproximadamente 40-45 ppm (figura 14) por el desplazamiento químico C-N, que corresponde al carbono A del grupo Nitróxido.

Figura 14. Espectroscopia de resonancia magnética ^{13}C. Muestra 70 % mol estireno y 30% mol α-metil-estireno con N/I=1.3 a 130°C.

La señales que van de 75 a 80 ppm, (Figura 15), pertenecen al desplazamiento químico C-O, correspondiente a los carbonos B, debido al iniciador BPO y nitróxido.

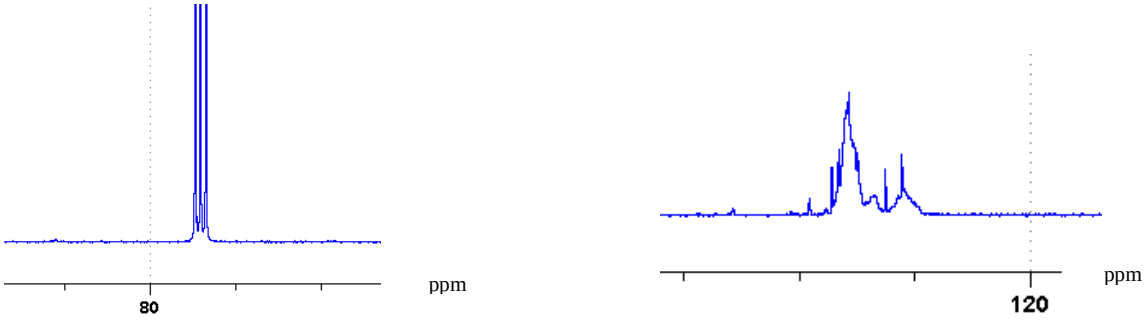


Figura 15. Señales debido a BPO y nitróxido de la espectroscopia de resonancia magnética ^{13}C. Muestra 70 % mol estireno y 30% mol α-metil-estireno con N/I=1.7 a 130°C.

Las señales que van de 125- 135 corresponden al carbono de los aromáticos, siendo el caso del aromático del estireno y el α-metil-estireno (figura 15).

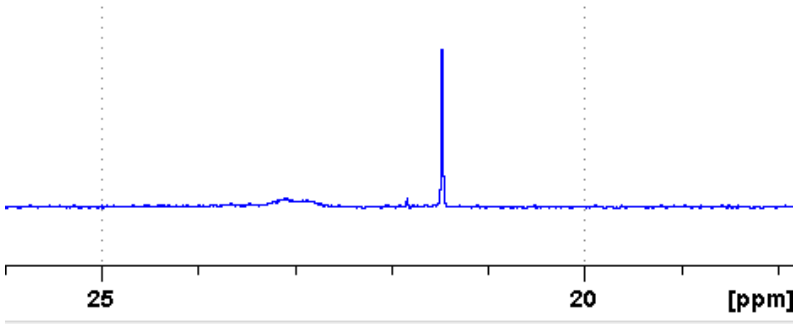


Figura 16. Señales debido a carbono metilo del α-metil-estireno de la espectroscopia de resonancia magnética ^{13}C. Muestra 70 % mol estireno y 30% mol α-metil-estireno con N/I=1.7 a 130°C.

La señal que aparece en el rango de 20-25 ppm (figura 16) corresponde al desplazamiento químico R-CH_3, el cual coincide con el carbono sustituído con el metilo del α-metil-estireno.

5.2.3 Caracterización de los copolímeros de estireno y α-metil-estireno por Heteronuclear Simple Quantum Correlation (HSQC)

Se verifica la presencia de nitróxido con la técnica de Heteronuclear Simple Quantum Correlation (HSQC) (figura 17), en donde se separan los CH pares (CH_2) y nones (CH y CH_3) con los puntos verdes y azules respectivamente, encontrando señal de CH-O respectiva del TEMPO en las coordenadas 4 ppm de protón y 85 ppm de carbono, como también las señales de oxígeno del BPO, en las coordenadas 4.5 ppm protón y 75 ppm de carbono.

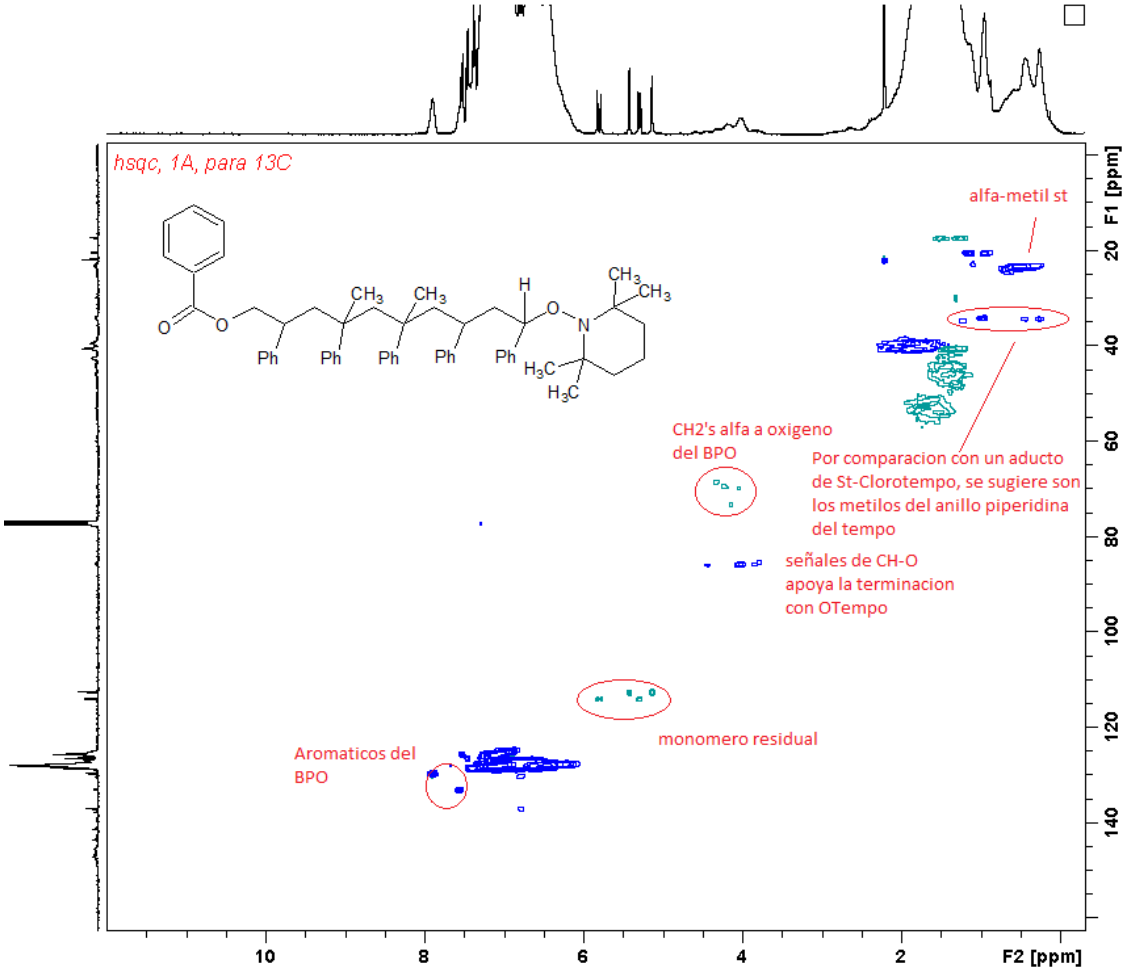


Figura 17. *Heteronuclear Simple Quantum Correlation* (HSQC). Muestra 70 % mol estireno y 30% mol α-metil-estireno con N/I=1.7 a 130°C.

Estos resultados confirman la incorporación del α-metil-estireno como también del nitróxido.

5.2.4 Composición molar del copolímero

Las composiciones del copolímero se obtuvieron integrando las señales ya mencionadas.

Con base a la figura 9, integrando desde 0 a 0.9 ppm obtenemos 10.4 y considerando dicha señal para los hidrógenos del grupo metilo CH_3, mientas que el área que va desde 6 a 7.5 ppm obtenemos 110.2, correspondiente a la señal de los aromáticos. Se procede a los siguientes cálculos:

10.4/3= 3.46, siendo los 3 protones del grupo metilo CH_3.

3.46 x 5=17.33, que corresponde a los 5 protones del α-metil-estireno.

Con el área de grupos aromáticos obtenemos los protones del estireno

110.2 – 17.33 = 92.9/5 = 18.58

Cálculo de la composición

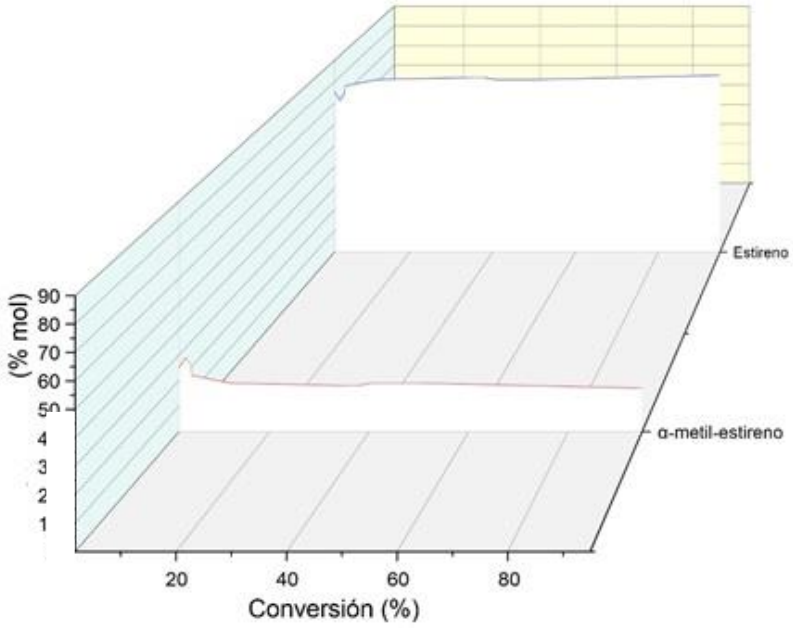
Estireno	+	α-metil-estireno		Total
18.58		3.46	=	22.04
82%		18%		

Se compara la composición para dos diferentes relaciones de nitróxido / iniciador, utilizando como referencia un blanco (sin nitróxido), con una composición de alimentación (70/30) % mol, estireno y α-metil-estireno respectivamente.

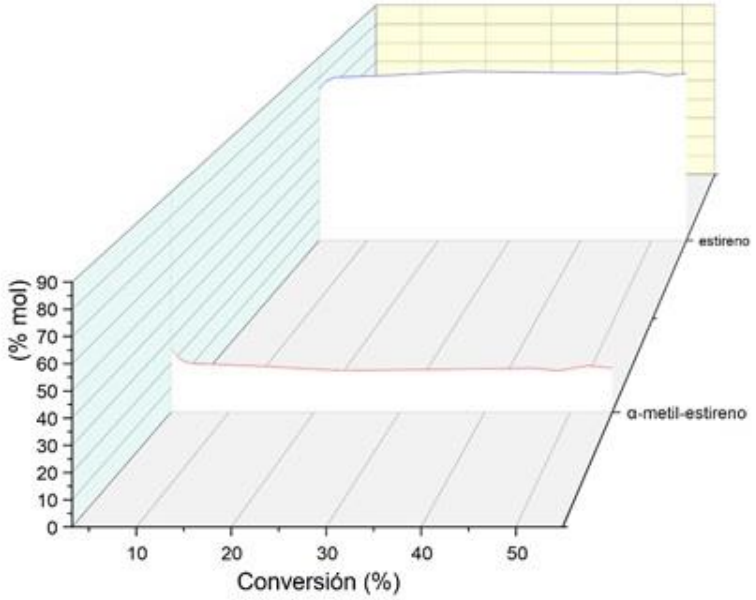
También se caracterizaron los copolímeros con composición de alimentación (90/10 y 50/50) % mol estireno y α-metil-estireno respectivamente.

Al comparar la gráfica 7 con la 8 podemos observar una gran similitud en las composiciones, existiendo una ligera variación de composición entre 19 y 17 % mol de α-metil-estireno en el copolímero a partir del 12% de conversión.

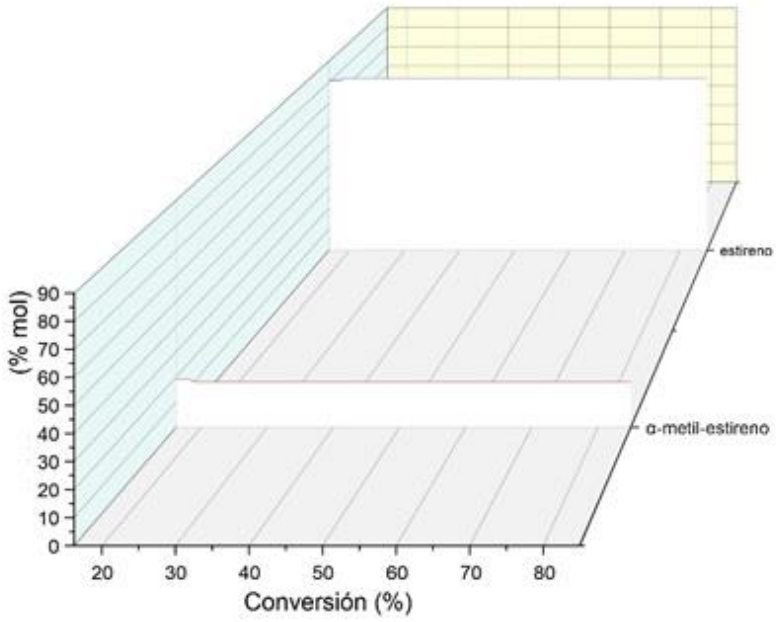
Mientras que en la gráfica 9, copolimerización sin nitróxido, la composición del copolímero se mantiene constante del 18% mol de α-metil-estireno. Comparando los resultados representados en estas gráficas mencionadas, se observa poca distinción en la composición, al variar la cantidad de nitróxido.



Gráfica 7. **.** Composición % mol de α-metil-estireno en copolímero vs % de conversión. 130°C, alimentación al 30% mol de α-metil-estireno con una relación N/I= 1.7.



Gráfica 8. Composición % mol de α-metil-estireno en copolímero vs % de conversión. 130°C, alimentación al 30% mol de α-metil-estireno con una relación N/I= 1.2.



Gráfica 9. Composición % mol de α-metil-estireno en copolímero vs % de conversión. 130°C, alimentación al 30% mol de α-metil-estireno sin nitróxido.

Realizando un balance para el estireno a partir de la alimentación y composición acomulada obtenida, con la condiciones mencionadas de la grafica 7:

$$\text{Entrada} = \text{Salida}$$

$$\text{Monómero de estireno alimentado} = \text{Monómero de estireno que no reacciona} + \text{estireno en copolímero}$$

$$\text{Monómero de estireno alimentado} = (\%\text{mol de estireno del copolímero}/100) * (\text{copolímero total}) * (\%\text{ de conversión}/100)$$

La base de nuestro balance es el total de alimentación 0.04161 mol con un 70 % mol de estireno, de tal manera que el 0.0323 mol es de estireno y lo restante de α-metil-estireno.

De las consideraciones basadas en reactividades de los monómeros utilizados, se sabe que el estireno tiene mayor reactividad y con la despropagación del α-metil-estireno, se intuye que el 94.89% de conversión es el límite máximo del avance de la polimerización, debido al consumo total de estireno.

$$0.0323\ \text{mol} = (0.83) * (\text{copolímero total}) * (0.9489)$$

$$\text{copolímero total} = \frac{0.0323\ \text{mol}}{0.83 * 0.9489} = 0.041011\ \text{mol}$$

0.041011 mol ‹ 0.4161 mol del alimentado

Se obtiene la cantidad de α-metil-estireno que no se incorporó al copolímero de la siguiente manera:

$$\alpha - \text{metil} - \text{estireno remanente} = (\alpha - \text{metil} - \text{estireno alimentado}) - (\alpha - \text{metil} - \text{estireno en copolímero})$$

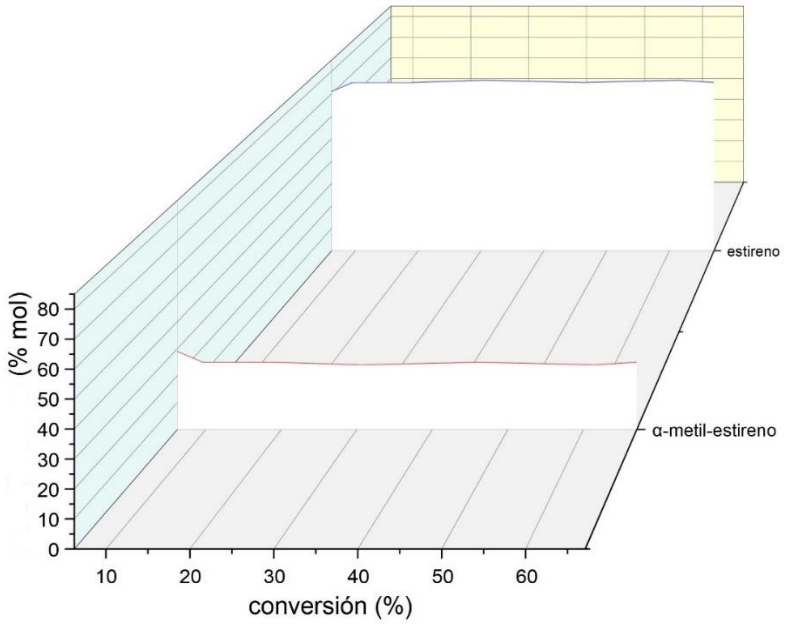
$$\alpha - \text{metil} - \text{estireno remanente} = (0.01384\ \text{mol}) - (0.17 * 0.041011\text{mol}) = 0.00697\ \text{mol}$$

Con la cantidad claculada de copolímero total y el porcentaje de α-metil-estireno en el copolímero obtenido por RMN de ^{1}H , obtenemos el porciento de incorporación al copolímero con respecto al alimentado:

$$\frac{(0.17 * 0.041011\text{mol})}{0.0323\ \text{mol}} * 100\% = 22\%$$

Teóricamente podemos afirmar que la polimerización termina en el momento donde todo el estireno se ha incorporado al copolímero y debido al fenómeno de despropagación del α-metil-estireno, no es posible la homopolimerización de este.

Con los cálculos mostrados, también se observa que del 100 % de alimentación de α-metil-estireno solo se incorpora el 22 % con base a las consideraciones ya mencionadas.



Gráfica 10. Composición % mol de α-metil-estireno en copolímero vs % de conversión. 130°C, alimentación al 50% mol de α-metil-estireno con una relación N/I= 1.7.

Realizando el mismo procedimiento para el cálculo de α-metil-estireno remanente pero ahora con el 50% mol de este monómero con N/I=1.7, considerando el último punto de la gráfica 10 67.09 % de conversión:

$$\text{Entrada} = \text{Salida}$$

$$\text{Monómero de estireno alimentado} = \text{Monómero de estireno que no reacciona} + \text{estireno en copolímero}$$

$$\text{Monómero de estireno alimentado} = (\%\text{mol de estireno del copolímero}/100) * (\text{copolímero total}) * (\%\text{ de conversión}/100)$$

La base de nuestro balance es el total de alimentación, siendo 0.04161 mol con un 50 % mol de estireno, de tal manera que el 0.020805 mol es de estireno y lo restante de α-metil-estireno.

$$0.020805 \text{ mol} = (0.75) * (\text{copolímero total}) * (0.6709)$$

$$\text{copolímero total} = \frac{0.020805 \text{ mol}}{0.75 * 0.6709} = 0.04134 \text{ mol}$$

α-metil-estireno que no se incorporó al copolímero:

$$\alpha - \text{metil} - \text{estireno remanente} = (\alpha - \text{metil} - \text{estireno alimentado}) - (\alpha - \text{metil} - \text{estireno en copolímero})$$

$$\alpha - \text{metil} - \text{estireno remanente} = (0.020805\ \text{mol}) - (0.25 * 0.04134\ \text{mol}) = 0.01046\ \text{mol}$$

Porcentaje de incorporación al copolímero

$$\frac{(0.25 * 0.04134\ \text{mol})}{0.020805\ \text{mol}} * 100\ \% = 50\ \%$$

La máxima conversión es al 67% siendo menor al sistema de la gráfica 10

Estando en concordancia con el supuesto de que se llega al máximo cuando se consume todo el estireno, debido a que es menor la cantidad de alimentación para este último caso.

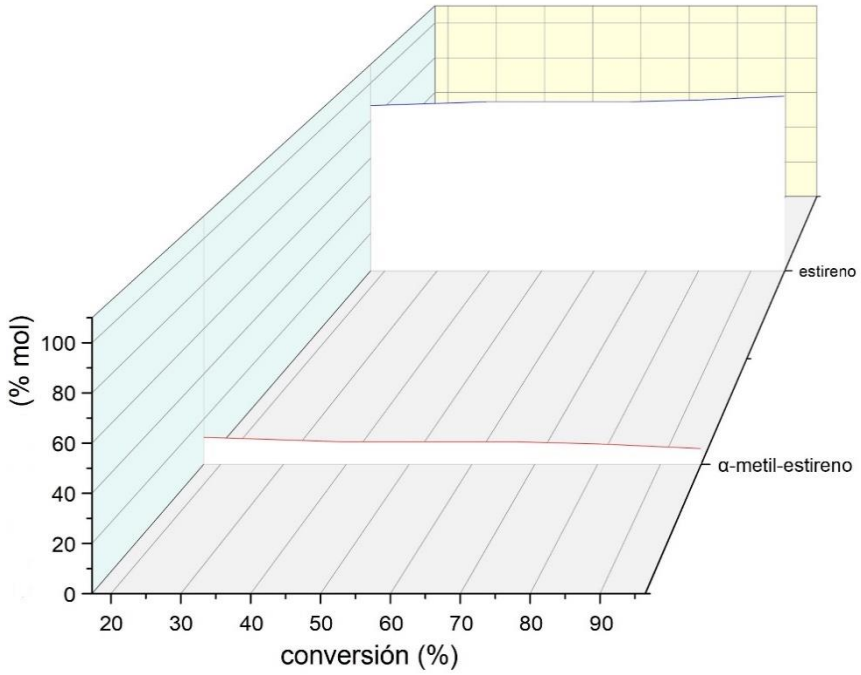
Con la misma mecánica de cálculos se obtiene el α-metil-estireno que no se incorporó al copolímero para el sistema de la gráfica 11

Conversión máxima 97 % y 93 % mol estireno y 7 % mol α-metil-estireno con N/I = 1.7

Porcentaje de incorporación al copolímero:

$$\frac{(0.07 * 0.4151\ \text{mol})}{0.04161\ \text{mol}} * 100\% = 70\ \%$$

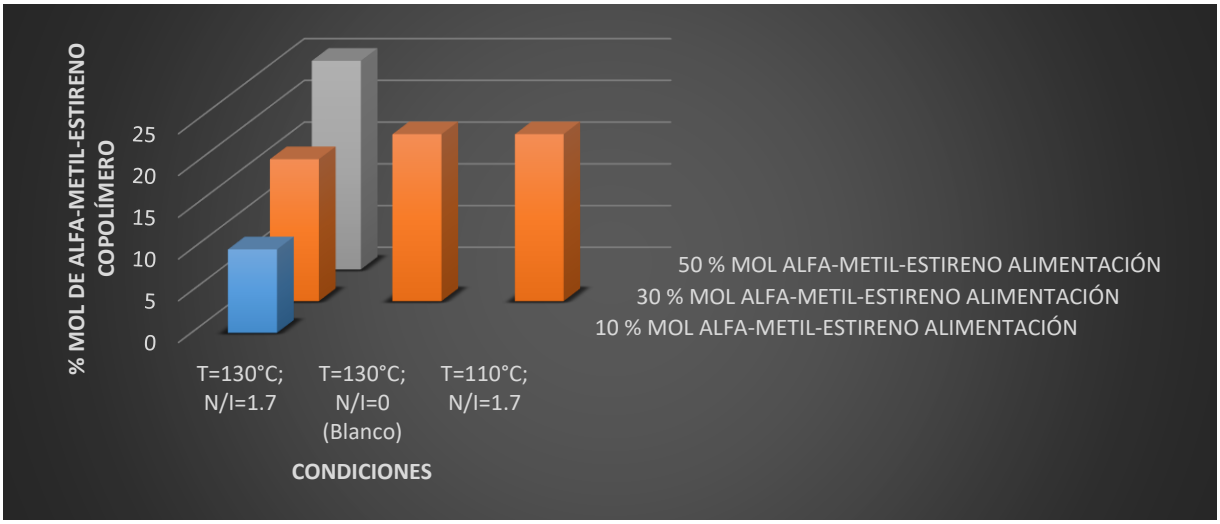
Se infiere de este último valor, que al disminuir la cantidad del monómero con carácter despropagante en la alimentación, su incorporación al copolímero será mayor, debido que es más probable incorporarse antes de que se agote el estireno.



Gráfica 11 Composición % mol de α-metil-estireno en copolímero vs % de conversión. 130°C, alimentación al 10% mol de α-metil-estireno con una relación N/I= 1.7.

Se resume lo anterior en la gráfica 12, que describe cómo la composición de alimentación influye en la composición del copolímero.

También se compara con un sistema a otra temperatura, 110°C, factor que influye tanto en la despropagación, como en la función del nitróxido, sin embargo en el presente trabajo no se profundizará en esta variable.



Gráfica 12 Composición % mol de α-metil-estireno en copolímero vs Composición % mol de α-metil-estireno. Alimentación con diferentes condiciones para una conversión (20-25)%.

Cabe destacar que, la composición del α-metil-estireno en el copolímero es ligeramente mayor en 110°C con respecto a 130°C. Podría deber principalmente a que son 49°C mas de la temperatura techo, mientras que a 130°C la diferencia con respecto a la temperatura techo es 69°C.

Se observa en la mayoría de los sistemas que a conversiones menores de 12%, el α-metil-estireno tiene una mayor incorporación, posterior a este punto, disminuye y se mantien relativamente la composición en el copolímero (gráfica 13).

Esto podría explicarse considerando, como se da la iniciación en la copolimerización. Además de considerar la estructura química de los monómeros y bases químicas que se mencionarán a continuación.

Considerando los radicales formados a partir de la iniciación química:

- Radical primario estireno
- Radical primario α-metil-estireno

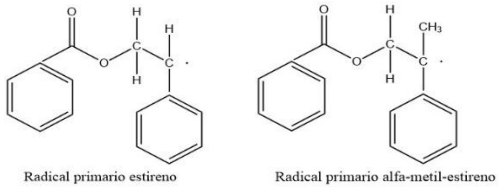
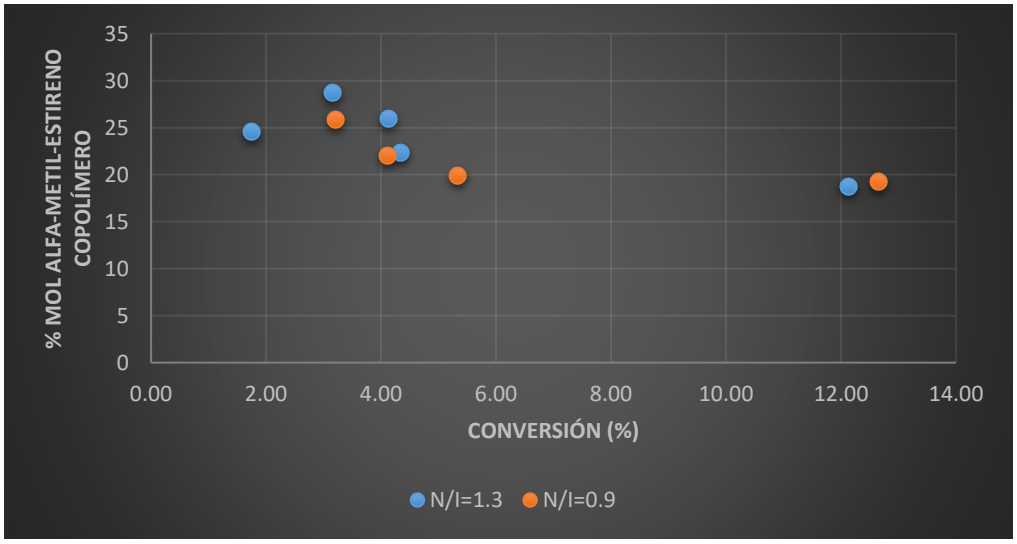


Figura 18. Radicales primarios.



Gráfica 13. Composición % mol de α-metil-estireno en copolímero vs a baja conversión. Temperatura de reacción, 130°C, alimentación al 30% mol de α-metil-estireno con una relación N/I= 1.7 y 1.2.

Tomando en cuenta la estabilidad de los radicales libres (figura 19)

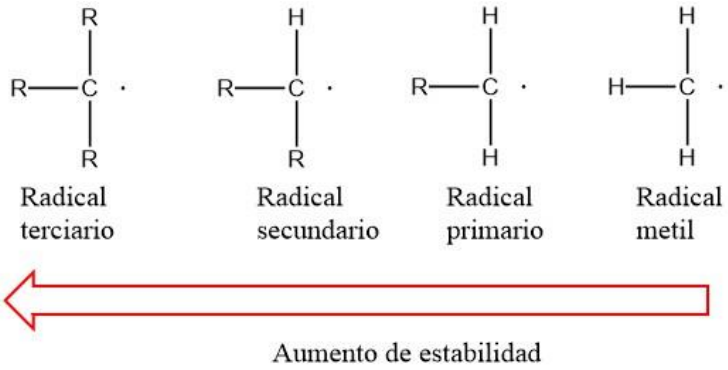


Figura 19. Estabilidad de radicales.

Con base en esto podemos pensar que hay mayor probabilidad de formación de radical primario α-metil-estireno por iniciación química, a consecuencia de que este radical terciario es más estable que el radical secundario del estireno. Adicionalmente, se explica esta diferencia por el fenómeno de hiperconjugación (figura 20).

La hiperconjugación consiste en la interacción entre un enlace C-H y un orbital que tiene un electrón desapareado (figura 20).

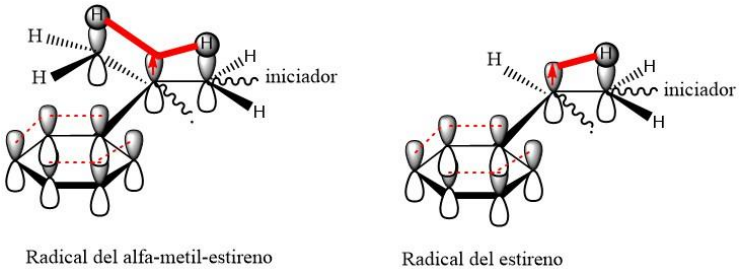


Figura 20. Hiperconjugación en radical estireno y α-metil-estireno.

Se observa que el radical α-metil-estireno tiene resonancia y dos interacciones por hiperconjugación, estabilizando mejor la carga que el radical estireno el cual tiene una interacción por hiperconjugación.

Uno de los inconvenientes de lo mencionado es que el impedimento estérico es posible. Pero esto se puede evitar con una conformación guache (figura 21).

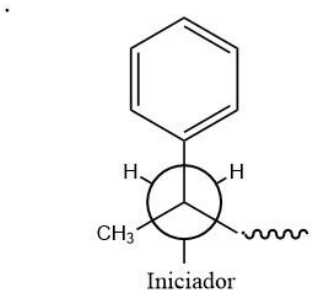
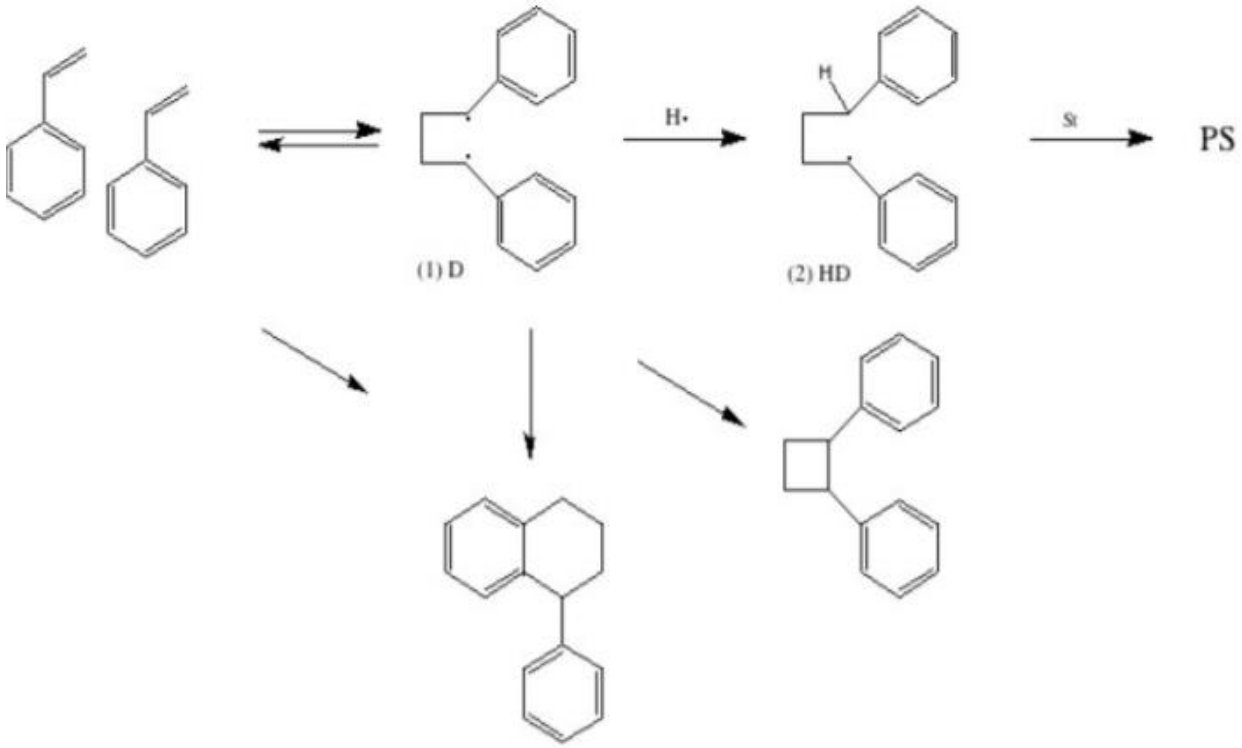
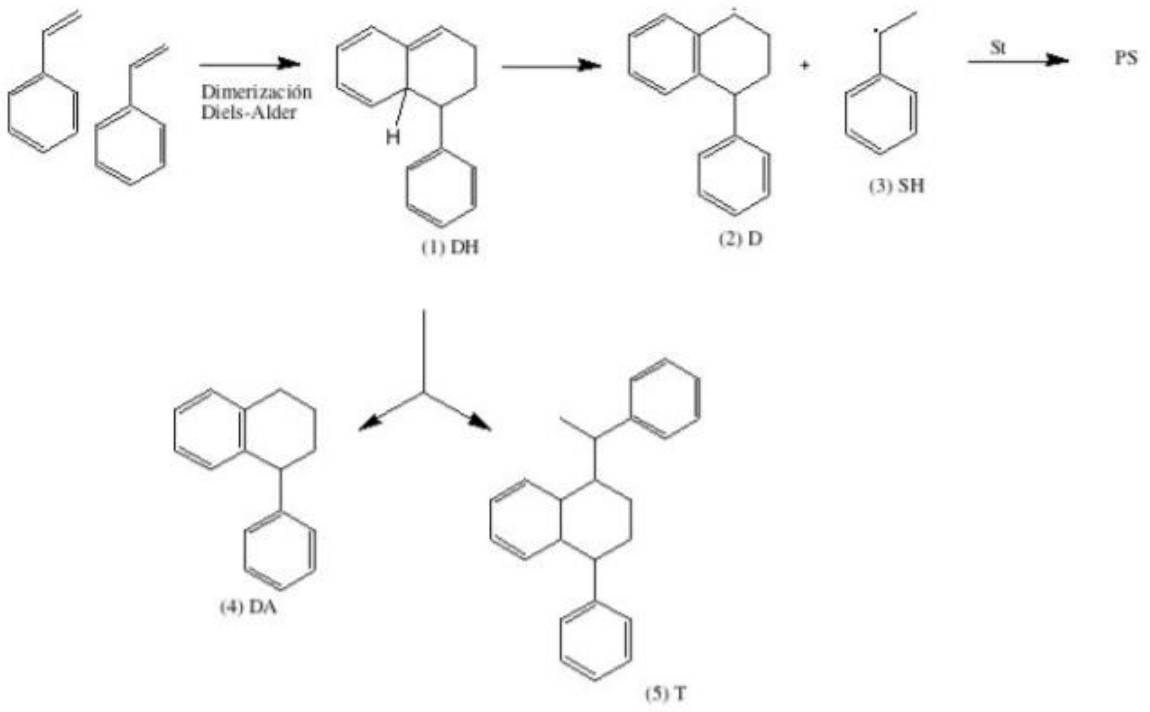


Figura 21. Proyección Newman para α-metil-estireno.

Es importante tomar en cuenta que el estireno tiene iniciación térmica (Esquema 21 y 22)

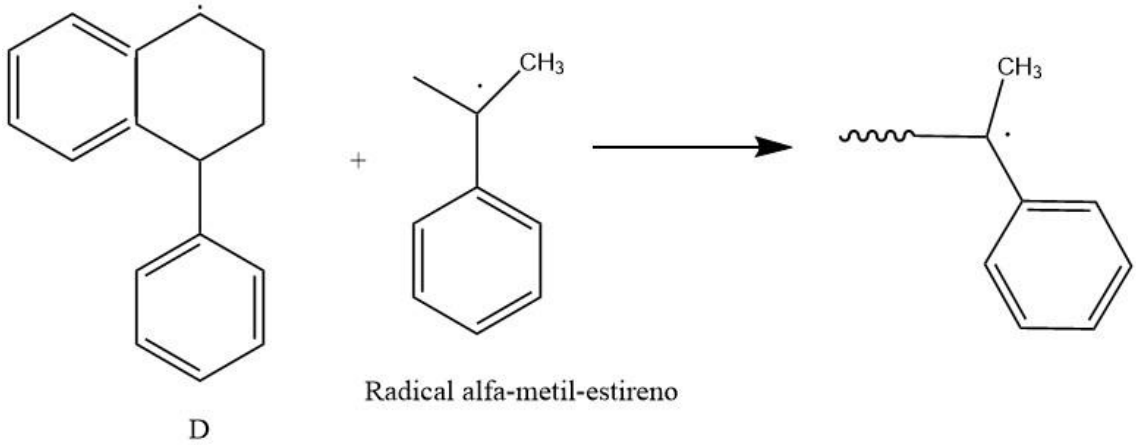


Esquema 21 Mecanismo de polimerización térmica del estireno propuesto por Flory.



Esquema 22 Mecanismo de polimerización térmica del estireno propuesta por Mayo.

La especie D formada por el mecanismo propuesto por Mayo puede reaccionar con el estireno o el α-metil-estireno. Considerando la estabilidad de los radicales durante la etapa inicial de la polimerización, el α-metil-estireno formaría el radical más estable (esquema 23).



Esquema 23. Formación de radicales α-metil-estireno a partir de radical estireno por iniciación térmica.

Por ahora se observa que la copolimerización radicalica tradicional y controlada no difieren mucho en cuanto a la composición.

Esto no significa necesariamente que no hay una consecuencia de la adición del nitróxido en el sistema. Recordemos que la composición obtenida por RMN es la composición acomulada, la

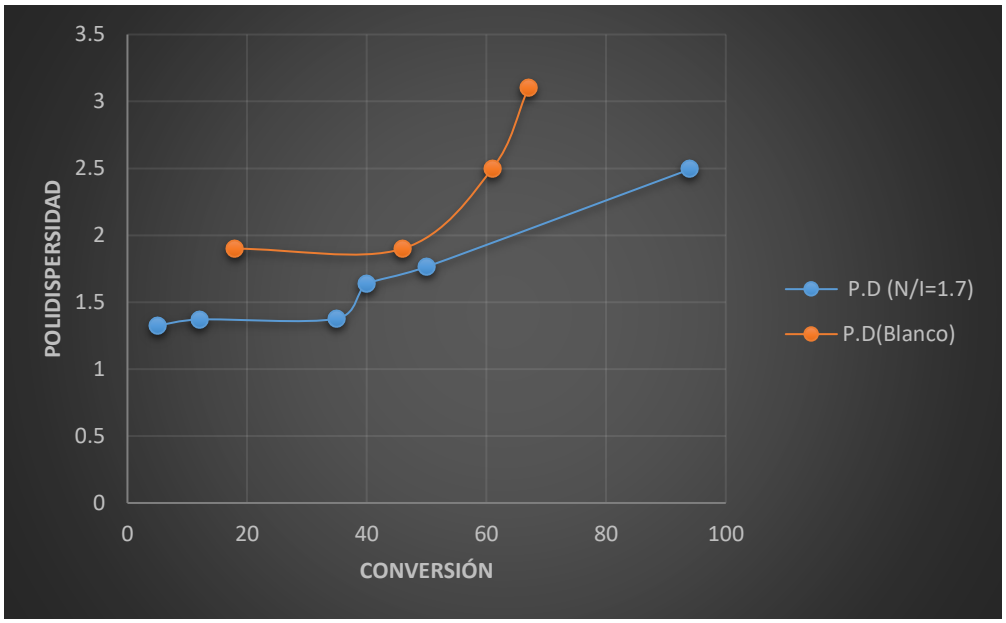
cual no refleja grandes cambios reflejados como consecuencia de ciertas perturbaciones cinéticas. Caso contrario a la composición instantánea, donde sí se observa una mayor diferencia en determinado tiempo.

Otro de las posibles variaciones en la composición a bajas conversiones, podría deberse a la interacción de los radicales formados con respecto a los radicales persistentes debido al nitróxido.

Se sabe que para la polimerización controlada por nitróxido se llega al equilibrio pasando un cierto tiempo de inducción. Este trabajo se desarrolló con la suposición de que las constates de activación-desactivacion por el nitróxido son las mismas para el estireno y el α-metil-estireno. Esto aunque no necesariamente es verdadero, se consideró así por la similitud en la estructura química de las dos moléculas y principalmente porque los valores del α-metil-estireno no han sido reportados. Es importante recordar que aunque son similares en estructura quimica, el grupo α-metil cambia la reactividad de la molecula. Se debe considerar, el posible impedimiento estérico entre la interacción del nitróxido y α-metil-estireno y con ello causar efectos en la composición al inicio de la polimerización, donde aún no se ha llegado al equilibrio.

Se estudió la diferencia en composición en la alimentación, encontrando que la máxima conversión depende del estireno. Mientras mayor sea la composición del estireno, la conversión será mayor. Aunque el α-metil-estireno despropague, si aún hay estireno, estos tendrán propagación cruzada , aumentando así la conversión.

5.3 Distribución de masas moleculares por cromatografía de exclusión de tamaños



Gráfica 14. Comparativo polidispersidad. Muestra 70% mol estireno y 30% mol α-metil-estireno N/I= 1.7 con N/I=0.0.Temperatura de reacción 130°C

En la gráfica 14 podemos observar cómo al incrementarse la conversión, hay un aumento en la polidispersidad para la polimerización tradicional como para la controlada.

Se esperaría que para la polimerización controlada la tendencia fuera a la inversa, debido al efecto del nitróxido de ir mediando el peso molecular conforme avanza la reacción. Con este resultado se asume que el efecto despropagante termine por desproporción o transferencia de hidrógenos al polimero activo, generando cadenas mas cortas. Otra consideración, es que probablemente las constantes de activación-desactivación por el nitróxido sean distintas para ambos monómeros. Este ultimo punto podría empatarse al comparar la polidispersidad entre la polimerización controlada y tradicional, porque aunque los dos tienden aumentar, se puede observar que existe una mayor polidispersidad para la polimerización tradicional, lo cual se deduce es un efecto del nitróxido, dando posibilidad que exista una mayor preferencia de activación-desactivación sobre alguno de los monómeros y con ello un crecimiento de cadenas no tan uniforme.

El efecto del nitróxido sobre el peso molecular se visuliza mejor con la figura 22, caracterización por GPC de una muestra para un copolímero con 30% mol del α-metil-estireno alimentado y una relación N/I de 1.7 a una conversión del 38%. En la figura 23, se muestra la caracterización de un copolímero a las mismas condiciones pero con el 50% de conversión. En la figura 24, se muestra la caracterización de un copolímero a las mismas condiciones pero con el 94% de conversión Notandose el cambio de curvas bimodales a unimodal, al aumentar la conversión.

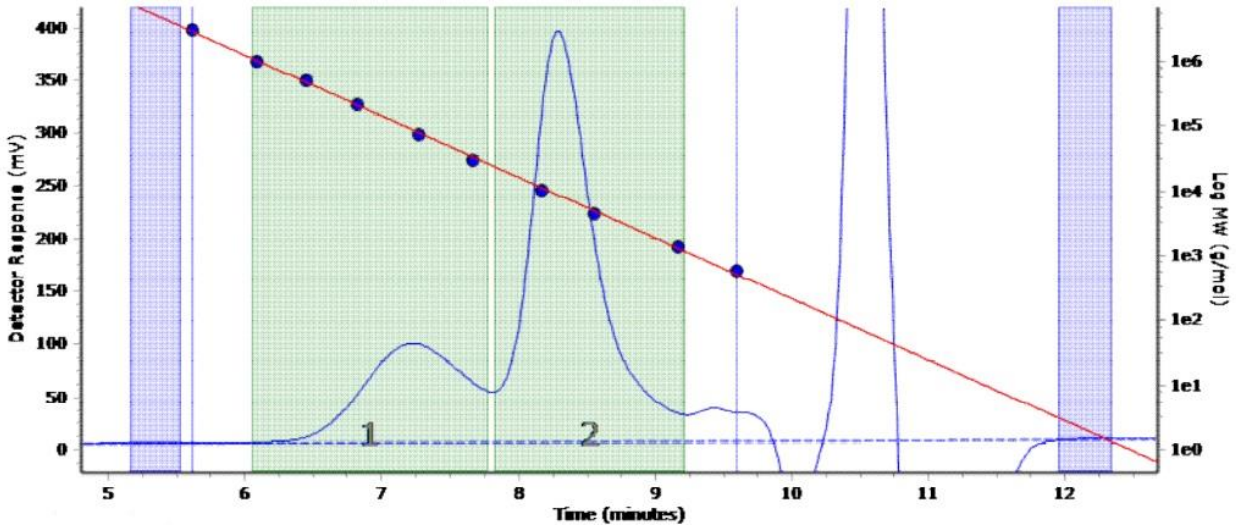


Figura 22 Muestra 70% mol estireno y 30% mol α-metil-estireno N/I= 1.7 a 130°C a una conversión del 38%

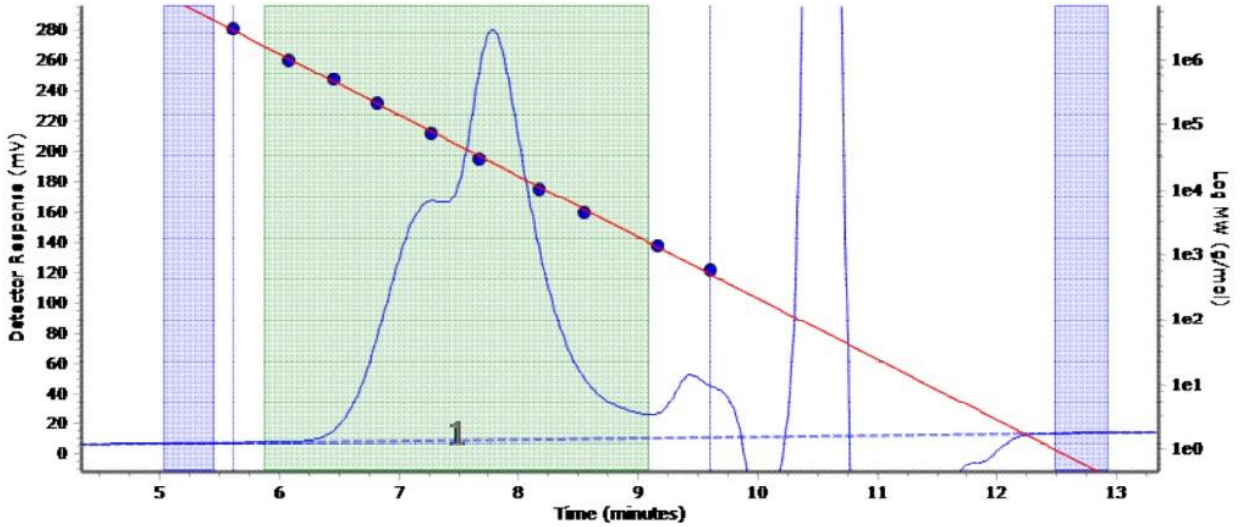


Figura 23 Muestra 70% mol estireno y 30% mol α-metil-estireno N/I= 1.7 a 130°C a una conversión del 50%

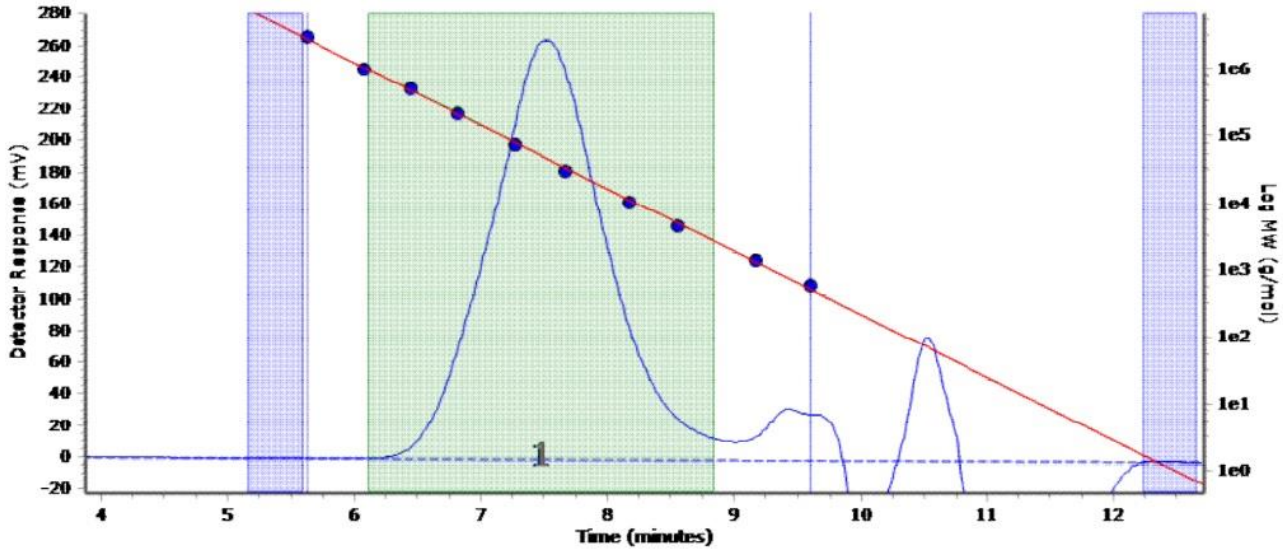


Figura 24 Muestra 70% mol estireno y 30% mol α-metil-estireno N/I= 1.7 a 130°C a una conversión del 94%

Se observa en la figura 25, un GPC para una muestra con las misma condiciones a diferencia de que no presenta nitróxido a una conversión de 80%.
Se hace notorio como el sistema sin nitróxido presenta cuervas bimolares.

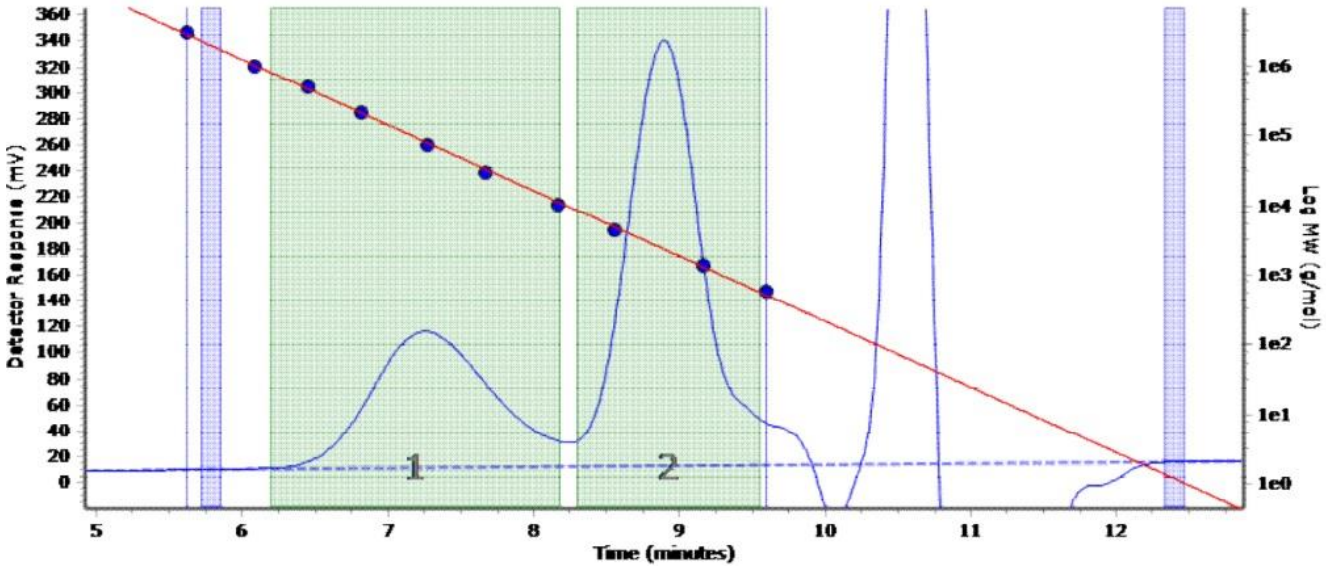


Figura 25 Muestra 70% mol estireno y 30% mol α-metil-estireno N/I= 0.0 a 130°C a una conversión del 80%

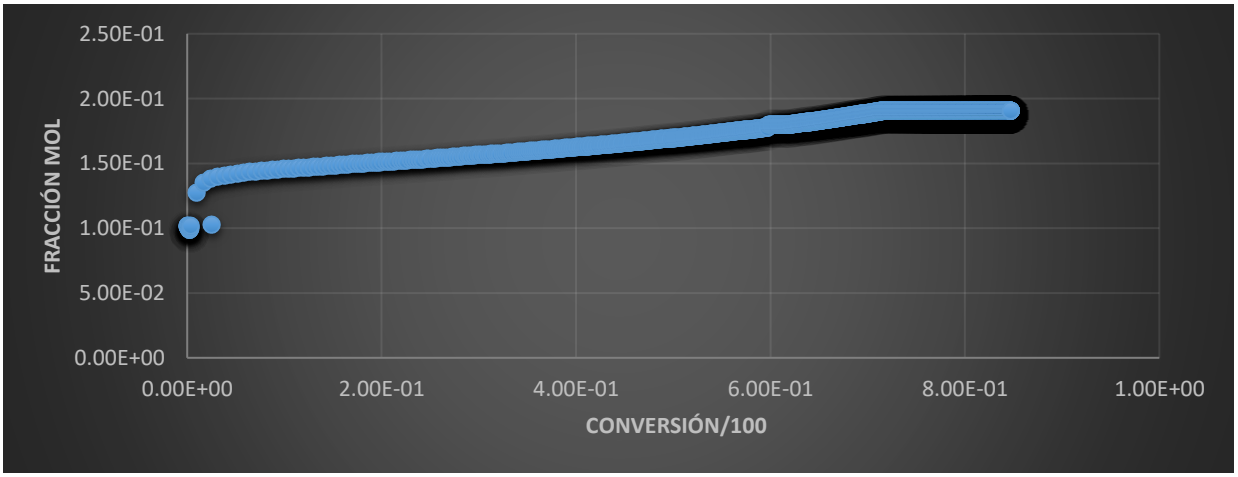
5.4 Simulación

5.4.1 Predicción de la fracción mol del α-metil-estireno

La resolución del modelo muestra una variación que va entre el 0.15 y 0.20 mol de la incorporación de α-metil-estireno y se observa un comportamiento constante a partir del 70% de conversión (gráfica 15). Mientras que a muy bajas conversiones se observa un aumento brusco de la concentración. Debe considerarse que este sistema de ecuaciones diferenciales es rígido, lo que significa, que se tienen componentes de cambio rápido y de cambio lento. Aunque algunas de las componentes de variación rápida puedan ser transitorias y posteriormente, las componentes lentas son las que dominan la solución. El fenómeno transitorio puede determinar el paso de tiempo en la aplicación del método numérico y es aquí donde la solución del sistema se dificulta.

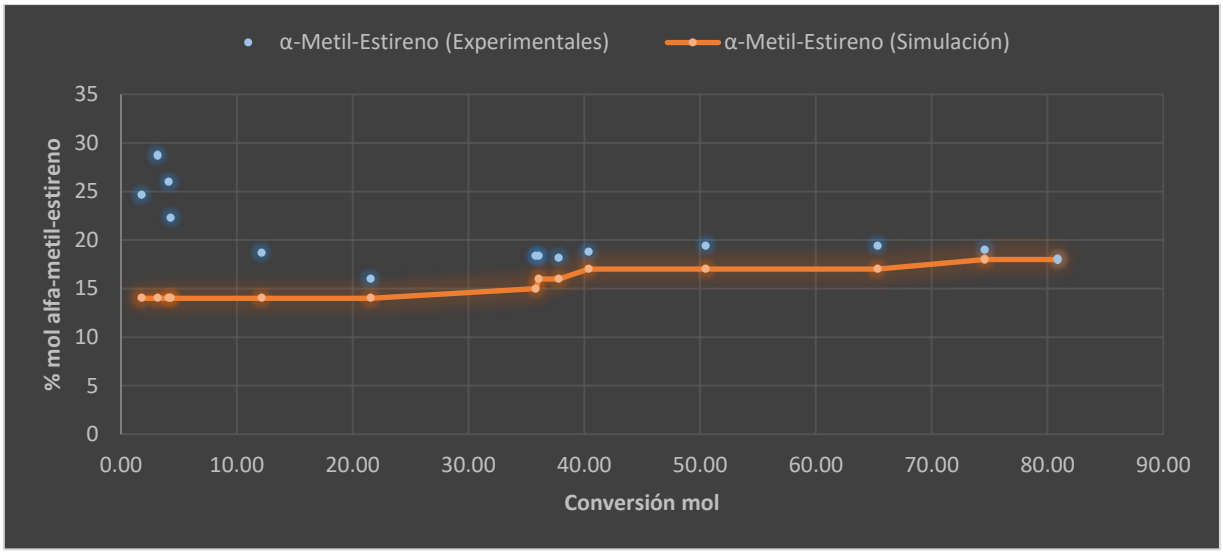
Se encontró que este cambio tan brusco es debido a las constantes de reversibilidad. Por tal motivo, se utilizaron las ecuaciones 4.20 y 4.21, para así aumentar suavemente dichas constantes y poder resolver el sistema. Seguir esta estrategia, nos limita ciertos detalles y cómo consecuencia desviación de la solución real del modelo. Aproximadamente, conversiones de 25 % las constantes llegan a sus valores reportados en la literatura[15].

Sin embargo se puede considerar que estas aproximaciones, particularmente en conversiones mayores al 30% mol, se obtienen resultados aceptables.



Gráfica 15 Simulación fracción de α-metil-estireno en el copolímero con respecto a la conversión con el 30% mol de α-metil-estireno en la alimentación, N/I=1.7 a 130°C de reacción.

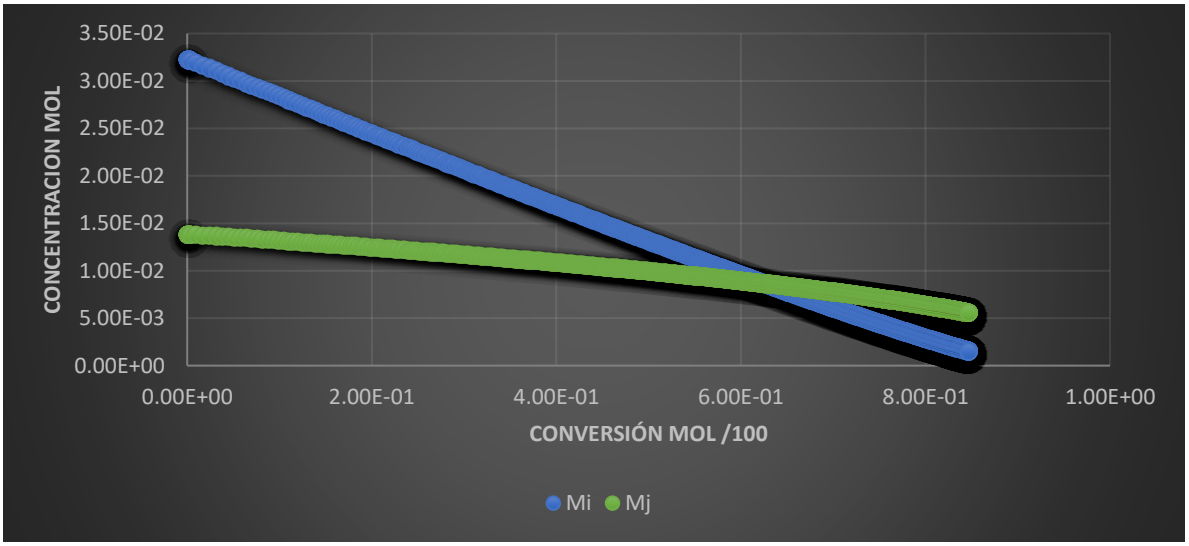
También se observa en la gráfica 16, la tendencia de obtener menores cantidades de incorporación del α-metil-estireno debido a la despropagación.



Gráfica 16 Comparativo del % mol de α-metil-estireno en el copolímero Experimental y Simulación. N/I=1.7 y 30% mol de α-metil-estireno alimentado a 130°C de reacción

De la gráfica 17, se observa como la inclinación de la pendiente del estireno es mayor, mientras que la del α-metil-estireno es menor. Causa de ello por la despropagación del ultimo monómero mencionado.

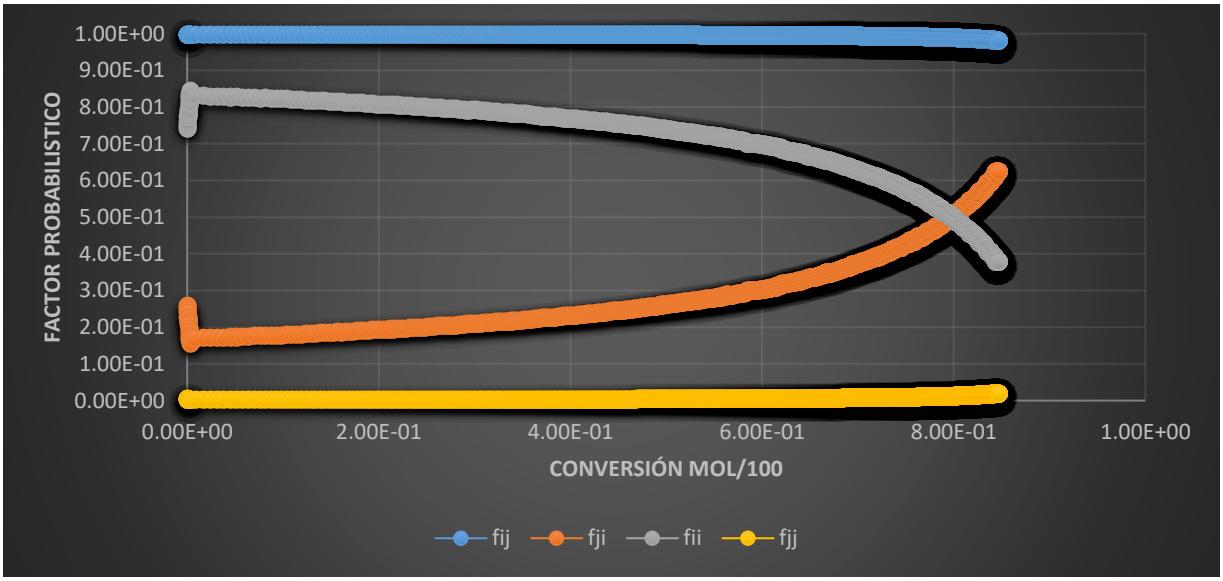
Si se compara el último punto obtenido de la gráfica 15, siendo el 82% de conversión con respecto a el ultimo punto del estireno en la grafica 17. Se observa que la concentración es casi cero, lo cual podemos decir que en este punto el monómero necesario para que se lleva acabo la polimerización se ha consumido y por ello ya no habrá cambios durante dicho proceso e incluso no se podría continuar con la reacción.



Gráfica 17 Resultados en la concentración de monómeros en simulación. Donde M_i es estireno y M_j es α-metil-estireno. N/I=1.7 y 30% mol de α-metil-estireno alimentado a 130°C de reacción

5.4.2 Tendencia de f_{ii}, f_{ji}, f_{jj} y f_{ij}

En la gráfica 18, observamos, la tendencia de f_{ij} y f_{jj} y podemos decir que se encuentran casi constantes durante la polimerización, prediciendo los valores aproximados de $f_{ij}\approx0.99$ y $f_{jj}\approx0.01$. Es decir, que sería poco probable que una cadena activa termine con tres unidades M_j consecutivas. Químicamente se explica por el impedimento estérico, ya que se crearía una tensión muy fuerte al tener tres unidades consecutivas de α-metil-estireno, provocando que los enlaces sean mas débiles y propenso a despropagar.



Gráfica 18 Resultados factores f_{ii},f_{ji},f_{jj},f_{ij} con simulación. . N/I=1.7 y 30% mol de α-metil-estireno alimentado a 130°C de reacción

Se observa en la figura 22 que a medida que se forma el nuevo enlace sigma entre los átomos de carbono 4 y 5, los átomos de carbono 3 y 4 se disponen en una configuración tetraédrica. En esta disposición, se ven fuertemente obstaculizados por su proximidad a los sustituyentes del carbono 2. Esto tiene como resultado que el enlace recién formado entre el carbono 4 y 5 presente una fuerte tensión se rompa fácilmente, de modo que la despropagación es probable.

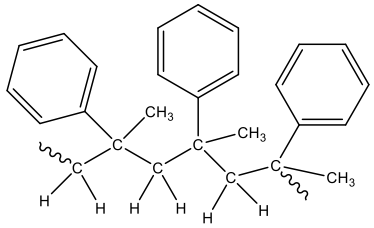
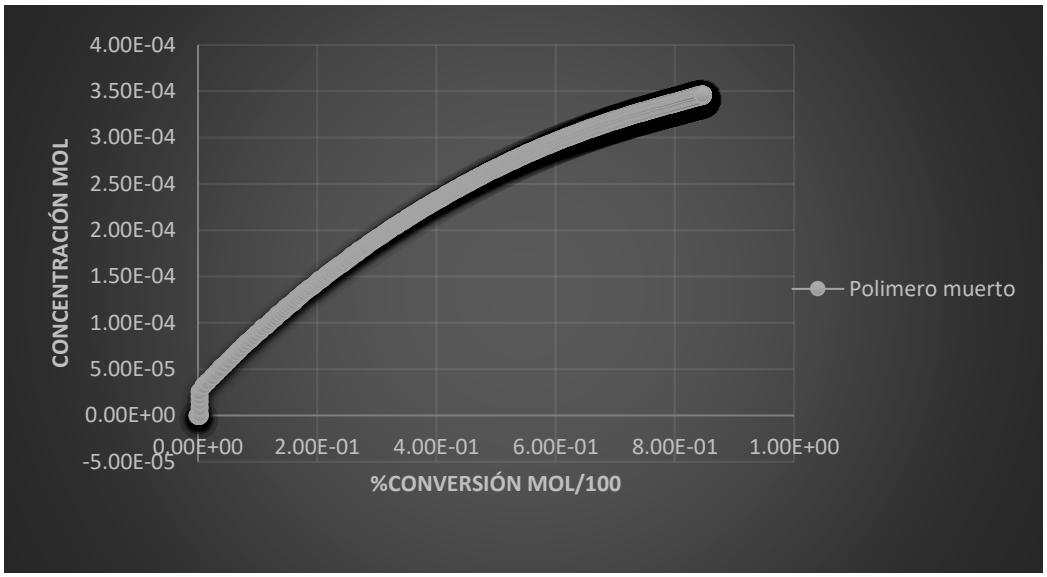


Figura 26 Polimero activo con terminación R_{jjj}

De esta manera se justifican los resultados obtenidos en la simulación, encontrando mayor probabilidad de terminar el polimero activo en R_{ijj} por su menor tensión esterica que el polimero activo en R_{jjj}

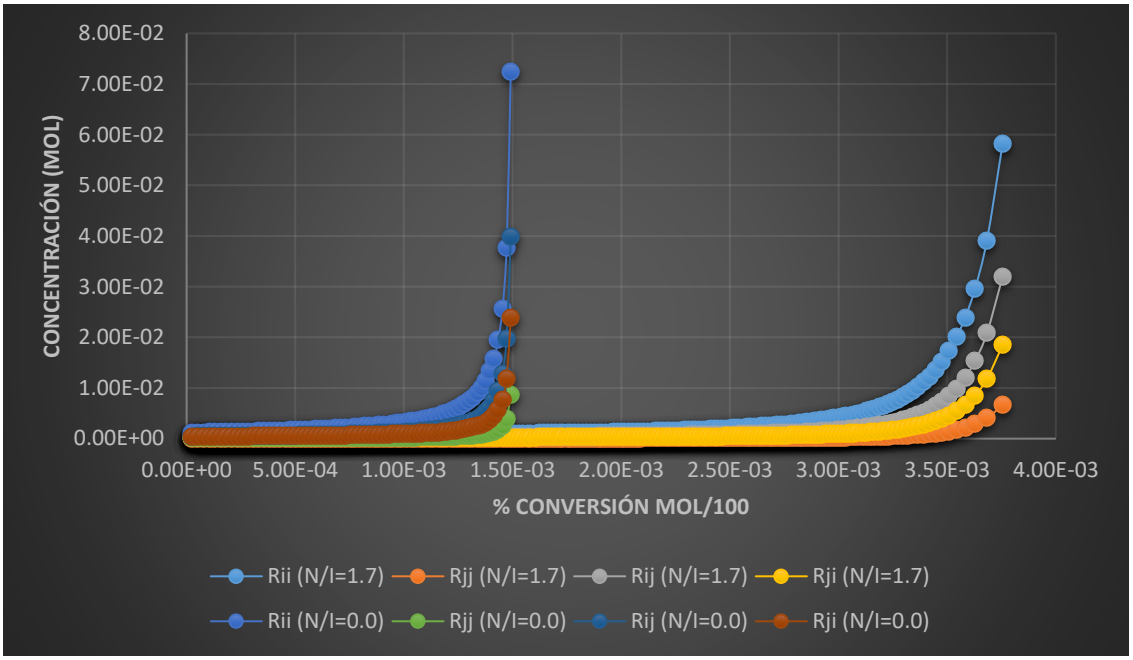
Mientras que los factores f_{ii} y f_{ji} cambian con respecto a la conversión. Disminuyendo el f_{ii} y aumentando f_{ji}. Se detallará mas adelante que estos valores dependen de la concentración de los monómeros en la alimentación. Evidentemente este aumento f_{ji} es proporcional a la concentración de R_{ji}. Aunque es más favorable la propagación de estireno a estireno debido a su mayor valor numérico de la constante de velocidad, se debe considerar el efecto de difusión por el aumento de la viscosidad que, para cadenas de mayor tamaño, podría limitar la propagación en contraste con las cadenas de menor tamaño. También, se debe considerar la terminación de los polímeros activos a conversiones más altas como se observa en la gráfica 19.



Gráfica 19 Resultados polimero muerto con simulación. N/I=1.7 y 30% mol de α-metil-estireno alimentado a 130°C de reacción

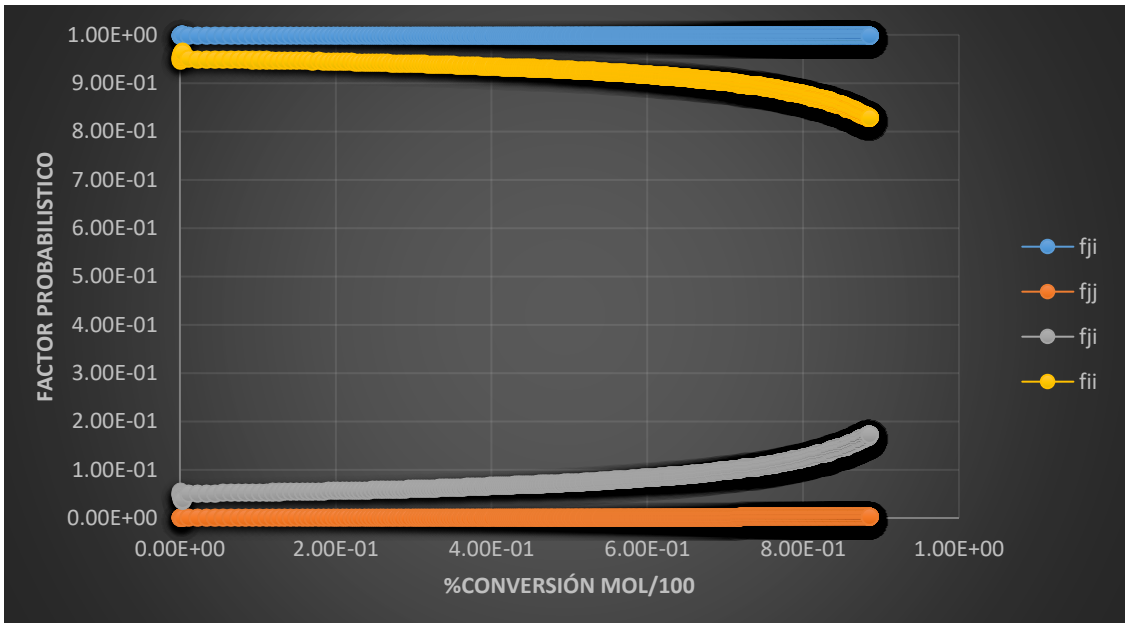
De la gráfica 20, podemos concluir que a conversiones muy bajas se ve el efecto de tiempo de inducción sobre las concentraciones. Es importante mencionar que las condiciones de una polimerización tradicional existe un cambio brusco a 0.153% de conversión, donde el aumento de concentración es muy rápido, mientras que a condiciones de polimerización controlada este cambio se desplaza a 0.320%. Además, observamos que esta última condición, el cambio es un poco más gradual. En el tiempo de inducción, los radicales formados se equilibran con los radicales persistentes del nitróxido, controlando el crecimiento de las cadenas poliméricas.

Es importante mencionar, que estos resultados se obtuvieron simulando la polimerización con las constates de reversibilidad sin utilizar la función tangente hiperbólica, y que, precisamente estos últimos puntos son críticos, debido a que el cambio es tan rápido que no se pudieron integrar las ecuaciones diferenciales, utilizando de esta manera las constantes en función de tiempo de integración con una función tangente hiperbólica para resolver el sistema.

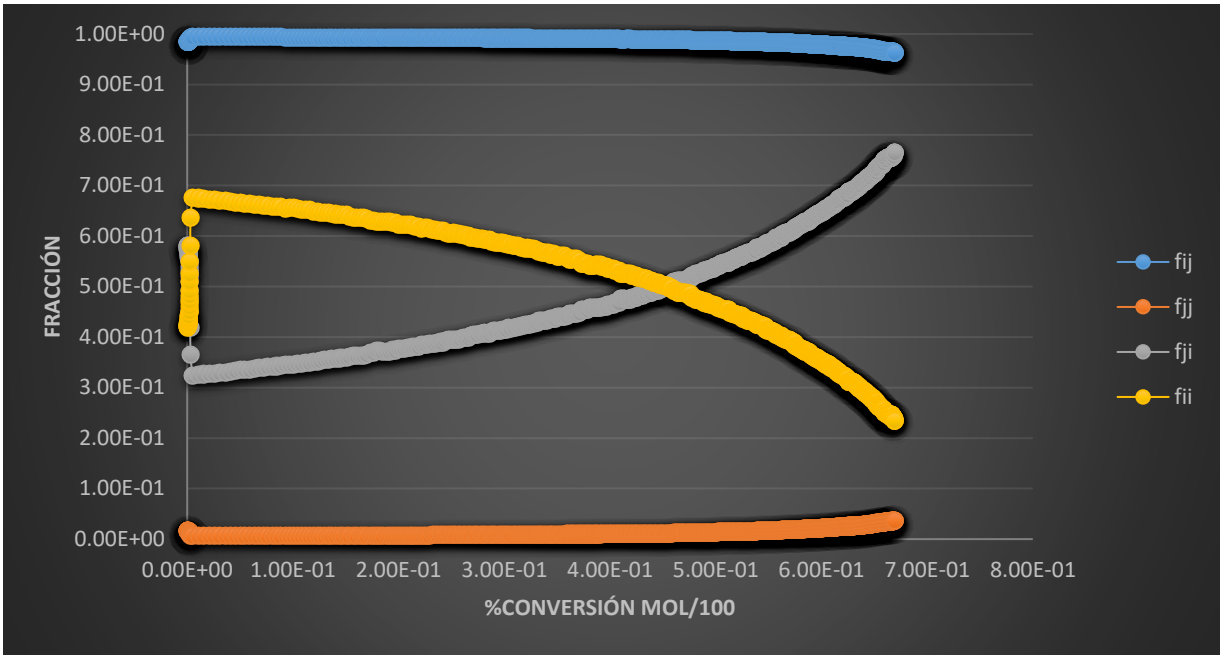


Gráfica 20 Concentraciones a conversiones bajas por simulación. N/I=1.7 y 30% mol de α-metil-estireno alimentado a 130°C

Se observa en la gráfica 21, que aunque hay un aumento en f_{ij}, este no es tan significativo, esto se debe a que hay una menor cantidad de α-metil-estireno 10% mol. El incremento de R_{ij} no es tan representativo, caso contrario cuando la alimenta es 50% mol donde si se observa un incremento mas pronunciado en la grafica 22.



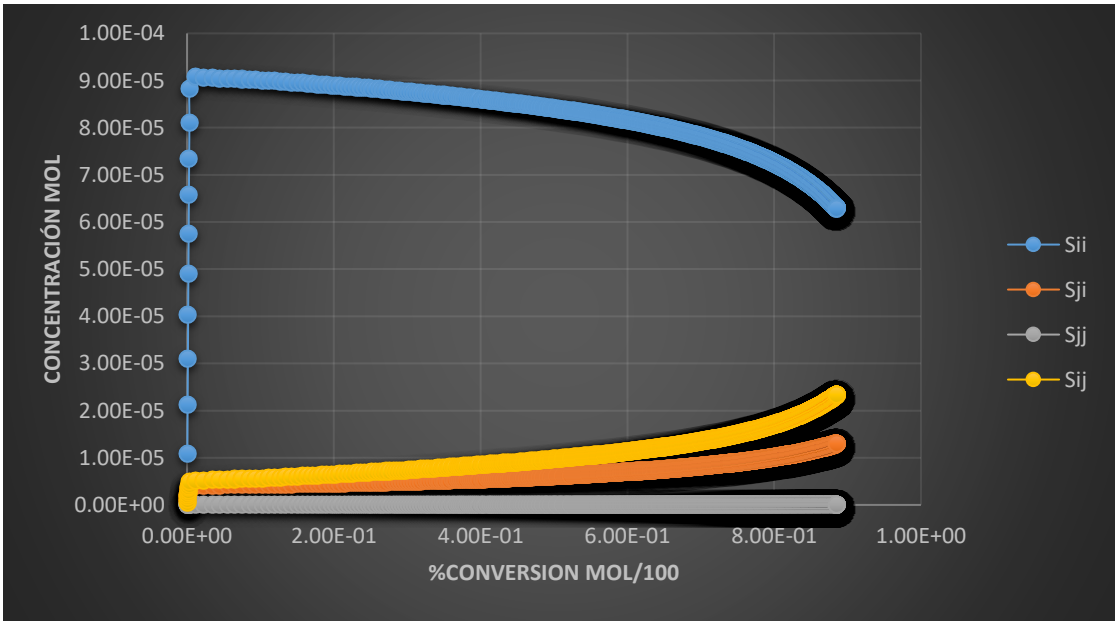
Gráfica 21 Resultados factores f_{ii},f_{ji},f_{jj},f_{ij} con simulación N/I=1.7 con 10% mol α-metil-estireno a 130°C.



Gráfica 22 Resultados factores f_{ii},f_{ji},f_{jj},f_{ij} con simulación N/I=1.7 con 50% mol α-metil-estireno a 130°C de reacción.

5.4.3 Tendencia de S_{ii}, S_{ji}, S_{jj} y S_{ij}

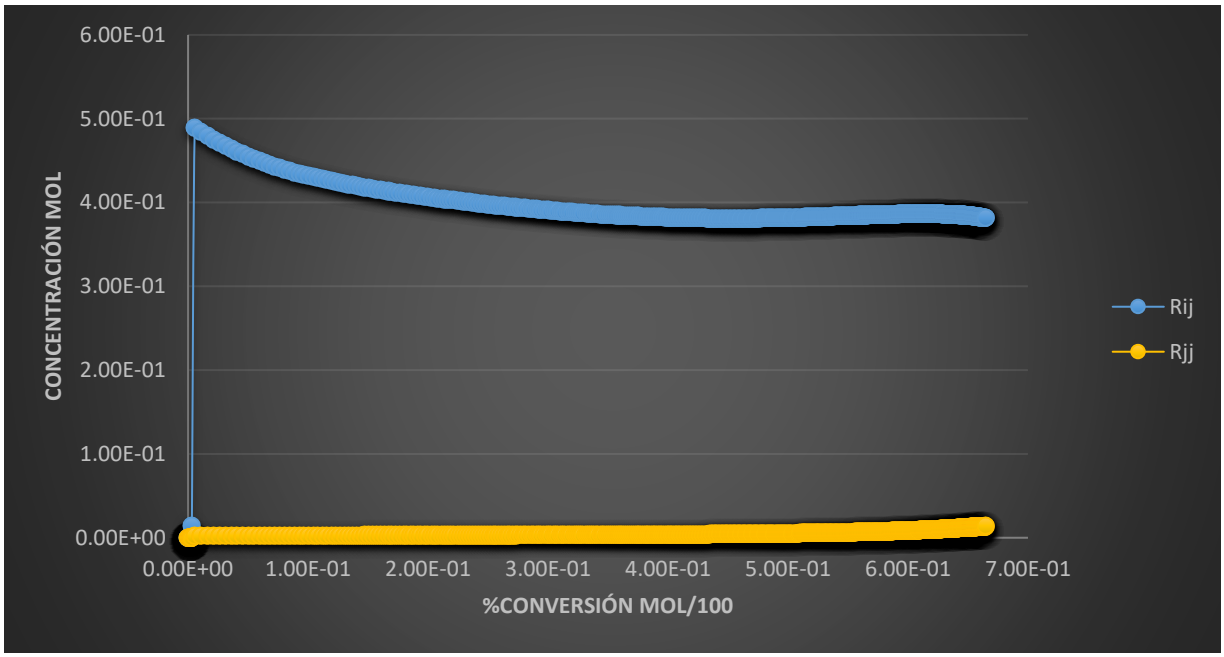
De la gráfica 23 observamos que la mayor concentración de polimero durmiente es el S_{ii}, siendo evidente considerando que el 90% de alimentación es M_i es decir estireno.



Gráfica 23 Resultados S_{ii},S_{ji},S_{jj},S_{ij} con simulación N/I=1.7 con 10% mol α-metil-estireno a 130°C.

5.4.4 Tendencia de R_{jj} y R_{ij}

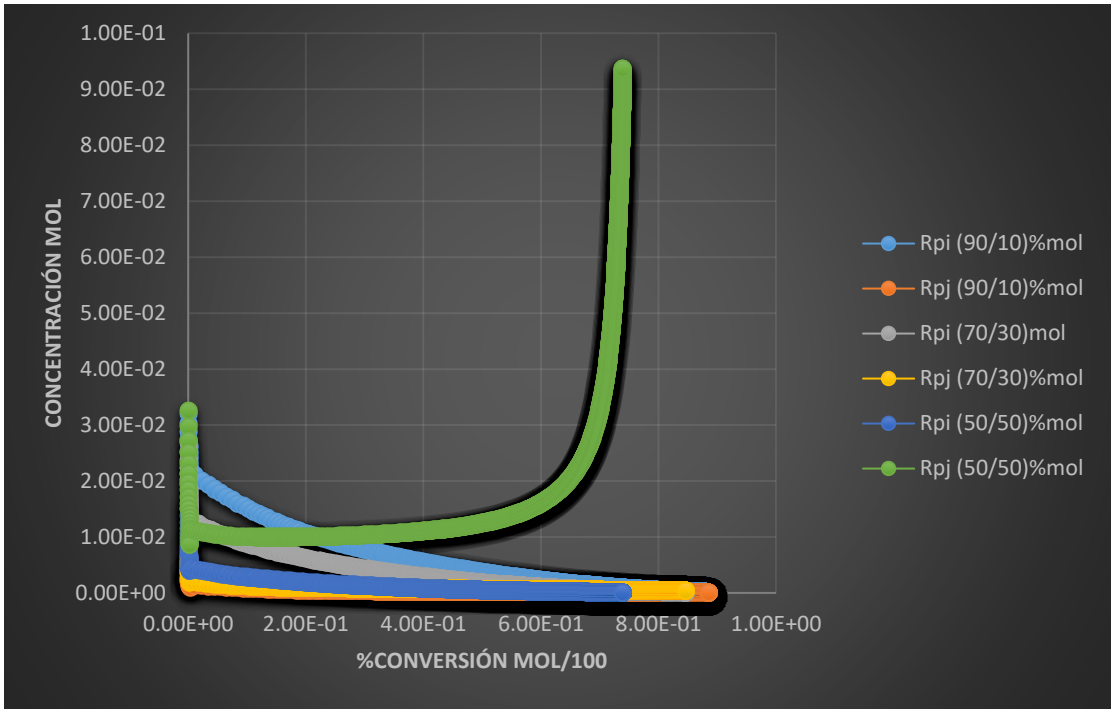
Sería de esperarse que el α-metil-estireno, se incorporará al polímero activo R_i, y por lo tanto tener una mayor concentración de R_{ij} y baja concentración de R_{jj}, como se muestra en la gráfica 24. Principalmente porque $f_{jj}\approx 0.05$ (gráfica 22), es decir que el factor probabilístico de tener una cadena polimérica con unidad última y penúltima de α-metil-estireno es de 0.05, contra el 0.95 de tener una cadena polímerica con unidad última y penúltima de α-metil-estireno y estireno respectivamente.



Gráfica 24 Resultados R_{ii}, R_{ji}, R_{jj}, R_{ij} con simulación N/I=1.7 con 50% mol α-metil-estireno a 130°C de reacción.

5.4.5 R_{pi} y R_{pj} en función a la concentración alimentada de α-metil-estireno

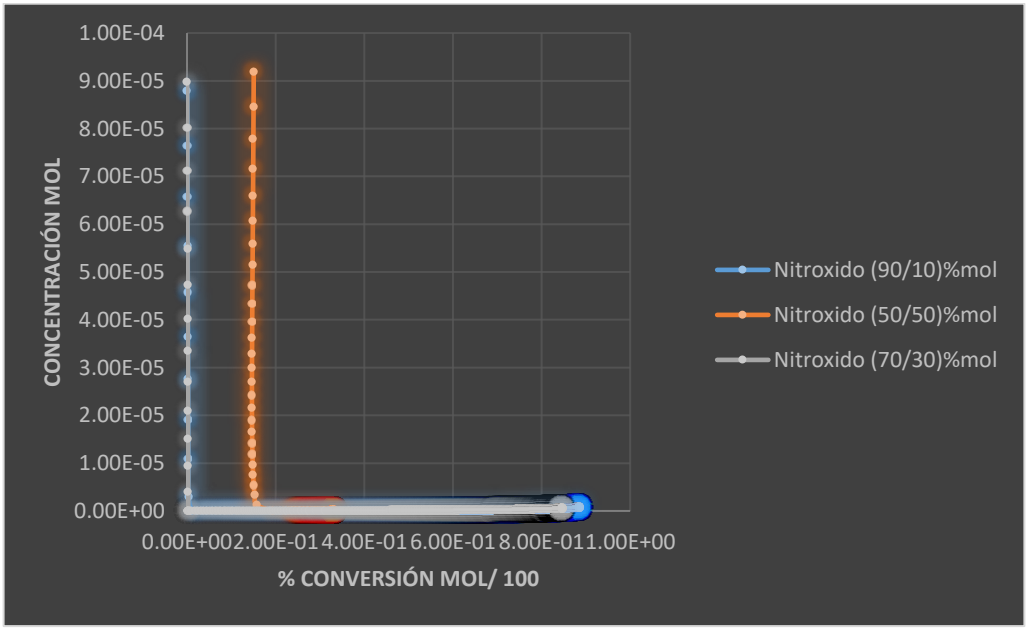
Otro comportamiento mostrado en la simulación del modelo es que mientras exista mayor cantidad de α-metil-estireno alimentado, habrá mayor cantidad de radicales primarios de tal monómero, que van aumentando gradualmente durante la polimerización, caso contrario del estireno que se consume conforme avanza la conversión (gráfica 25).
La formación de radicales primarios durante la polimerización tiene como consecuencia,la polimerización con un bajo peso molecular en número.En trabajos previos, han reportado M_n alrededor de 25 000- 30 000[14].



Gráfica 25 Resultados R_{pi}, R_{pj} con simulación, para distintas concentraciones de alimentación del α-metil-estireno a 130°C de reacción.

5.4.6 Nitróxido en función de la concentración alimentada de α-metil-estireno

Por otra parte, la gráfica 26 muestra cómo el consumo de nitróxido varía en función de los porcentajes de monómeros alimentados. Para el 50% mol de α-metil-estireno el consumo se da al 20% de conversión. Mientras que para el 10% y 30% se da a conversiones muy bajas.



Gráfica 26 Resultados de simulación de concentración de nitróxido a distintas concentraciones de alimentación del α-metil-estireno a 130°C de reacción.

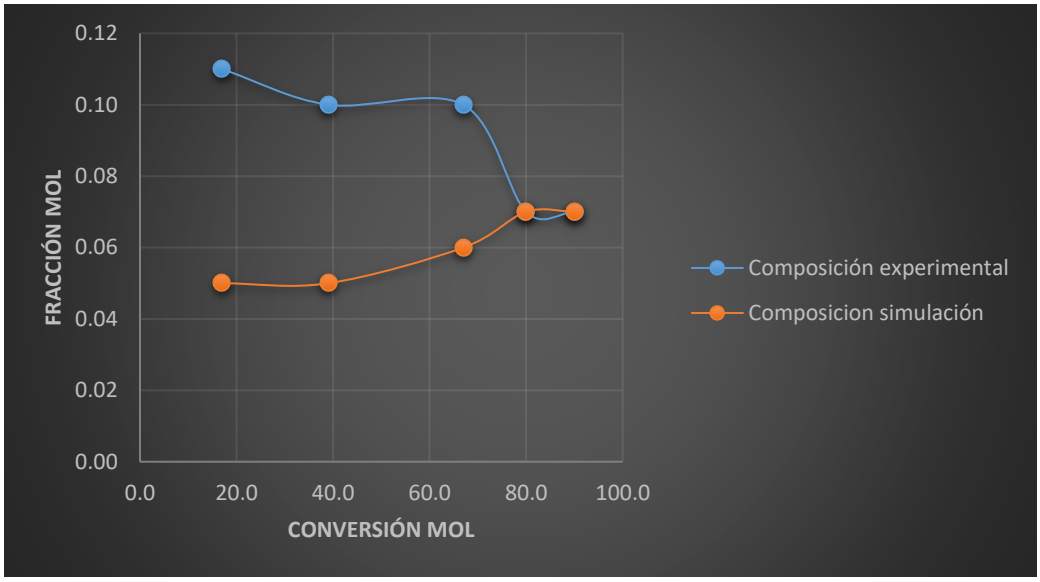
5.4.7 Comparativo fracción mol del α-metil-estireno entre experimental y simulación

Analizando las gráficas 27 y 17, se observa que la tendencia de la composición molar del α-metil-estireno en el copolímero, tiende a disminuir al aumentar la conversión. Uno de los factores causantes de este comportamiento, podría deberse a la mayor reactividad del estireno y como consecuencia, un aumento en la incorporación del estireno al copolímero. Otro factor es la despropagación del α-metil-estireno, ya que al aumentar el número de unidades monoméricas, la incorporación del α-metil-estireno al copolímero se dificultará por el impedimento estérico, debido al mayor volumen que se tendrá en una cadena polímerica.

También es importante considerar las terminaciones por desproporción, principalmente por la tranferencia de hidrogeno del monómero mas sustituido, siendo el caso del α-metil-estireno.

En el caso de la simulación se observa un comportamiento contrario al experimental, donde aumenta la composición del α-metil-estireno al aumentar la conversión. La causa de este comportamiento, se debe a la manera en que se resolvió el modelo, es decir que al aumentar las constantes cinética k_{revij} y k_{revjj} hasta los valores que se tomaron de referencia[15], influyeron en los resultados. Se esperaría que al aumentar las constantes cinéticas de reversibilidad, la incoporación de α-metil-estireno en el copolímero estaría disminuyendo, sin embargo, al analizar el balance en el sistema, se observa que términos que involucran las constantes de reversibilidad afectan en aumentar o disminuir las concetraciones de las especies química que esta en función a estos términos, principalmente en $M_{j,}$ R_{jj} y $R_{ij.}$ Es importante aclarar que esto no tiene un significado físico, es meramente matemático.

Con esto se explicá las diferencias de los resultados experimentales y simulados, Es importante considerar que conversiones mayores a 80%, los valores experimentales y simulados se empatan. De esta manera se considera que el modelo predice aceptblemente, las composición del copolímero a máximas conversiones.



Gráfica 27 Comparativo fracción mol de α-metil-estireno en el copolímero Experimental y Simulación. N/I=1.7 y 10% mol de α-metil-estireno alimentado a 130°C.

6 CONCLUSIÓN

En el presente trabajo se encontró que la composición en el copolímero no cambió mucho comparando la polimerización tradicional y controlada. Esto se reflejo al caracterizar las muestras de copolímero por RMN y por la aplicación del modelo planteado.

Con el modelo se concluye que los f_{jj} y f_{ij} son independientes a la cantidad de monómero alimentado, y los valores obtenidos sólo dependen de la naturaleza química que se produce por la tensión estérica del α-metil-estireno. Mientras que, f_{ii} y f_{ji} son valores que sí resultan afectados por las relaciones molares de los monómeros a alimentar y que estos sí pueden tener cambios durante la conversión.

Con respecto a la velocidad de reacción, ésta si se vió afectada, haciéndose más lenta con la adición de nitróxido, al igual que al incrementar la cantidad de monómero de α-metil-estireno en la alimentación. Estos dos factores se deben a la reversibilidad, la cual frena el avance de polimerización. También se concluye que el estireno es el reactivo limitante.

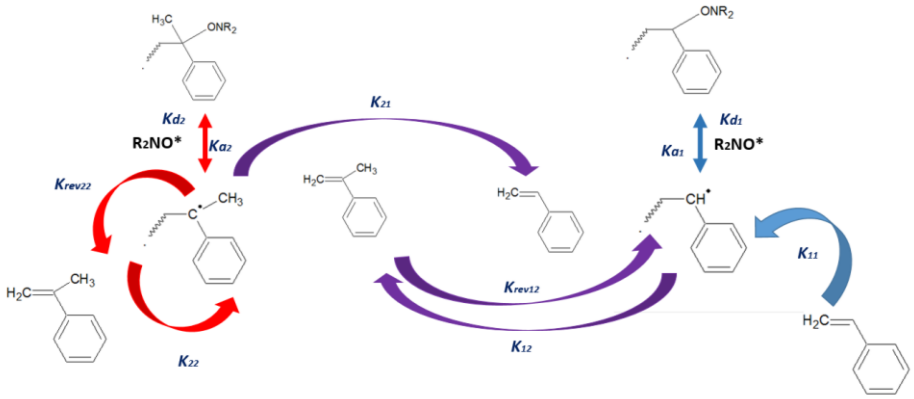
El efecto del nitróxido sobre el peso molecular se ve reflejado en la polidispersidad, siendo menor para un copolímero que se realizó con nitróxido contra uno que no tenía.

Se ve claramente que el efecto despropagantes es mayor que el control de peso molecular por parte del nitróxido, porque aunque si hay disminución de polidispersidad, existe incremento de la polidispersidad con respecto a la conversión y en una polimerización controlada, se esperaría que ocurriera lo contrario.

El sistema de ecuaciones es rígido y en consecuencia, la solución del modelo se complica. La manera en que se resolvió, pierde detalle en las etapas iniciales, ya que al aumentar las contantes de reversibilidad, el efecto despropagante es bajo a conversiones bajas.

Para algunas constantes de velocidad, como la de terminación por desproporción, tranferencia, activación y desactivación por el nitróxido, se consideró el mismo valor para el α-metil-estireno y el estireno, debido a que no se cuenta con información de estas constante para el α-metil-estireno.

Básicamente se puede observar cómo se aplica el principio de Le Châtelier, al variar el efecto del porcentaje de alimentación de los monómeros, la cantidad de nitróxido dosificada y la temperatura de reacción, se perturba alguno de los dos equilibrios del sistema estudiado o los dos equilibrios (Esquema 24). Ya que todo sistema siempre tratará de llegar a un equilibrio



Esquema 24. Polimerización controlada por nitróxidos de estireno- α-metil-estireno.

7 BIBLIOGRAFÍA

1. Odian, G. *Principle of Polymerization*. *Principles of Polymerization* vol. 58 (2004).
2. Infante Martínez, J. R. Predicción de la distribución de pesos moleculares en la polimerización por crecimiento de cadena. (2014).
3. Sald, E. 6.1.2 Commercial Copolymer Examples. 105–125 (2013).
4. Moad, G. & David H, S. The Chemistry of Radical Polymerization. *Chem. Radic. Polym.* **(Second Ed**, 333–412 (2005).
5. Davis, T. P. *Handbook of radical polymerization*. *Choice Reviews Online* vol. 40 (2013).
6. Scott, A. J. & Penlidis, A. Copolymerization. *Copolym. Ref. Modul. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng.* 2–15 (2017).
7. Gaspard, P. Kinetics and Thermodynamics of Sequence Regulation. *Seq. Polym.* 27–48 (2017) doi:10.1002/9783527806096.ch2.
8. Matyjaszewski, K. Factors affecting rates of comonomer consumption in copolymerization processes with intermittent activation. *Macromolecules* **35**, 6773–6781 (2002).
9. O'driscoll, K. F. & Gasparro, F. P. Copolymerization with Depropagation. *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **1**, 643–652 (1967).
10. Szymanski, R., Sosnowski, S. & Cypryk, M. Evolution of Chain Microstructure and Kinetics of Reaching Equilibrium in Living Reversible Copolymerization. *Macromol. Theory Simulations* **25**, 196–214 (2016).
11. Lowry, G. G. The effect of depropagation on copolymer composition. I. General theory for one depropagating monomer. *J. Polym. Sci.* **42**, 463–477 (2003).
12. Krüger, H., Bauer, J. & Rübner, J. Ein Modell zur Beschreibung reversibler Copolymerisationen. *Die Makromol. Chemie* **188**, 2163–2175 (2003).
13. Li, D., Leiza, J. R. & Hutchinson, R. A. High temperature free radical copolymerization with depropagation and penultimate kinetic effects. *Macromol. Theory Simulations* **14**, 554–559 (2005).
14. Liu, Q., Liu, L. Y., Ma, Y. H., Zhao, C. W. & Yang, W. T. Copolymerization of α-methylstyrene and styrene. *Chinese J. Polym. Sci. (English Ed.* **32**, 986–995 (2014).
15. Fischer, J. P. Kinetik der radikalischen copolymerisation α-substituierter styrole mit styrol. 2. Teil. Copolymerisation von styrol mit 1.1-diphenyläthylen. *Die Makromol. Chemie* **155**, 227–238 (1972).
16. Núñez, C. Estudio del efecto de un iniciador trifuncional en la copolimerización estireno-alfametilestireno. *Univ. Iberoam.* 119 (2006).
17. Zheng, X. & Zhang, L. *Advance in controlled living radical*

polymerization. *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng* vol. 22 (2006).
18. Klumperman, B., Chambard, G. & Brinkhuis, R. H. G. Peculiarities in atom transfer radical copolymerization. *ACS Symp. Ser.* **854**, 180–192 (2003).
19. Feldermann, A. *et al.* Reversible addition fragmentation chain transfer copolymerization: Influence of the RAFT process on the copolymer composition. *Polymer (Guildf).* **45**, 3997–4007 (2004).
20. Zapata-González, I., Hutchinson, R. A., Matyjaszewski, K., Saldívar-Guerra, E. & Ortiz-Cisneros, J. Copolymer composition deviations from mayo-lewis conventional free radical behavior in nitroxide mediated copolymerization. *Macromol. Theory Simulations* **23**, 245–265 (2014).
21. Hui, A. W. & Hamielec, A. E. Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. An experimental study. *J. Appl. Polym. Sci.* **16**, 749–769 (1972).
22. García-Leal, E., Ordaz-Quintero, M. A., Saldívar-Guerra, E., Albores-Velasco, M. E. & Vivaldo-Lima, E. Nitroxide-Mediated controlled radical styrene polymerization via a mass-suspension process. *Macromol. React. Eng.* **7**, 699–712 (2013).
23. Angewandte, D. & Chernie, M. hohern Druck. **8**, 61–72 (1969).
24. Wittmer, P. Kinetics of copolymerization. *Die Makromol. Chemie* **3**, 129–156 (1979).