



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Esta Tesis ha sido presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de Doctor en Tecnología Química.

**SÍNTESIS DE POLIACRILATOS DE MASA MOLAR  
CONTROLADA POR PROCESOS EN SOLUCIÓN ACUOSA  
Y EN EMULSIÓN, PARA APLICACIONES COMO  
AGENTES DEFLOCULANTES Y DISPERSANTES.**

Por

Gerardo Cáceres Montenegro

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), dependiente de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Director de Tesis: Dr. Luis M. Gugliotta  
Codirector de Tesis: Dr. Jorge R. Vega  
Miembros del Jurado: Dra. Cecilia Álvarez Igarzábal  
Dr. Carlos Boschetti  
Dr. Oscar Iribarren

A mi familia

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar nuevamente un profundo agradecimiento a todas las personas que hicieron posible la realización de esta Tesis. Muy especialmente quiero agradecer:

A mi director y codirector, Luis Gugliotta y Jorge Vega, por su dedicación, dirección y paciencia a lo largo del tiempo y la distancia... por segunda vez.

A Carolina Gutierrez y Roque Minari, por su colaboración en muchos de los trabajos de esta Tesis.

A la SENACYT (Panamá) por el apoyo económico.

Al INTEC y a la Universidad Nacional del Litoral por permitirme la realización de este trabajo en sus instalaciones.

A todos los miembros del Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización del INTEC, en especial a Mariana Yossen, Marcelo Brandolini y José Luis Castañeda.

A mi madre Jacinta y a mi hermana Sandra, por todo el apoyo.

A Vilma Andrea y a Gerardo Nahuel, por estar siempre conmigo y a quienes les dedico principalmente este esfuerzo compartido.

## RESUMEN

Resulta difícil producir poli(ácido acrílico) de baja y muy baja masa molar en solución acuosa (entre 20 y 30% en masa) en un reactor tipo “batch” y vía radicales libres. Esto se debe a la elevada reactividad del monómero y a la alta exotermicidad de la polimerización, las cuales pueden desencadenar situaciones peligrosas durante la síntesis. Utilizando la estrategia de polimerización “semibatch”, con persulfato de potasio como iniciador y en ausencia de agentes de transferencia de cadena (CTA), se logró anteriormente obtener PAA de relativa baja masa molar ( $M_n < 65000 \text{ g.mol}^{-1}$  a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $M_n < 49000 \text{ g.mol}^{-1}$  a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y con polidispersidades aproximadamente de 2 (Cáceres, 2011).

Los monómeros carboxílicos se utilizan a menudo como monómeros funcionales en las recetas de polimerización en medio disperso para producir látex carboxilados o polímeros carboxilados. Los monómeros carboxílicos como el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el ácido itacónico son muy solubles en agua y no se pueden utilizar en procesos de polimerización en emulsión, a menos que se los utilice junto con un monómero (o mezcla de monómeros) con una baja solubilidad en agua. Por ello, es difícil obtener látex estables de copolímeros en emulsión que contengan más de un 10% de los monómeros carboxílicos antedichos. Esta última dificultad se incrementa exponencialmente al intentar obtener látex acrílicos que tengan más de un 20% de monómeros carboxílicos.

En esta Tesis se investiga la polimerización “semibatch” en solución acuosa del ácido acrílico en condiciones cercanas a la inanición del monómero (a muy baja concentración del mismo durante toda la reacción), con iniciación térmica y el agregado de agentes de transferencia de cadena o con iniciación redox, con el propósito de controlar las masas molares y la polidispersidad del homopolímero producido. Se propone también un modelo matemático simple de la polimerización, capaz de simular adecuadamente los diferentes experimentos realizados. También se investigan los procesos (y su control) que permiten la incorporación de monómeros carboxílicos en las recetas de polimerización en emulsión, con el fin de obtener látex estables y con un alto contenido de grupos carboxilos en la estructura de los terpolímeros sintetizados a partir de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y acrilato de n-butilo.

En el Capítulo 1, se realiza una revisión del mecanismo básico y cinética de la polimerización por radicales libres en solución y en emulsión. También se desarrollan los aspectos cinéticos y modelos básicos tanto de la copolimerización, como de la terpolimerización.

En el Capítulo 2 se considera la caracterización molecular de polímeros por cromatografía líquida de exclusión por tamaños y por espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR), y se describen los antecedentes de la caracterización cromatográfica de polielectrolitos en fase acuosa. También se evalúa la incertidumbre de la técnica cromatográfica por medio de un modelo estadístico, y su exactitud. La metodología propuesta permite corregir adecuadamente las desviaciones producidas en las masas molares.

En el Capítulo 3, se presenta una compilación de los principales estudios previamente realizados sobre cinética y mecanismos de reacción de la polimerización del ácido acrílico en solución acuosa. Además, se presentan los resultados del trabajo experimental de la polimerización “semibatch” en solución a 70 °C del ácido acrílico, bajo las siguientes condiciones: a) utilizando 2-mercapoetanol (a distintas concentraciones) como CTA, y dosificándolo a lo largo de la reacción; b) utilizando ácido mercaptoacético como CTA, bajo las mismas condiciones usadas en a); y c) utilizando alcohol isopropílico como CTA. Las estrategias “semibatch” utilizadas permitieron controlar adecuadamente la masa molar del poli(ácido acrílico), operando en condiciones isotérmicas seguras.

En el Capítulo 4, se lleva a cabo una revisión de los principales estudios sobre la iniciación redox y los mecanismos implicados en la misma. También, se muestran los resultados del trabajo experimental sobre la polimerización “semibatch” en solución a 45 °C del ácido acrílico, utilizando las siguientes cuplas redox para la iniciación: a) persulfato de potasio/metabisulfito de sodio (a distintas concentraciones); y b) persulfato de potasio/hipofosfito de sodio (a distintas concentraciones). Las estrategias “semibatch” utilizadas permitieron controlar adecuadamente la estructura molecular del poli(ácido acrílico), obteniéndose masas molares bajas.

En el Capítulo 5, se plantea el esquema cinético y se desarrolla un modelo matemático simple para predecir las principales variables de reacción en las polimerizaciones realizadas en los Capítulos 3 y 4. Se postulan hipótesis basadas en los

resultados experimentales obtenidos y en los análisis de NMR de los polímeros sintetizados, y se muestran los resultados de simulación de las reacciones realizadas. Las predicciones del modelo se ajustan de manera aceptable a la conversión, a las masas molares del poli(ácido acrílico) y a la evolución del pH. Además, se estima el grado de ramificación del polímero que involucra tanto a las ramas cortas, como a sus ramas largas.

En el Capítulo 6, se desarrollan los antecedentes de la síntesis de polímeros acrílicos en emulsión con alto contenido de ácidos carboxílicos. Además, se presentan los métodos de caracterización utilizados para el análisis de los látex obtenidos. También se muestran los resultados de las polimerizaciones “batch” y “semibatch” realizadas a 70 °C. Finalmente, los látex que muestran propiedades potencialmente interesantes, se los analiza en su comportamiento como agentes defloculantes.

En el Capítulo 7, se presentan las principales conclusiones de la Tesis y algunas recomendaciones para posibles investigaciones futuras. En definitiva, se ha logrado desarrollar estrategias de polimerización “semibatch” robustas y efectivas que permiten producir poli(ácido acrílico) a altas conversiones, con masas molares intermedias ( $M_n \approx 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , con iniciadores disociativos y CTA a 70 °C) y bajas ( $M_n \approx 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , con cuplas de iniciación redox a 45 °C) y distribuciones de masas molares relativamente angostas ( $M_w/M_n \leq 3$ ) en todos los casos. Respecto de las polimerizaciones en emulsión, se lograron sintetizar látex estables con contenido de ácido metacrílico entre 50-70% en la formulación, con  $M_n$  entre  $10^4$  y  $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y polidispersidades mayores de 4. Estas estrategias pueden ser de interés para aplicaciones industriales que involucren grandes volúmenes de reacción.

## ÍNDICE GENERAL

	Página
RESUMEN .....	iv
ÍNDICE GENERAL .....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xii
ÍNDICE DE TABLAS .....	xix
ABREVIATURAS .....	xxi
PRÓLOGO .....	1
<u>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL</u> .....	3
1.1 Introducción.....	3
1.2 Mecanismo y cinética de la polimerización por radicales libres .....	5
1.3 Componentes y descripción del sistema de polimerización en emulsión típico.....	10
1.3.1 Intervalos de la polimerización en emulsión .....	14
1.3.2 Principales aspectos cuantitativos de la polimerización en emulsión.....	18
1.3.2.1 Grado de polimerización.....	22
1.3.2.2 Número de partículas de polímero.....	23
1.4 Polimerización multicomponente .....	25
1.4.1 Aspectos cinéticos básicos de la copolimerización .....	25
1.4.2 Aspectos cinéticos y ecuaciones básicas para una terpolimerización.....	31
 <u>CAPÍTULO 2: CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DEL POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE EXCLUSIÓN POR TAMAÑO Y POR ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR</u> .....	 35
2.1 Introducción.....	35
2.2 Caracterización de masas molares por cromatografía líquida de exclusión por tamaños .....	37

2.2.1	Caracterización de masas molares del poli(ácido acrílico) por SEC como iniciador .....	39
2.2.1.1	Corrección del ensanchamiento y desplazamiento de los cromatogramas .....	46
2.2.2	Evaluación de la incertidumbre asociada a la caracterización de las MMs de PAA por SEC/DR .....	47
2.2.2.1	Evaluación de la incertidumbre asociada a la curva de calibración con patrones de PAA.....	48
2.2.2.2	Incertidumbre total de la caracterización de los PAA .....	50
2.3	Fundamentos físicos la espectroscopía de resonancia magnética nuclear .....	51
2.3.1	Espectros $^1\text{H}$ NMR en agua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) o en mezclas $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ .....	59
2.3.2	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ .....	62
2.3.3	Caracterización molecular por $^1\text{H}$ NMR y $^{13}\text{C}$ NMR de los PAA sintetizados.....	64
2.3.3.1	Caracterización por $^1\text{H}$ NMR.....	64
2.3.3.2	Caracterización por $^{13}\text{C}$ NMR .....	69
2.4	Conclusiones .....	73
<b>CAPÍTULO 3: SÍNTESIS DE POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) UTILIZANDO INICIADORES DISOCIATIVOS Y AGENTES DE TRANSFERENCIA DE CADENA.....</b>		<b>74</b>
3.1	Introducción.....	74
3.1.1	Polimerización por radicales libres ideal .....	75
3.1.2	Otras reacciones importantes de la FRP.....	76
3.1.2.1	Reacciones de transferencia a moléculas pequeñas.....	77
3.1.2.2	Transferencia intermolecular al polímero.....	80
3.1.2.3	Transferencia intramolecular o “backbiting” .....	81
3.1.2.4	Escisión $\beta$ .....	84
3.1.2.5	Retardo e inhibición.....	84
3.1.3	Efectos del pH y del grado de ionización en la cinética de polimerización en solución.....	85

3.1.4 Antecedentes de trabajos experimentales similares al de esta Tesis .....	87
3.2 Trabajo experimental.....	89
3.2.1 Polimerización “semibatch” en solución de AA con $K_2S_2O_8$ y CTA .....	89
3.2.1.1 Reacciones con 2-mercaptoetanol (ME).....	93
3.2.1.2 Reacciones con ácido mercaptoacético (MA) .....	98
3.2.1.3 Reacciones con isopropanol (IPA) .....	101
3.2.2 Conclusiones.....	107

#### CAPÍTULO 4: SÍNTESIS DE POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) UTILIZANDO INICIADORES REDOX .....

4.1 Introducción.....	111
4.1.1 Iniciación redox .....	111
4.1.2 Los persulfatos como iniciadores de la polimerización redox del ácido acrílico (AA).....	114
4.2 Trabajo experimental.....	119
4.2.1 Polimerización “semibatch” en solución de AA.....	119
4.2.1.1 Reacciones con la cupla redox KPS/NaMBS .....	120
4.2.1.2 Reacciones con la cupla redox KPS/NaHP .....	127
4.2.2 Conclusiones.....	132

#### CAPÍTULO 5: MODELADO MATEMÁTICO DE LA POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN DEL ÁCIDO ACRÍLICO CON INICIADORES DISOCIATIVOS O REDOX Y AGENTES DE TRANSFERENCIA DE CADENA.....

5.1 Introducción.....	134
5.2 Esquema cinético de la homopolimerización del ácido acrílico con KPS como iniciador, en presencia de CTA, o con las cuplas redox KPS/NaMBS y KPS/NaHP como sistemas de iniciación.....	136
5.3 Hipótesis y ecuaciones del modelo matemático .....	139
5.4 Ajuste de parámetros y resultados de simulación.....	144

5.4.1 Polimerización de AA utilizando iniciadores disociativos y agentes de transferencia de cadena (ME, MA, IPA).....	144
5.4.1.1 Polimerización “semibatch” en presencia de ME .....	144
5.4.1.2 Polimerización “semibatch” en presencia de MA.....	148
5.4.1.3 Polimerización “semibatch” en presencia de IPA.....	151
5.4.2 Polimerización de AA utilizando Iniciadores Redox (KPS/NaMBS y KPS/NaHP) .....	153
5.4.2.1 Polimerización “semibatch” utilizando la cupla KPS/NaMBS.....	155
5.4.2.2 Polimerización “semibatch” utilizando la cupla KPS/NaHP .....	157
5.5 Conclusiones.....	160
<b><u>CAPÍTULO 6: SÍNTESIS DE CO/TERPOLÍMEROS ACRÍLICOS EN EMULSIÓN CON ALTO CONTENIDO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.....</u></b>	<b>161</b>
6.1 Introducción.....	161
6.2 Antecedentes en la síntesis de polímeros acrílicos en emulsión con alto contenido de ácidos carboxílicos .....	161
6.3 Caracterización de los Látex Sintetizados .....	165
6.4 Reacciones de Polimerización .....	167
6.4.1 Experimentos de Polimerización “Batch” .....	167
6.4.2 Experimentos de Polimerización “Semibatch” .....	175
6.4.3 Composición de los terpolímeros obtenidos .....	182
6.5 Evaluación de los polímeros obtenidos como agentes defloculantes... ..	188
6.6 Conclusiones.....	191
<b><u>CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS ...</u></b>	<b>194</b>
7.1 Principales resultados .....	194
7.1.1 Síntesis de poli(ácido acrílico) en solución acuosa utilizando iniciadores disociativos y CTAs.....	194
7.1.2 Síntesis de poli(ácido acrílico) en solución acuosa utilizando iniciadores redox ...	196
7.1.3 Modelado matemático de la polimerización en solución del poli(ácido acrílico) ..	197
7.1.4 Caracterización de poli(ácido acrílico) en solución acuosa .....	197

---

7.1.5 Síntesis y caracterización de co/terpolímeros acrílicos en emulsión con alto contenido de ácidos carboxílicos .....	198
7.2 Sugerencias para trabajos futuros .....	199
NOMENCLATURA.....	202
REFERENCIAS .....	207

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1.1 Intervalo 1, según el mecanismo de Harkins, de la polimerización en emulsión (nucleación micelar). .....	14
1.2 Intervalo 2, según el mecanismo de Harkins, de la polimerización en emulsión (crecimiento de partículas). .....	16
1.3 Intervalo 3, según el mecanismo de Harkins, de la polimerización en emulsión (agotamiento). .....	17
1.4 Posibles secuencias de propagación en la copolimerización de dos monómeros vía radicales libres .....	26
2.1 Curvas “base” de calibración lineal directa de patrones de PAA y de pululanos. Donde $\log M_{p,Pul}(V_e)$ y $\log M_{p,PAA}(V_e)$ representan los logaritmos de las masas molares de los picos de los estándares de pululanos y PAA respectivamente; $V_e$ representan los volúmenes de retención de los estándares; y los $R^2$ representan los valores de los coeficientes de determinación. ....	44
2.2 Variabilidad en: a) las pendientes (b) y b) de las ordenadas al origen (a) de las curvas de calibración de pululanos. ....	46
2.3 En A se aprecia la orientación al azar en ausencia de una fuerza inductiva externa. En B se alinean a favor (espín $\alpha$ ) o en contra (espín $\beta$ ) del campo magnético que actúa sobre ellos, representado por la magnitud $H_0$ (flecha gruesa). ..	52
2.4 Aumento de la diferencia energética entre los estados de espín con el incremento de $H_0$ .....	53
2.5 Esquema básico de un espectrómetro de NMR. ....	54
2.6 Espectro $^1H$ NMR de una solución acuosa de PAA al 20% en masa. La señal del agua tiene aproximadamente 50 veces la altura de las principales señales del PAA. ....	60
2.7 Esquema básico del método PRESAT para la supresión del agua. ....	61
2.8 Esquema básico del método WATERGATE para supresión del agua. ....	62

- 
- 2.9 Espectro  $^1\text{H}$  NMR de PAA obtenido después de aplicarle el método de presaturación. Las señales del PAA son fácilmente identificables. Se observa la señal residual del agua a 4.7 ppm. .... 63
- 2.10 Espectro  $^1\text{H}$  NMR de un PAA sintetizado con KPS como iniciador, a 70 °C. En el extremo derecho se observan las señales de los protones de los metilenos y los metinos de la cadena principal. Los picos (a) y (b) corresponden respectivamente al ácido 3-hidroxiopropanoico y a los metilenos terminales de la cadena principal. .... 65
- 2.11 Espectro  $^1\text{H}$  NMR de un PAA sintetizado con KPS como iniciador y ME como CTA, a 70 °C. El pico (c) corresponde al ME y los picos (d) corresponden a los protones de los átomos de carbono terminales asociados al  $-\text{S}-$ . .... 66
- 2.12 Espectro  $^1\text{H}$  NMR de un PAA, sintetizado con KPS como iniciador y MA como CTA, a 70 °C. El pico (e) corresponde al MA y el pico (f) corresponde a los protones de los átomos de carbono terminales de PAA adyacentes al  $-\text{S}-$ . .... 66
- 2.13 Espectro  $^1\text{H}$  NMR de un PAA sintetizado con KPS como iniciador e IPA como CTA, a 70 °C. Los picos (g) corresponden a los protones de los dos metilos del IPA que son terminales de las cadenas de PAA. .... 67
- 2.14 Espectro  $^1\text{H}$  NMR de un PAA sintetizado utilizando como sistema iniciador la cupla redox KPS/NAHP a 45 °C. Los picos detectados no difieren de los encontrados en el PAA, cuando se utilizó KPS como iniciador. .... 68
- 2.15 Espectro  $^{13}\text{C}$  NMR de un PAA sintetizado con KPS como iniciador, a 70 °C. En el extremo derecho se observan los picos de los carbonos metilénicos y los carbonos metínicos de la cadena principal. El pico Cq corresponde a los carbonos cuaternarios de la cadena principal. Los picos (h) e (i) corresponden respectivamente al ácido 3-hidroxiopropanoico y a los metilenos terminales de la cadena principal. A la izquierda del espectro se encuentra el pico característico de los grupos carbonilos del PAA ..... 70
- 2.16 Espectro  $^{13}\text{C}$  NMR de un PAA sintetizado con KPS como iniciador y ME como CTA, a 70 °C. Se observan los tres picos característicos del ácido acrílico (AA) residual. El pico (j) corresponde al carbono metilénico terminal de PAA unido al azufre proveniente del ME ( $-\text{CH}_2-\text{S}-$ ). El pico (k) corresponde a los carbonos

de la hidroquinona.....	71
3.1 Reacciones de transferencia intramolecular de hidrógeno de un radical propagante secundario (SPR) en la polimerización de acrilatos (la flecha de trazos indica el movimiento de la función radical, el cual es en sentido opuesto al hidrógeno transferido): 1. “backbiting” 1:3, 2. “backbiting” 1:5, 3. “backbiting” 1:7, 4. “backbiting” 1:9 (Liu et al., 2014).....	82
3.2 Mecanismo simplificado de la escisión $\beta$ .....	84
3.3 Esquema general del sistema de polimerización “semibatch” empleado. (Se utiliza 1 bomba cuando sólo se dosifica el AA, 2 bombas cuando se dosifican tanto el AA como el CTA y 3 bombas cuando se alimenta también el iniciador). ..	90
3.4 Fotografía del sistema de reacción empleado con tres bombas dosificadoras. ....	91
3.5 Polimerizaciones “semibatch” de AA realizadas con KPS y ME a 70 °C (RG5, RG8, RG33). Evoluciones de: a) la conversión fraccional ( $x$ ) y b) la masa molar promedio en número ( $M_n$ ). Comparación con la reacción equivalente (RG6) realizada en ausencia de CTA.....	95
3.6 Distribuciones de masas molares (en masa) correspondientes a las muestras finales de PAA obtenidas en los experimentos realizados a 70 °C y con ME como CTA. Comparación con la reacción equivalente (RG6) realizada en ausencia de CTA.....	96
3.7 Evolución de los pH durante los experimentos RKPS (igual a RG6, pero dosificando agua en lugar de AA), RG6 (sin CTA), RG33 (con ME), RG23 (con MA) y RG19 (con IPA).....	97
3.8 Polimerizaciones “semibatch” de AA realizadas con KPS y MA a 70 °C (RG16, RG17, RG23, RG27). Evoluciones de: a) la conversión fraccional ( $x$ ); y b) la masa molar promedio en número ( $M_n$ ). Comparación con la reacción equivalente (RG6) realizada en ausencia de CTA.....	99
3.9 Figura 3.9. Distribuciones de masas molares (en masa) correspondientes a las muestras finales de PAA obtenidas en los experimentos realizados a 70 °C y con MA como CTA. Comparación con la reacción equivalente (RG6) realizada en ausencia de CTA.....	100

3.10	Polimerizaciones “semibatch” de AA realizadas con KPS e IPA a 70 °C (RG18, RG19, RG21). Evoluciones de: a) la conversión fraccional ( $x$ ) y b) la masa molar promedio en número ( $M_n$ ). Comparación con la reacción equivalente (RG6) realizada en ausencia de CTA. ....	104
3.11	Distribuciones de masas molares (en masa) correspondientes a las muestras finales de PAA obtenidos en los experimentos realizados a 70 °C, y con IPA como CTA. Comparación con la reacción equivalente (RG6) realizada en ausencia de CTA.....	105
3.12	Gráficos comparativos de las principales características de los PAA obtenidos con diferentes CTAs: a) $M_n$ ; b) $M_w/M_n$ ; c) $BD$ ; y d) pH. Las líneas horizontales que atraviesan cada uno de los gráficos representa el valor de la propiedad para RG6 (sin CTA) en cada caso. Las bandas verticales representan la variabilidad de valores finales obtenidos de la característica para cada CTA, en los distintos experimentos.....	107
4.1	Efecto de la concentración total de NaMBS sobre el $M_n$ final del PAA para las reacciones en las que se dosificó. ....	124
4.2	Polimerizaciones “semibatch” de AA realizadas con la cupla redox KPS/NaMBS a 45 °C (RG35, RG36, RG37, RG28, RG26). Evoluciones de: a) conversión fraccional y b) $M_n$ .....	125
4.3	Evolución de los valores de pH para las reacciones RG35, RG36, RG37 y RG28 en las que se utilizó la cupla KPS/NaMBS como sistema de iniciación. ....	126
4.4	Distribuciones (en masa) de las masas molares correspondientes a las muestras finales de PAA obtenidas en los experimentos realizados con KPS/NaMBS a 45 °C .....	126
4.5	Polimerizaciones “semibatch” de AA realizadas con la cupla redox KPS/NaHP a 45 °C (RG29, RG30, RG32, RG34, RG38). Evoluciones de: a) conversión fraccional y b) $M_n$ ....	130
4.6	Evolución de los valores de pH para las reacciones RG29, RG32, RG34 y RG38 en las que se utilizó la cupla KPS/NaHP como sistema de iniciación.....	131
4.7	Distribuciones (en masa) de las masas molares correspondientes a las muestras finales de PAA obtenidas en los experimentos realizados con KPS/NaHP a 45	

---

°C .....	131
5.1 Comparación de los resultados experimentales y de las simulaciones de la polimerización “semibatch” de AA en presencia de ME. Evoluciones de: a) $x$ , b) pH, c) $M_n$ , d) $M_w$ . Los símbolos corresponden a los datos experimentales, y las curvas corresponden a las simulaciones.....	147
5.2 Predicción del modelo de la evolución de la concentración de KPS en las reacciones RG6 (sin CTA) y las reacciones RG5, RG8 y RG33 (con ME). .....	148
5.3 Comparación de los resultados experimentales y de las simulaciones de la polimerización “semibatch” de AA en presencia de MA. Evoluciones de: a) $x$ , b) pH, c) $M_n$ , d) $M_w$ . Los símbolos corresponden a los datos experimentales, y las curvas corresponden a las simulaciones.....	149
5.4 Predicción del modelo de la evolución de la concentración de KPS en las reacciones RG6 (sin CTA) y las reacciones RG16, RG17, RG23 y RG27 (con MA). Las flechas de cada experimento indican el tiempo final de alimentación. ....	150
5.5 Comparación de los resultados experimentales y de las simulaciones de la polimerización “semibatch” de AA en presencia de IPA. Evoluciones de: a) $x$ , b) pH, c) $M_n$ , d) $M_w$ . Los símbolos corresponden a los datos experimentales, y las curvas corresponden a las simulaciones.....	152
5.6 Comparación de los resultados experimentales y de las simulaciones de la polimerización “semibatch” de AA utilizando la cupla redox KPS/NaMBS. Evoluciones de: a) $x$ , b) pH, c) $M_n$ , d) $M_w$ . Los símbolos corresponden a los datos experimentales, y las curvas a las simulaciones. ....	155
5.7 Comparación de los resultados experimentales y de las simulaciones de la polimerización “semibatch” de AA utilizando la cupla redox KPS/NaHPS. Evoluciones de: a) $x$ , b) pH, c) $M_n$ , d) $M_w$ . Los símbolos corresponden a los datos experimentales, y las curvas a las simulaciones. ....	158
6.1 Vista exterior e interior del polimerizador de botellas utilizado en las reacciones “batch” para producir P(MAA-BuA-MMA).....	168
6.2 Comparación de las distribuciones de masas molares (en masa) correspondientes a las muestras finales obtenidas en los experimentos “batch”	

---

RE1, RE2, RE3, RE5 y RE6.....	173
6.3 Efecto de la concentración de iniciador (en partes por cada cien partes de monómero) en las polimerizaciones “batch” de MAA-BuA-MMA (experimentos RE6, RE7, RE8 y RE9). Evoluciones de: a) la conversión ( $x$ ) y b) el diámetro promedio de las partículas ( $D_p$ ).....	174
6.4 Comparación de las distribuciones de masas molares (en masa) correspondientes a las muestras finales obtenidas en el experimento “batch” RE6 (sin TDM) y en los experimentos “batch” RE21 y RE22 (con 0.5 y 1.5% de TDM, respetivamente).....	175
6.5 Efecto de la concentración de iniciador (en partes por cada cien partes de monómero) en las polimerizaciones “semibatch” de MAA-BuA-MMA (experimentos RE10, RE11, RE12, RE19 y RE20). Evoluciones de: a) la conversión fraccional ( $x$ ) y b) el diámetro promedio de las partículas ( $D_p$ ).....	179
6.6 Comparación de las distribuciones de masas molares (en masa) correspondientes a las muestras finales obtenidas en el experimento “batch” RE6 y en los experimentos “semibatch” RE10, RE11 y RE12.....	180
6.7 Comparación de las distribuciones de masas molares (en masa) correspondientes a las muestras finales obtenidas en los experimentos “semibatch” RE12, RE16 (con 0.5% de TDM) y RE20 (con 0.6% de EGDMA).....	182
6.8 Espectro $^1\text{H}$ NMR del terpolímero RE5. El pico a 0.89 ppm corresponde a la suma de los protones de $-\text{CH}_3$ proveniente de los tres monómeros; el pico ubicado a 2.50 ppm corresponde al protón asociado a $-\text{CH}-$ proveniente del BuA; el pico que está a 3.53 ppm corresponde a los protones del $-\text{O}-\text{CH}_3$ del MMA; el pico a 3.93 ppm corresponde al protón del $-\text{O}-\text{CH}_2-$ del BuA; y el pico centrado en 12.34 ppm está asociado a los protones del grupo $-\text{COOH}$ del MAA.....	184
6.9 Espectro $^{13}\text{C}$ NMR del terpolímero RE5. El pico a 14 ppm corresponde al carbono de los $-\text{CH}_3$ proveniente de los monómeros; el pico ubicado a 20 ppm corresponde al $-\text{CH}_2-$ adyacente al metilo terminal del grupo colgante butilo (3, BuA); el pico que está a 30 ppm (2, BuA) corresponde al $-\text{CH}_2-$ adyacente al	

---

metileno (3, BuA) ; el pico ubicado entre 40-42 ppm corresponde a los carbonos cuaternarios de la cadena principal proveniente mayoritariamente de la polimerización del MAA y el MMA; el pico ubicado a 52 ppm corresponde al carbono del -O-CH <sub>3</sub> del MMA; el pico a 65 ppm corresponde al carbono del -O-CH <sub>2</sub> - del grupo colgante del BuA (1, BuA); y los picos ubicados entre 175-180 ppm están asociados a los carbonilos.....	185
6.10 Espectro <sup>1</sup> H NMR de la fase acuosa separada de la reacción RE12. Las señales del PMAA formado están entre 0.7 y 2.3. La señales obtenidas son débiles, incluso frente al pico residual del agua a 4.7 ppm.....	188

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
2.1 Calibración base SEC/DR con estándares de PAA .....	42
2.2 Calibración base SEC/DR con estándares de pululanos.....	43
2.3 Variabilidad de las curvas de calibración (base pululanos) utilizadas durante la Tesis.....	45
2.4 Estimación de la incertidumbre de la curva de calibración base de PAA. ....	50
2.5 Condiciones utilizadas para los experimentos de $^1\text{H}$ NMR.....	64
2.6 Valores típicos de los desplazamientos químicos de las diferentes señales de los espectros $^1\text{H}$ NMR asociados a las estructuras de PAA .....	68
2.7 Condiciones utilizadas para los experimentos de $^{13}\text{C}$ NMR .....	70
2.8 Valores típicos de los desplazamientos químicos de las diferentes señales de los espectros $^{13}\text{C}$ NMR asociados a las estructuras del PAA.....	72
3.1 Condiciones, recetas de reacción y características de los productos obtenidos en los experimentos de polimerización de AA con iniciador disociativo y 2-mercaptoetanol (ME) .....	94
3.2 Condiciones, recetas de reacción y características de los productos obtenidos en los experimentos de polimerización de AA con iniciador disociativo y ácido mercaptoacético (MA).....	98
3.3 Condiciones, recetas de reacción y características de los productos obtenidos en los experimentos de polimerización de AA con iniciador disociativo e isopropanol (IPA) .....	102
3.4 Porcentajes de extremos de cadenas asociados a los diferentes CTAs ( $T_{CTA}$ ), moles de CTA consumidos durante la reacción ( $n_{CTA}$ ) y fracción de moles de CTA consumidos en la polimerización con relación al total de CTA alimentado ( $Y_{CTA}$ ), para los diferentes experimentos. ....	106

---

4.1	Condiciones y recetas de reacción para los experimentos de polimerización de AA con el sistema redox KPS/NaMBS; y características de los productos obtenidos .....	121
4.2	Efecto de la concentración total de NaMBS sobre las masas molares promedio finales del PAA producido a 45 °C, para las reacciones en las que se dosificó el NaMBS .....	124
4.3	Condiciones y recetas de reacción para los experimentos de polimerización de AA con el sistema redox KPS/NaHP; y características de los productos obtenidos. ....	127
5.1	Parámetros del modelo a 70 °C, utilizando CTAs .....	145
5.2	Comparación entre los valores experimentales y simulados de los grados de ramificación de las reacciones con CTAs. ....	153
5.3	Parámetros del modelo a 45 °C, utilizando cuplas redox .....	154
5.4	Comparación entre los valores experimentales y simulados de los grados de ramificación de las reacciones con iniciación redox. ....	159
6.1	Condiciones utilizadas para los experimentos de <sup>1</sup> H NMR.....	167
6.2	Polimerización “batch” en emulsión en presencia de monómeros carboxílicos. Condiciones, recetas de reacción y características de los látex obtenidos .....	170
6.3	Polimerización “semibatch” en emulsión en presencia de monómeros carboxílicos. Condiciones, recetas de reacción y características de los látex obtenidos... ..	178
6.4	Relaciones de reactividad entre los monómeros utilizados (valores seleccionados de Brandrup <i>et al.</i> , 1999).....	186
6.5	Composición inicial instantánea calculada y composición final determinada por <sup>1</sup> H NMR de varios de los terpolímeros obtenidos en experimentos “batch” y “semibatch” (parte superior y parte inferior de la Tabla, respectivamente).....	186
6.6	Resultados de la evaluación de tres de los polielectrolitos sintetizados como agentes dispersantes.....	190

**ABREVIATURAS**

$^{13}\text{C}$ NMR	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón
$^1\text{H}$ NMR	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono 13
AA	Ácido acrílico
BD	Grado de ramificación de una cadena de polímero.
BIPM	Oficina internacional de pesas y medidas
BuA	Acrilato de n-butilo
CLD	Método de distribución de longitudes de cadenas
CMC	Concentración micelar crítica
Cq	carbono cuaternario
CTA	Agente de transferencia de cadena
D <sub>6</sub> -DMSO	Dimetilsulfóxido deuterado
DLS	Dispersión de luz dinámica
DR	Refractómetro diferencial
EGDMA	Dimetilacrilato de etilenglicol
FA	Ácido fumárico
FID	Señal de caída libre de la inducción
FM	Fase Móvil
FRP	Polimerización por radicales libres
FT-NMR	Resonancia magnética nuclear con transformada de Fourier
GPC	Cromatografía de permeación por geles
GUM	Guía para la expresión de la incertidumbre de medida
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
IA	Ácido itacónico
IPA	alcohol isopropílico o isopropanol
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
KPS	Persulfato de potasio
LSD	Detector de dispersión de luz
M1	Mezcla de patrones de pululanos 1
M2	Mezcla de patrones de pululanos 2

---

MA	Ácido mercaptoacético
MAA	Ácido metacrílico
MCR	Radical ubicado en zona intermedia de la cadena
ME	2-mercaptoetanol
MEHQ	monometil éter de hidroquinona
MM	Masa molar
MMA	Metacrilato de metilo
MMD	Distribución de masas molares
NaBS	Sulfito de sodio
NaHP	Hipofosfito de sodio
NaMBS	Metabisulfito de sodio
NMR	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear
NOE	Efecto Nuclear Overhauser
Ox	Agente oxidante, en el caso de las reacciones redox es el iniciador
PAA	Poli(ácido acrílico)
PANa	Poliacrilato de sodio
PFG	pulsos de gradientes de campo
PLP-SEC	Polimerización por pulsos de láser acoplada a SEC
PMAA	Poli(ácido metacrílico)
pphw	Partes por cada cien partes de agua cargadas inicialmente en el reactor
ppm	Partes por millón
PRESAT	Método de presaturación para eliminar la señal del agua en NMR
PSD	Distribución de tamaños de partícula
Red	Agente reductor, en las reacciones con iniciación redox es el promotor.
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaños
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SLS	Laurilsulfato de sodio
SPR	radical secundario
St	Estireno
TDM	ter-dodecil mercaptano
THF	Tetrahidrofurano

---

UV	Radiación ultravioleta
UVD	Detector ultravioleta
VIM	Vocabulario internacional de metrología
VISCD	Detector de viscosidad específica
WATERGATE	Método muy utilizado para la supresión de la señal del agua en NMR (“WATER suppression by GrAdient Tailored Excitation”).

---

---

## PRÓLOGO

Los homopolímeros del ácido acrílico (AA) y sus copolímeros acrílicos neutralizados y solubles en agua son ampliamente utilizados en aplicaciones muy diversas; entre ellas en la producción de detergentes, adhesivos, cemento, pinturas y tintas, en las industrias textil, del papel, de los medicamentos, en la minería, en la extracción del petróleo y en la tecnología hidropónica (Swift, 2005). La utilidad de estos polímeros está muy relacionada con su estructura química, grupos funcionales presentes y masa molar. La masa molar de los poliacrilatos es muy importante para determinar su uso específico en una determinada aplicación.

Los poliácidos acrílicos (PAA) son generalmente obtenidos a través de polimerizaciones por radicales libres (FRP) en solución acuosa, las que ocurren a altísimas velocidades de reacción, por lo que se hace difícil controlar las masas molares de los productos obtenidos. Debido a esto, en muchos casos se hace necesario implementar el uso de agentes de transferencia de cadena junto con otras estrategias de polimerización, con el objetivo de lograr las masas molares deseadas, con altas conversiones y bajas polidispersidades.

Los látex acrílicos representan aproximadamente el 30% de los látex sintéticos producidos a base de agua a nivel mundial, lo cual es un indicativo de la importancia económica y tecnológica de este segmento de la industria de polímeros. Los monómeros acrílicos comprenden los ésteres alquílicos de los ácidos acrílico y metacrílico, así como sus derivados. Los monómeros acrílicos más usados en las polimerizaciones en emulsión son los acrilatos de metilo, etilo, butilo y 2-etilhexilo; metacrilato de metilo, y los ácidos acrílico y metacrílico (Yamak, 2013). La incorporación de grupos carboxilo en la superficie de las partículas de látex, incluso en pequeñas cantidades, proporciona muchas ventajas, tales como estabilidad coloidal, adhesión a varios sustratos, provisión de sitios para post-polimerizaciones y control de la reología de los látex (Xue-yi et al., 2002). Sin embargo, resulta difícil obtener látex estables con alto contenido de monómeros ácidos (más de 10% en masa), con recetas y estrategias de polimerización convencionales.

Los principales objetivos de esta Tesis son: i) La obtención de PAAs de baja y de muy baja MM ( $M_n \approx 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $M_n \approx 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) con bajas polidispersidades ( $D_n \approx 2$ ),

---

empleando condiciones de operación seguras y de bajo impacto ambiental, mediante polimerizaciones radicalarias en solución, con sistemas de iniciación disociativos o redox y considerando el uso de CTAs solubles en agua; ii) la optimización de los procesos de polimerización “semibatch” en solución, mejorando las características de interés del producto y considerando los principales factores que inciden en la calidad del mismo (temperatura, tipo y concentración de iniciador y de agente de transferencia de cadena: CTA, y velocidad de alimentación de reactivos); y iii) la obtención de terpolímeros de P(MAA-BuA-MMA) por polimerización en emulsión con un alto porcentaje de monómero carboxílico y un amplio rango de MM ( $M_n \approx 10^3$  a  $M_n \approx 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>), considerando el empleo de CTAs orgánicos convencionales.

En esta Tesis se abordan las dificultades que se presentan durante la caracterización del PAA por cromatografía de exclusión por tamaño y espectroscopía de resonancia magnética nuclear (Capítulo 2), se considera el estudio de la homopolimerización acuosa del AA con el uso de iniciadores disociativos y CTAs (Capítulo 3), y con el empleo de cuplas redox en la iniciación (Capítulo 4). Se propone un modelo matemático capaz de predecir la evolución de las principales variables de reacción en la homopolimerización del AA (Capítulo 5) acorde a las evidencias experimentales encontradas al caracterizar las muestras obtenidas. Finalmente, se desarrollan metodologías para la obtención y caracterización de látex de terpolímeros con alto contenido de grupos carboxílicos (Capítulo 6). El trabajo consta de componentes teóricos, experimentales y de simulación computacional.

## CAPÍTULO 1

### **INTRODUCCIÓN GENERAL**

#### **1.1 Introducción**

La polimerización por radicales libres (FRP) puede llevarse a cabo bajo procesos homogéneos o heterogéneos (Odian, 2004). Para el caso de polímeros solubles en sus monómeros, las polimerizaciones en solución y en masa son ejemplos de procesos homogéneos, mientras que las polimerizaciones en emulsión y en suspensión son ejemplos de procesos heterogéneos. Si el polímero producido es insoluble en su monómero, entonces la polimerización en masa se transforma en un proceso heterogéneo, como ocurre en las homopolimerizaciones del acrilonitrilo o del cloruro de vinilo. En lo que sigue, se consideran las polimerizaciones homogéneas en masa, y en solución; y las heterogéneas denominadas en medio disperso.

En la polimerización en masa, los únicos reactivos son el monómero y un iniciador soluble en éste. Ambos están en una sola fase homogénea y no se agregan otros medios de dilución o dispersión. La polimerización en masa homogénea es la más simple de las polimerizaciones radicalarias en el sentido que se utiliza un mínimo de reactivos, no se agregan aditivos que contaminen al producto final y no se emplean solventes que puedan producir efectos medioambientales adversos. Sin embargo, la naturaleza muy exotérmica de las polimerizaciones y la tendencia al aumento de la viscosidad se combinan para hacer difíciles tanto la transferencia de calor como el mezclado del sistema de reacción, aún a conversiones relativamente bajas. Esta situación podría provocar una autoaceleración y fuga térmica del reactor, por lo que se requiere de equipos de mezclado poderosos y de un cuidadoso control de la temperatura de reacción para evitar tales problemas. Debido a estas dificultades, la polimerización en masa no es una técnica extensamente utilizada en la industria. Sin embargo, estas dificultades se pueden evitar reduciendo la conversión final de trabajo, con la posterior separación y recirculación del monómero que no haya reaccionado.

La polimerización en solución supera muchas de las desventajas de la polimerización en masa. En la polimerización en solución se utiliza un solvente que actúa como diluyente, reduciendo la viscosidad del medio de reacción y consecuentemente los

problemas de mezclado y de transferencia de calor. Por otro lado, la presencia del solvente induce cambios en la estructura molecular del producto debido a: i) la reducción del denominado efecto gel (control difusivo de la terminación) por disminución de la viscosidad del medio; y ii) la reacción de transferencia al solvente. Ambos efectos tienden a reducir el grado de polimerización, lo cual según sea el caso, podría ser deseable o no. Además, se requiere de un tratamiento adicional del producto, a fin de extraer el solvente del polímero, lo que resulta dificultoso y costoso. Si no se produjeran reacciones paralelas, se podría utilizar el mismo esquema cinético de las polimerizaciones homogéneas en masa, para describir a las polimerizaciones homogéneas en solución. Las concentraciones de sólidos asequibles en buena parte de las polimerizaciones en solución son de alrededor del 20%, y resultan menores que las utilizadas en los procesos en suspensión o en emulsión (Braun *et al.*, 2005). Por dicha razón, las polimerizaciones en solución suelen resultar poco atractivas comercialmente. Sin embargo, el acetato de vinilo, el acrilonitrilo, el ácido acrílico (AA) y algunos de sus ésteres se polimerizan usualmente en solución; utilizándose agua como solvente en el caso del AA y otros monómeros solubles en ella.

Como se mencionó anteriormente, las polimerizaciones en masa causan dificultades en el control de la masa molar (MM), en la polidispersidad de los polímeros así sintetizados, además del gran incremento de la viscosidad y por ende una deficiente transferencia de materia y calor, sobre todo cuando se intenta obtener polímeros de MMs altas o intermedias. Por tales motivos, las polimerizaciones en medio disperso podrían surgir como una alternativa ya que presentan las siguientes ventajas: i) es posible lograr simultáneamente altas velocidades de reacción y altas MM; ii) es fácil controlar la temperatura de reacción porque el calor generado es absorbido por el agua (habitual medio de dispersión que es buen conductor del calor y de elevada capacidad calorífica) y transferido hacia las paredes del reactor; iii) el producto obtenido es un látex de baja viscosidad que puede ser manejado más fácilmente que si fuera un sólido pastoso o una solución muy viscosa; iv) como las MMs que se obtienen son normalmente muy grandes ( $> 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>), es posible reducir sus valores con relativa facilidad mediante el uso de agentes de transferencia de cadena; y v) como el medio de dispersión que se emplea es normalmente agua, los problemas de seguridad asociados con el disolvente y la contaminación ambiental se reducen drásticamente.

Sin embargo, también se pueden enumerar algunas desventajas de las polimerizaciones en medio disperso: i) si se desea obtener el polímero en masa, el látex se debe coagular o separar, lavar y secar; ii) el polímero contiene un gran número de impurezas (tensioactivo o emulsificante, iniciador, cotensioactivo o cosurfactante, monómeros sin reaccionar, entre otros); iii) algunos sistemas son susceptibles a la formación de aglomerados, a la sedimentación, la flotación y la coagulación de los látex; iv) es difícil obtener látex estables de copolímeros en emulsión que contengan más de un 10% de monómeros carboxílicos solubles en agua (como son los ácidos acrílico, metacrílico e itacónico). Esta última dificultad se incrementa exponencialmente al intentar obtener látex acrílicos que tengan más de un 20% de monómeros carboxílicos.

## 1.2. Mecanismo y cinética básica de la polimerización por radicales libres

El mecanismo de las FRP pertenece al tipo de las reacciones en cadena. El crecimiento rápido vía la adición subsecuente de monómeros a un centro activo es la característica principal de las reacciones en cadena. La FRP consiste en una secuencia de cinco etapas: formación del radical, iniciación, propagación, terminación y transferencia de cadena.

Los radicales libres se generan por la rotura homolítica térmica o fotoquímica de los enlaces covalentes, o por un proceso redox. Estos radicales se adicionan al doble enlace carbono-carbono de la unidad monomérica, lo que genera un radical de iniciación, que luego propagará. La descomposición homolítica de la molécula de iniciador ( $I_2$ ) en dos radicales primarios activos ( $I^\bullet$ ) es descrita por:



donde  $k_d$  es la constante de velocidad de disociación del iniciador.

La etapa de iniciación implica la adición del radical generado por el iniciador, a la primera molécula de monómero, para producir la cadena radical inicial o radical monomérico primario ( $P_1^\bullet$ ):



donde  $M$  representa una molécula de monómero y  $k_p^i$  es la constante de velocidad para la etapa de iniciación. Los radicales generados por el iniciador no siempre reaccionan con los monómeros y se conoce que ocurren reacciones paralelas en muchos casos. Así la eficiencia del iniciador,  $f$ , no es del 100% y depende de varios factores (Areizaga *et al.*, 1997). La velocidad de descomposición del iniciador es la que controla la etapa de iniciación porque es más lenta que la del radical  $I^{\bullet}$  con  $M$ . Por lo tanto, la velocidad de iniciación ( $R_i$ ) está dada por:

$$R_i = \frac{d[P_1^{\bullet}]}{dt} = -\frac{d[I^{\bullet}]}{dt} = 2fk_d[I] \quad (1-3)$$

donde los términos entre corchetes indican ‘concentración’ en mol.L<sup>-1</sup>.

La propagación es la adición sucesiva de moléculas de monómero al centro activo al final de la cadena radical. Cada adición genera un nuevo radical que tiene las mismas características que el preexistente, salvo que contiene una unidad monomérica más. Para la síntesis de un polímero de alta masa molar, la etapa de propagación debe ocurrir a una velocidad de reacción suficientemente elevada en comparación con las otras reacciones elementales. Sin embargo, varios factores pueden impedir la propagación para formar el polímero de alta masa molar, como son la polaridad, la resonancia, y factores estéricos (Moad, 2002). Una metodología que puede contribuir a controlar las masas molares, es la adición del monómero en el reactor en condición de inanición (es decir, a muy baja concentración del mismo durante toda la reacción). Sin embargo, el trabajar en esta condición puede favorecer el incremento del grado de ramificación del polímero obtenido, máxime cuando se alcanza la inanición total del monómero (conversiones fraccionales muy próximas a la unidad).

La adición sucesiva de moléculas de monómero se representa por:



donde  $k_p$  es la constante de velocidad para la propagación efectiva (entre la propagación y despolimerización) y 'n' es el número de unidades de monómero añadido. Las velocidades de reacción de los radicales de propagación primarios han sido determinadas por separado para algunos monómeros en experimentos especialmente diseñados (Zetterlund *et al.*, 1999). Los resultados de estos experimentos indican que la disminución de las constantes de velocidad con la longitud de cadena se verifica para las primeras adiciones a la cadena radical (entre 10 y 100 unidades de monómero, según las condiciones de la polimerización) y luego permanece casi constante para los radicales más largos ( $k_p^i > k_p$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots$ ). Los datos obtenidos por polimerización por pulsos laser (PLP) indican una débil dependencia de  $k_p$  con la longitud de la cadena luego que varios cientos de unidades monoméricas se han incorporado a la cadena (Olaj *et al.*, 2000). Por ejemplo, para la polimerización "batch" de MAA a 60°C se estimaron los siguientes valores para las constantes de velocidad de propagación:  $k_p^{10} = 4.25 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_p^{100} = 6.75 \times 10^2 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  y  $k_p \approx k_p^{100}$  (Heuts, *et al.*, 2007).

La terminación ocurre por la reacción bimolecular entre dos cadenas crecientes y se puede verificar de dos formas: i) por combinación, que genera una cadena de polímero muerto; y/o ii) por desproporción cuando un átomo de hidrógeno se traslada de una cadena en crecimiento a otra (abstracción de átomo), generando dos cadenas poliméricas, una de las cuales es saturada, mientras que la otra presenta un doble enlace terminal (insaturada). Los dos modos de terminación pueden representarse según:



donde  $k_{tc}$  y  $k_{td}$  son las constantes de velocidad para la terminación por combinación y para la terminación por desproporción, respectivamente;  $P_n$ ,  $P_m$  y  $P_{m+n}$  son las moléculas de polímero muerto producido. Las constantes de velocidad de terminación típicas están en el orden de  $10^6$ – $10^8$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, siendo varios órdenes de magnitud mayores que las constantes de velocidad de propagación (Odian, 2004). Sin embargo, el valor muy superior de  $k_t$  (comparado a  $k_p$ ) no detiene la propagación porque, las especies radicales están presentes en concentraciones muy bajas. El proceso de terminación en un sistema de polimerización está por lo general controlado por la difusión de los macroradicales, con una constante de velocidad considerablemente menor que para radicales pequeños (Kobatake y Yamada, 1995).

Suponiendo que todo el monómero se consume en la propagación, la velocidad de consumo del monómero puede ser descrita por la velocidad de propagación:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [R^\bullet][M] \quad (1-9)$$

donde  $[R^\bullet]$  es la concentración total de radicales (incluyendo a los de longitudes  $P_n^\bullet$ ,  $n = 1,2,3,\dots$ ). Cuando la polimerización comienza, el iniciador ha comenzado su descomposición y el número de cadenas se incrementa desde cero. La frecuencia de la terminación aumenta desde las etapas iniciales de la polimerización en relación directa con el aumento de concentración de los radicales. La velocidad de terminación es de segundo orden con respecto a la concentración de radicales y está dada por:

$$R_t = k_t [R^\bullet]^2 \quad (1-10)$$

donde  $k_t$  es la constante de terminación global. Nótese que un cambio de la concentración de radicales afecta más a la velocidad de terminación que a la velocidad de polimerización. Esto significa que una concentración de radicales alta aumenta dramáticamente la velocidad de las reacciones de terminación, reduciendo el grado de polimerización y las masas molares.

Los radicales libres se producen continuamente por la descomposición del iniciador y se consumen por las reacciones de terminación. Finalmente, las velocidades de generación y terminación instantánea de radicales se equilibran y la concentración de radicales se puede calcular igualando dichas velocidades, resultando:

$$[R^\bullet] = \left( \frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (1-11)$$

Las polimerizaciones típicas alcanzan a estabilizarse después de un período menor a un minuto (Odian, 2004). Sustituyendo la Ec. (1-11) en la (1-9) resulta:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \left( \frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (1-12)$$

La Ec. (1-12) permite calcular la velocidad de polimerización en términos de las concentraciones del monómero y del iniciador, mostrando que la  $R_p$  es de primer orden con respecto a la concentración de monómero y de orden  $\frac{1}{2}$  con respecto a la concentración de iniciador.

Otras reacciones importantes que pueden ocurrir durante la FRP (reacciones de: transferencia a moléculas pequeñas, transferencia intermolecular al polímero, transferencia intramolecular, escisión  $\beta$ , retardo e inhibición) se describen en el Capítulo 3 de esta Tesis.

Se utilizan diversas técnicas para la síntesis de ácidos policarboxílicos solubles en agua como el poli(ácido acrílico) (PAA) por medio de FRP. Las más utilizadas para el PAA son en las cuales se realiza directamente una polimerización discontinua o “batch” en solución del AA. En la mayoría de los casos la polimerización en solución acuosa por FRP causa dificultades en el control de la masa molar y de la polidispersidad de los polímeros así sintetizados. Muy pequeños cambios en las condiciones de la polimerización del AA pueden influenciar el comportamiento del PAA obtenido para ciertas aplicaciones, y por esta razón un proceso de polimerización controlado y eficiente resulta de gran importancia para la producción de PAA de bajas y muy bajas masas molares.

La polimerización radicalaria del AA en solución acuosa por FRP resulta difícil de controlar debido a: i) la elevada reactividad del monómero (la constante cinética de propagación es aproximadamente 300 veces mayor que la del estireno a 60 °C (Brandup *et al.*, 1998; y ii) su elevada exotermicidad (calor de polimerización  $\Delta H_{AA} = 77.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , similar al del estireno  $\Delta H_{St} = 72.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (BASF, Resumen de Seguridad y Manejo del Ácido Acrílico, 1996). Por lo tanto, es difícil la obtención de masas molares bajas en reacciones llevadas a cabo en procesos “batch”. Tomando en cuenta estos datos, la polimerización en sí puede conllevar riesgos de seguridad.

### 1.3 Componentes y descripción del sistema de polimerización en emulsión típico

Un polímero en emulsión o látex, está definido como una dispersión coloidal de partículas de polímero en un dado medio (normalmente acuoso). Los componentes básicos que se utilizan en el proceso de obtención de estos productos en base acuosa son: agua, tensioactivo, monómero(s) e iniciador.

El agua es la fase continua. Permite mantener bajas viscosidades y tiene una muy buena capacidad de transferencia de calor. Adicionalmente, sirve para aislar los sitios de polimerización, característica denominada compartimentalización, que es una cualidad muy importante de la polimerización en emulsión.

Las moléculas del tensioactivo (también denominado emulsificante) son anfifílicas ya que una parte de ellas es afín al agua (la parte hidrofílica) y otra parte es afín a compuestos orgánicos (la parte lipofílica o hidrofóbica).

Los tensioactivos pueden ser iónicos, no iónicos o polielectrolíticos. En los tensioactivos iónicos la parte hidrofílica está localizada en algún punto de la molécula (más comúnmente en un extremo). La parte hidrofílica puede ser un anión (por ejemplo, grupos sulfato, carboxilato, etc.), o un catión (por ejemplo, sales de amonio alquil sustituidas). La parte lipofílica está compuesta por cadenas alifáticas ya sean lineales o ramificadas en las que pueden estar presentes grupos aromáticos.

Los tensioactivos poliméricos son macromoléculas a lo largo de las cuales o en partes de ellas existen sustituyentes hidrofílicos no iónicos como grupos  $-\text{OH}$ . Los tensioactivos polielectrolíticos son una combinación de de los tensioactivos poliméricos y

los tensioactivos iónicos. Son macromoléculas a lo largo de las cuales, o en parte de ellas, existen sustituyentes hidrofílicos iónicos, como grupos carboxilato.

En este trabajo el agente tensioactivo utilizado es el laurilsulfato de sodio (SLS) el cual es un tensioactivo lineal de tipo aniónico. Debido a su carácter anfifílico, las moléculas de tensioactivo tienden a adsorberse en la interfase “fase acuosa-fase orgánica” estableciéndose un equilibrio entre las moléculas disueltas en la fase acuosa y las adsorbidas. Adicionalmente, cuando la concentración del tensioactivo o surfactante ( $[S]$ ) es mayor que la llamada concentración micelar crítica (CMC o concentración de saturación del tensioactivo en agua), se forman agregados de moléculas de tensioactivo denominadas micelas. Cuando la fase continua es agua, las micelas están formadas por un núcleo hidrofóbico envuelto por una coraza hidrofílica. La CMC en realidad no es un valor exacto, sino un cierto rango de concentración, que puede ser relativamente amplio si el surfactante es una mezcla de especies químicas notablemente diferentes entre sí. El valor de CMC para el SLS es de aproximadamente  $8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (Gennaro, 2003).

La forma de las micelas depende de  $[S]$ . A bajos valores de  $[S]$  (pero con  $[S] > \text{CMC}$ ), como se tiene normalmente en las polimerizaciones en emulsión, las micelas tienen una geometría esférica. A mayores concentraciones de tensioactivo las micelas tienden a tomar una geometría cilíndrica y posteriormente lamelar.

El número promedio de moléculas de tensioactivo que forman una micela se denomina número de agregación ( $a_{ag}$ ), el cual también depende del tipo de tensioactivo, de la presencia de otras sustancias como sales disueltas, compuestos orgánicos y de la temperatura. El  $a_{ag}$  generalmente utilizado para el SLS es de 62 a temperatura ambiente (Rosen, 1978).

Además de que  $[S]$  debe ser mayor que CMC, otra condición necesaria para que existan micelas es que la temperatura debe ser mayor que la temperatura "Kraft" del tensioactivo utilizado. Esta última corresponde a aquella a la cual la solubilidad en agua y la CMC de dicho tensioactivo son iguales.

La función de los tensioactivos es la de estabilizar las partículas de látex. Esta estabilización se efectúa de diferente manera dependiendo del tipo de tensioactivo. Para el caso de los tensioactivos iónicos, la estabilización es por repulsión electrostática entre las partículas de látex (al adsorberse el tensioactivo sobre las partículas, sus superficies quedan

cargadas debido a la presencia del grupo iónico en la molécula del tensioactivo). Para el caso de tensioactivos poliméricos la estabilización es de tipo estérica. Para los tensioactivos polielectrolíticos la estabilización ocurre tanto por repulsión electrostática, como por interacciones estéricas.

En las polimerizaciones en emulsión, usualmente se utilizan tensioactivos que se sabe (o en algunos casos se cree) son inertes a los radicales libres. Cuando los tensioactivos se diseñan y sintetizan expresamente para que intervengan en reacciones de radicales libres, se los llama "tensioactivos reactivos". Estos últimos reciben el nombre de "inisurfs", "transurfs" o "surfmers", según intervengan en las reacciones de iniciación, transferencia de cadena, o propagación, respectivamente (Farn, 2008). Es decir, que el tensioactivo además de actuar como tal, puede jugar también el papel de iniciador, CTA o monómero.

El monómero no solo juega el papel de materia prima para la producción del polímero, sino que funciona también como solvente en el interior de las partículas de polímero. Cuanto menor sea la concentración de monómero en las partículas, mayor será la participación del proceso difusivo en los diferentes eventos fisicoquímicos que toman lugar en el interior de dichas partículas.

Cuando se adiciona un líquido orgánico con baja solubilidad en agua, por ejemplo monómero de estireno o metacrilato de metilo (MMA), a una solución acuosa de tensioactivo(s) cuya concentración es mayor a su CMC, parte del monómero se solubiliza en el agua y parte en el interior de las micelas. Si la cantidad de monómero adicionado sobrepasa la cantidad máxima que se puede solubilizar en las micelas, se forman gotas de monómero (una fase discontinua o dispersa), es decir, se forma una emulsión. Estas dispersiones son típicamente clasificadas en tres tipos de emulsiones (IUPAC, 2011): macroemulsiones, miniemulsiones y microemulsiones. Como los nombres lo indican, una distinción importante entre estas tres categorías es el tamaño de las gotas. Una segunda distinción importante es la estabilidad de la emulsión. En este contexto, la estabilidad usualmente se relaciona con el tiempo transcurrido antes de que se formen gotas mucho más grandes que en la emulsión original, típicamente apreciada por la separación macroscópica de la fase orgánica en experimentos de cremado.

Las gotas de macroemulsión son las más grandes e inestables de los tres tipos. Su tamaño varía de 1 a 100  $\mu\text{m}$  aproximadamente y la estabilidad está limitada a minutos. Las

gotas coalescen y se rompen continuamente por las fuerzas de corte ejercidas sobre el sistema. El tamaño de gota depende de los componentes del sistema (compuesto orgánico, estabilizador, relación de fases) y las características de mezclado (tipo de agitador y velocidad). Las microemulsiones son, en contraste, termodinámicamente estables (esto es indefinidamente estables) con tamaños de gota que varían de 1 a 100 nm. Se requieren cantidades relativamente grandes de mezcla de tensioactivos para preparar este tipo de emulsiones. Las miniemulsiones tienen características intermedias entre macro y microemulsiones en términos de tamaño de gota (50 nm a 1  $\mu\text{m}$ ) y estabilidad de la emulsión (Chern 2008).

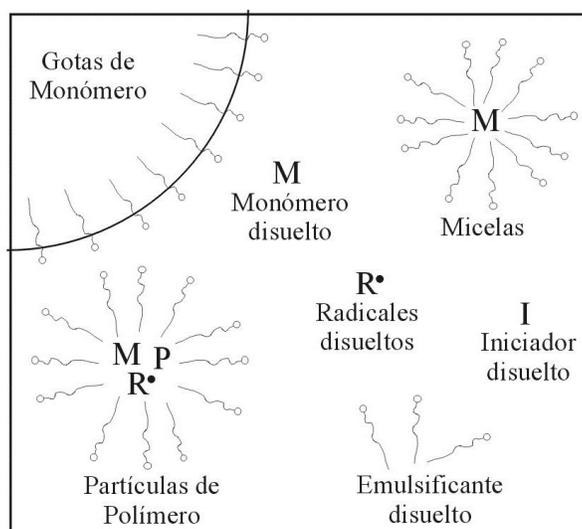
La función principal del iniciador es la de generar los radicales para que ocurra la polimerización. En el caso de polimerización en emulsión convencional generalmente el iniciador se encuentra totalmente disuelto en la fase acuosa, por lo que la generación de radicales ocurre en dicha fase (usualmente la cantidad de iniciador requerida no excede su límite de solubilidad en agua). Adicionalmente, cuando el iniciador es iónico (por ejemplo el persulfato de potasio, que se utiliza en este trabajo), su presencia repercute ya sea positiva o negativamente en la estabilidad del látex. La polimerización en fase acuosa produce oligómeros anfifílicos debido al grupo iónico proveniente del iniciador que se encuentra en el extremo de la cadena. Esto es, existe formación “in situ” de tensoactivo que contribuye a la estabilidad del látex. Debido a esto, en muchos casos es posible realizar polimerizaciones en emulsión libre de tensoactivo. Por otra parte, los iones producto de la disociación del iniciador afectan a la nube de iones (la llamada doble capa eléctrica) que envuelven a las partículas de látex, haciendo que éstas sean menos estables. Por lo general este efecto no es importante a las concentraciones de iniciador usualmente utilizadas en las polimerizaciones en emulsión con tensoactivo por encima de la CMC.

Hasta aquí se describió de forma general la función de cada uno de los componentes de manera independiente. Sin embargo, en la realidad el desempeño de cada uno de estos componentes repercute, directa o indirectamente y en mayor o menor grado, en el comportamiento de los otros componentes. Esta interrelación da lugar al complejo sistema de polimerización en emulsión.

### 1.3.1 Intervalos de la polimerización en emulsión

La primera teoría exitosa para explicar las características distintivas de la polimerización en emulsión se desarrolló en gran parte por Smith, Ewart y Harkins en la década de 1940, sobre la base de sus estudios del poliestireno (Odian, 2004). Harkins dividió arbitrariamente el mecanismo de la polimerización en emulsión en tres etapas o intervalos. Posteriormente, se ha reconocido que no todos los monómeros o sistemas se someten a estos tres intervalos particulares. Sin embargo, la descripción de Harkins, Smith y Ewart es un punto de partida útil para analizar polimerizaciones en emulsión.

**Intervalo 1:** Este intervalo tiene una duración de pocos minutos. El intervalo I (de nucleación) se lleva a cabo al inicio del proceso (del 12 al 20% de conversión) cuando el sistema contiene micelas hinchadas con monómero, gotas de monómero, moléculas de tensioactivo disueltas en el medio y radicales libres en la fase acuosa. La nucleación tiene lugar casi exclusivamente en las micelas, ya que las gotas de monómero no compiten de manera efectiva con las micelas, en cuanto a la captura de los radicales producidos en solución debido a su menor área superficial total (Fig. 1.1).



**Figura 1.1.** Intervalo 1, según el mecanismo de Harkins, de la polimerización en emulsión (nucleación micelar).

Las micelas son sitios de reacción más favorables para la polimerización debido a su alta concentración comparada con la del monómero en solución. Mientras la polimerización

ocurre, las micelas (ya transformadas en partícula de polímero) crecen por transferencia del monómero desde la solución acuosa, en la cual la concentración del monómero se mantiene debido a la disolución del monómero proveniente de las gotas de mismo monómero que se encuentran en el sistema (O dian, 2004).

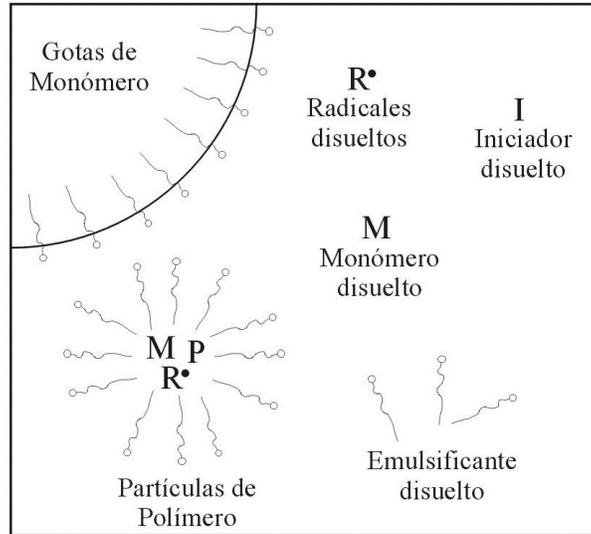
Existen dos mecanismos principales de nucleación de partículas: i) la nucleación micelar, que ocurre cuando los radicales de la fase acuosa reaccionan con el monómero disuelto en esta fase y crecen hasta ser absorbidos por las micelas; ii) la nucleación homogénea, que involucra la formación de radicales oligoméricos que se hacen insolubles y precipitan en sí mismos, las cuales subsecuentemente se estabilizan debido a que absorben tensioactivo y una posterior absorción de monómero los convierte en partículas similares a las formadas por nucleación micelar (Chern, 2006).

Es importante recalcar que la nucleación micelar es predominante cuando la concentración de tensioactivo se encuentra muy por encima de la CMC. En concentraciones cerca de la CMC, el proceso predominante de nucleación sigue siendo el micelar, pero también se presenta la nucleación homogénea. La situación es diferente cuando la concentración de tensioactivo se encuentra muy por debajo de la CMC, ya que las micelas se encuentran ausentes en esta situación y el proceso que ocurre en mayor medida es el de la nucleación homogénea.

Se ha sugerido la existencia de otro proceso importante de crecimiento para las primeras partículas de polímero formadas, en ocasiones llamadas partículas precursoras, que se refiere a la coagulación con otras partículas y no a su crecimiento por polimerización del monómero. Este proceso, llamado nucleación coagulativa, se considera como parte del proceso global de nucleación en la formación de partículas (Feeney *et al.*, 1984). Este ocurre cuando alrededor del 20% de conversión, la concentración del tensioactivo disminuye a un nivel por debajo de la CMC. Por lo tanto, las partículas precursoras crecen principalmente por coagulación entre ellas (muy pocas por propagación), hasta alcanzar un tamaño que les proporcione estabilidad y se conviertan en verdaderas partículas de polímero.

Bajo la nucleación micelar del intervalo 1, la desaparición de las micelas del sistema marca la finalización del mismo, que se caracteriza porque tanto el número de partículas como la velocidad de polimerización se incrementan drásticamente.

**Intervalo 2:** Luego de la desaparición de micelas, comienza el intervalo 2 (25-50% de conversión). En esta etapa no cambia el número de partículas ( $N_p$ ), porque no hay nueva nucleación y se supone ausencia de coagulación (Fig. 1.2).



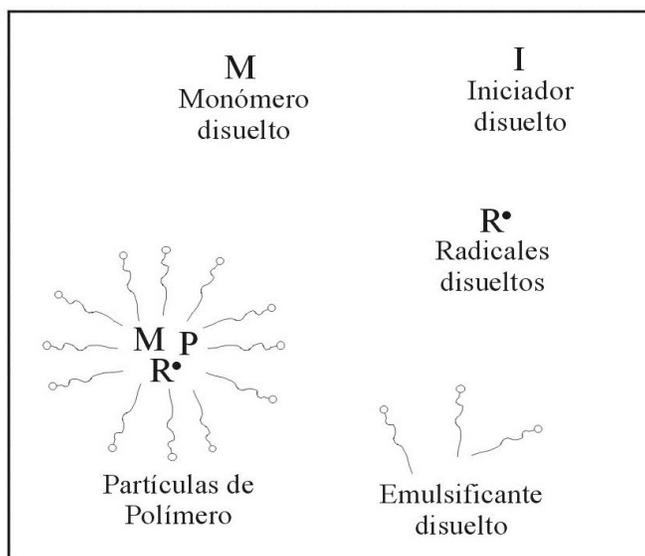
**Figura 1.2.** Intervalo 2, según el mecanismo de Harkins, de la polimerización en emulsión (crecimiento de partículas).

La conversión y la velocidad de polimerización son aproximadamente constantes. Existen gotas de monómero, por lo tanto continúa incrementándose el tamaño de partícula (intervalo de crecimiento de partículas) y proporcionando el monómero requerido para mantener el hinchamiento de las partículas en condiciones de saturación, y permitir el avance de la polimerización.

**Intervalo 3:** Al alcanzar una conversión entre 50 y 80%, la desaparición de las gotas de monómero marca el fin del intervalo 2 y el comienzo del 3 (intervalo de agotamiento del monómero, ver Fig. 1.3). En esta etapa, la velocidad de polimerización disminuye hasta cero debido a la disminución en la concentración de monómero. Las partículas ya no crecen, por el contrario, se contraen ligeramente y el número de partículas permanece constante.

La concentración de micelas disminuye en el intervalo 1 por dos razones: parte de las micelas se convierten en partículas de polímero (nucleación micelar) y otra parte desaparece porque las micelas se disgregan para restablecer el equilibrio termodinámico

entre el tensioactivo libre en la fase acuosa y el tensioactivo adsorbido en la creciente área interfacial de las partículas de látex. Las micelas que dan lugar a partículas representan una pequeña fracción de las micelas inicialmente presentes (entre el 1 y 0.1%).



**Figura 1.3.** Intervalo 3, según el mecanismo de Harkins, de la polimerización en emulsión (agotamiento).

El crecimiento de las partículas durante los intervalos 1 y 2 ocurre porque existe una restitución del monómero consumido en la polimerización dentro de las partículas, que ocurre por la transferencia de monómero desde las gotas a la fase acuosa y desde ésta a las partículas de polímero. Normalmente este proceso de transferencia de masa es muy rápido, de tal manera que en todo momento la concentración de monómero en cada una de las fases corresponde a la del equilibrio termodinámico. Por lo tanto, mientras existan gotas de monómero y radicales propagándose en el interior de las partículas, éstas continuarán creciendo.

En contraste con una polimerización en masa, en una polimerización en emulsión los sitios de polimerización se encuentran en compartimentos (las partículas de látex), donde los radicales de una partícula no tienen acceso directo a los radicales de otra sin la intervención de eventos de transferencia de masa entre las fases. Esto tiene un efecto muy profundo en la cinética de polimerización y en la masa molar del polímero. El hecho de que

los radicales crezcan de manera aislada hace que su tiempo de vida sea mayor (se tiene una velocidad de terminación baja) y lo tanto, en muchos casos, se pueden obtener mayores masas molares y conversiones que en un correspondiente sistema de polimerización en masa.

Bajo ciertas circunstancias (como tamaños grandes de partículas y/o coagulación de éstas) los efectos de la compartimentalización pueden reducirse y entonces el sistema se comporta de manera similar a una polimerización en masa. En estos casos se dice que se tiene un sistema pseudo-masa. La compartimentalización también tiene un efecto muy importante en la distribución de tamaños de partícula (PSD) de la cual se puede inferir información mecanística. Se forma una distribución de tamaños por dos razones: i) las partículas de látex no se forman todas a la vez, sino que la nucleación ocurre a lo largo del intervalo 1; ii) hay diferencias en las velocidades de crecimiento de las partículas: algunas partículas pueden dejar de crecer, temporalmente o definitivamente debido a que el(los) radical(es) que contienen puede experimentar reacciones de terminación o de transferencia de cadena seguida de la desorción del radical producido. Estas partículas inactivas se atrasan en su crecimiento con respecto a las activas, contribuyendo al ensanchamiento de la PSD. Por razones termodinámicas, la concentración de monómero en las partículas depende del tamaño de éstas, en especial para radios pequeños. Esto también contribuye a diferencias en las velocidades de crecimiento y por lo tanto, al ensanchamiento de la PSD.

### 1.3.2 Principales aspectos cuantitativos de la polimerización en emulsión

Una primera expresión para la velocidad de polimerización se obtiene considerando la velocidad de propagación que ocurre en una única partícula de polímero que contiene un radical ( $r_p$ ), y luego se considera el número total de tales partículas en el sistema estudiado.

Al comienzo de la polimerización en un sistema típico, la concentración de micelas es aproximadamente de  $10^{21} \text{ L}^{-1}$  y la velocidad de iniciación para la formación de radicales es del orden de  $10^{16} \text{ L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; en el inicio del intervalo 1 un radical se difunde dentro de una micela cada  $10^5 \text{ s}$  (Khaddazh *et al.*, 2012). A medida que el sistema avanza en el intervalo 1, este período de tiempo se reduce de forma muy pronunciada, ya que la concentración de las micelas es decreciente. Un radical entra en cada partícula de polímero cada 10 s en promedio durante los intervalos 2 y 3, donde  $N_p$  típicamente es del orden de  $10^{17} \text{ L}^{-1}$ . Una

vez dentro de la micela o partícula de polímero, un radical se propaga en la forma habitual con la  $r_p$  dependiente de la constante de velocidad de propagación ( $k_p$ ) y de la concentración de monómero  $[M]$  en la partícula:

$$r_p = k_p [M] \quad (1-13)$$

La concentración de monómero dentro de la partícula por lo general es bastante alta. En muchos casos, el volumen del monómero en una partícula hinchada en equilibrio se encuentra entre el 50 y el 85%. Los valores altos de  $[M]$ , de alrededor de 5 M, son comunes. La  $[M]$  varía muy poco con el tamaño de las partículas de polímero para los tamaños que son habituales en las polimerizaciones en emulsión convencionales.

La velocidad de polimerización ( $R_p$ ) en cualquier instante es dada por el producto de la concentración de partículas activas  $[P^*]$  y la velocidad de propagación en una partícula,  $r_p$  (Odian, 2004):

$$R_p = k_p [M][P^*] \quad (1-14)$$

donde  $[P^*]$  se puede expresar como:

$$[P^*] = \frac{N \bar{n}}{N_A} \quad (1-15)$$

donde  $N$  es el número de micelas más partículas,  $\bar{n}$  es el número promedio de radicales por micela más partícula y  $N_A$  es el número de Avogadro.

Al combinar las Ecs. (1-14) y (1-15) obtenemos la siguiente expresión para  $R_p$  (Odian, 2004):

$$R_p = \frac{N \bar{n} k_p [M]}{N_A} \quad (1-16)$$

El producto de  $N\bar{n}$  es igual a cero al inicio del intervalo 1, debido a que  $\bar{n} = 0$ . El valor de  $N$  disminuye,  $\bar{n}$  aumenta y el producto de  $N\bar{n}$  aumenta con el tiempo durante el intervalo 1. Al comienzo del intervalo 2, el valor de  $N$  alcanza el estado estacionario. En cambio,  $\bar{n}$  podría alcanzar o no un valor constante. El valor de  $\bar{n}$  permanecerá aproximadamente constante o aumentará en el intervalo 3, aunque una disminución en su valor podría producirse si la velocidad de iniciación disminuyera bruscamente por el agotamiento del iniciador en el sistema.

Es importante recalcar que para los intervalos 2 y 3 se puede considerar que  $N = N_p$  (número total de partículas) ya que en el caso ideal en estos intervalos solamente hay partículas de polímero (y no micelas).

El valor de  $\bar{n}$  durante los intervalos 2 y 3 es de importancia crítica en la determinación de  $R_p$  y ha sido el tema de mucho trabajo teórico y experimental. Se distinguen tres casos límites: I, II y III. Las principales diferencias entre ellos son: i) si ocurre o no la difusión de radicales fuera de las partículas de polímero (desorción); ii) el tamaño de partícula; iii) los modos de terminación; y iv) la relación entre las velocidades de inicio, absorción y terminación y la relación de éstas frente a los otros parámetros de reacción. Smith y Ewart (1948) analizaron los tres casos límites:

#### **Caso I ( $\bar{n} \ll 1$ ):**

Caso IA: la terminación en la fase acuosa es dominante. Esta situación es poco probable que ocurra en sistemas de polimerización en emulsión convencionales donde la población radical en las partículas es alta en comparación con la población en la fase acuosa.

Caso IB: la terminación en las partículas es dominante y ocurre a la entrada de un segundo radical en una partícula que ya contiene uno.

En ambas situaciones la desorción de los radicales libres de las partículas es muy importante, comparada con la absorción de los mismos. Generalmente, la desorción de los radicales es favorecida por un tamaño de partícula pequeño, por una alta constante de transferencia al monómero, y por una mayor solubilidad en agua de los radicales.

**Caso II ( $\bar{n} = 0.5$ ):**

Este es el caso que por lo general se describe en la bibliografía como el aplicable a la mayoría de las polimerizaciones en emulsión o al menos a las más conocidas.

La terminación en las partículas que contienen un radical es instantánea a la entrada de un segundo radical, la desorción de los radicales de las partículas es insignificante, no ocurre o es mucho menor que la velocidad de absorción de los mismos. Como la entrada de los radicales en las partículas se produce al azar, en un dado momento la mitad de las partículas de látex no tienen ningún radical (partículas durmientes), mientras que la otra mitad contienen 1 radical (partículas activas).

Para que un sistema de polimerización en emulsión pueda clasificarse en este caso, se requiere también que la velocidad de iniciación no sea excesivamente baja y que la terminación de radicales en la fase acuosa sea despreciable.

**Caso III ( $\bar{n} \gg 1$ ):**

En este caso, una fracción importante de las partículas de polímero deben contener dos o más radicales por partícula, para que  $\bar{n}$  pueda ser mucho mayor que 0.5, puesto que siempre habrá una fracción significativa que contendrá cero radicales por partícula. Esto puede ocurrir si el tamaño de partícula es grande, o la constante de velocidad de terminación es baja, mientras que la terminación en la fase acuosa y la desorción no son importantes y la velocidad de iniciación no es baja.

Aunque mucha de la bibliografía indica que el Caso II es el comportamiento predominante para todos los monómeros, los monómeros con alta solubilidad en agua y desorción significativa de radicales de polímero, tal como acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno y monómeros carboxílicos, siguen un comportamiento del Caso I bajo una variedad de condiciones de reacción (Sakai *et al.*, 2001); y en otros casos los sistemas pueden pasar de Caso II a Caso III, principalmente en el intervalo 3 y con partículas relativamente grandes. Esto último suele ocurrir en las polimerizaciones del estireno y del metacrilato de metilo, entre otros.

### 1.3.2.1 Grado de polimerización

El promedio en número del grado de polimerización en una polimerización en emulsión ( $\bar{X}_n$ ) puede ser obtenido teniendo en cuenta lo que ocurre en una sola partícula de polímero representativa del promedio. En ausencia de terminación en fase acuosa y de desorción de radicales desde las partículas, la velocidad a la que los radicales primarios entran en una partícula de polímero ( $r_i$ ) en promedio está dada por:

$$r_i = \frac{R_i}{N_p} \quad (1-17)$$

donde  $R_i$  es la velocidad de iniciación.

Para el Caso II  $r_i$  es igual a la velocidad de terminación ( $r_t$ ) de una cadena de polímero en las partículas, ya que ella se produce inmediatamente después de la entrada de un radical en una partícula de polímero en el que una cadena de polímero se está propagando, en ausencia de reacciones de transferencia de cadena y de desorción de radicales. El grado de polimerización es entonces la velocidad de crecimiento de una cadena de polímero dividido por la velocidad a la que los radicales primarios entran en la partícula, es decir, la Ec. (1-13) dividida por la Ec. (1-17) (con  $N = N_p$ ):

$$\bar{X}_n = \frac{r_p}{r_i} = \frac{N_p k_p [M]}{R_i} \quad (1-18)$$

Cabe señalar que el grado de polimerización en una polimerización en emulsión es sinónimo de la longitud de la cadena cinética o instantánea. Aunque la terminación sea bimolecular, uno de los radicales es normalmente primario (u oligomérico), y no contribuye de manera significativa al tamaño de la molécula de polímero muerto. Además, la derivación de la Ec. (1-18) supone la ausencia de terminación por algún tipo de transferencia de cadena. En presencia de esta última, el grado de polimerización se obtiene por:

$$\bar{X}_n = \frac{r_p}{r_i + \sum r_{tr}} \quad (1-19)$$

donde  $\sum r_{tr}$  es la suma de las velocidades de todas las reacciones de transferencia. La velocidad de una reacción de transferencia de cadena en una partícula de polímero que contiene un radical libre, está dada por la ecuación:

$$r_{tr} = k_{tr}[XA] \quad (1-20)$$

donde  $[XA]$  es la concentración del agente de transferencia en el sitio de reacción.

En las polimerizaciones homogéneas, se puede aumentar la velocidad de polimerización mediante el incremento de la velocidad de iniciación, pero el resultado es una simultánea reducción de la MM del polímero si las reacciones de terminación controlan la MMD. Bajo esas condiciones, ninguna variable experimental está disponible para aumentar  $R_p$  sin disminuir  $\bar{X}_n$ . La situación es muy diferente en la polimerización en emulsión. La velocidad y el grado de polimerización se pueden incrementar al mismo tiempo al aumentar el número de partículas de polímero a una velocidad constante de iniciación. Esta importante característica se debe a la compartimentalización de los radicales de propagación, lo que reduce la velocidad de terminación (Odián, 2004).

### 1.3.2.2 Número de partículas de polímero

El número de partículas de polímero es el determinante principal de la velocidad y del grado de polimerización, debido a esto aparece como el primer factor en las Ecs. (1-16) y (1-18). La formación (y estabilización) de partículas de polímero (tanto por nucleación micelar y por nucleación homogénea) involucra la adsorción de surfactante sobre las mismas. El número de partículas de polímero que pueden estabilizarse depende de la superficie total que puede estabilizar el tensioactivo presente en el sistema, que está dado por  $a_s[S]$ , donde  $a_s$  es el área superficial interfacial ocupada por una molécula de tensioactivo (o capacidad de recubrimiento) y  $[S]$  es la concentración total de tensioactivo en el sistema (las micelas, solución y gotitas de monómero). Sin embargo,  $N_p$  también es directamente dependiente de la velocidad de generación de radicales. La dependencia cuantitativa de  $N_p$  de  $a_s[S]$  y  $R_i$  está dada por:

$$N_p = k \left( \frac{R_i}{\mu} \right)^{2/5} (a_s[S])^{3/5} \quad (1-21)$$

donde  $\mu$  es la velocidad de crecimiento volumétrico de la partícula de polímero (que se puede determinar a partir de  $R_p$  y de consideraciones geométricas). El mismo tipo de funcionalidad se obtiene tanto para nucleación micelar, como para la nucleación homogénea; pero en ambos casos en ausencia de nucleación coagulativa, pudiendo variar el valor de los exponentes de acuerdo con la solubilidad en agua de los monómeros empleados. El valor del parámetro  $k$  para la nucleación micelar, está entre 0.37 y 0.53 y el que se adopte está en función de las hipótesis formuladas con respecto a las eficiencias relativas de captura de radicales por las micelas respecto de las partículas de polímero; y qué parámetro geométrico de la partícula (radio, área superficial o volumen) determina la velocidad en que las partículas de polímero capturan radicales. Se debe tener en cuenta que en general un número grande de partículas se asocia con tamaños de partícula pequeños y por el contrario un número pequeño, con un tamaño de partícula grande. La Ec. (1-21) conduce a la predicción de que el radio de la partícula dependerá inversamente en 0.20 y 0.13 del orden de  $[S]$  y  $R_i$ , respectivamente (Chern, 2008).

Al considerar la Ec. (1-21) junto con las Ecs. (1-16) y (1-18) se observa que tanto  $R_p$  como  $\bar{X}_n$  dependen inicialmente de la concentración total de tensioactivo elevado a la potencia 3/5. La  $R_p$  varía con respecto a la  $R_i$  elevada a 2/5, mientras que  $\bar{X}_n$  varía inversamente con la  $R_i$  elevada a 3/5. La  $R_i$  afecta al número de partículas de polímero formadas, que a su vez determinan la  $R_p$ . Sin embargo, una vez que un sistema de polimerización en emulsión ha alcanzado un estado de equilibrio con respecto a  $N_p$ , la  $R_i$  ya no tiene ningún efecto sobre la  $R_p$ , siempre que la iniciación siga ocurriendo y no afecte a  $\bar{n}$ . Además, hay que señalar que  $N_p$  se puede incrementar mediante el aumento de  $[S]$ , mientras se mantenga  $R_i$  constante. Por lo tanto, desde el punto de vista práctico, se puede aumentar simultáneamente  $R_p$  y  $\bar{X}_n$  mediante el aumento de  $N_p$ .

La ecuación que predice la dependencia de  $N_p$  con respecto a  $[S]$  y  $R_i$  para la formación de partículas de polímero por nucleación micelar y homogénea, está dada por (Feeney *et al.*, 1984):

$$N_p \propto R_i^{2/5} [S]^{0.4-1.2} \quad (1-22)$$

La aparición de la nucleación coagulativa no altera la dependencia de la potencia de  $2/5$  de  $N_p$  con respecto a  $R_i$ . Sin embargo, el mecanismo de nucleación coagulativa indica una dependencia más compleja de  $N_p$  con respecto a  $[S]$ . El exponente de  $[S]$  disminuye monótonicamente desde 1.2 hasta 0.4 con el aumento de  $[S]$ . La concentración de partículas de polímero es mayor y el tiempo de nucleación es más largo para los sistemas con altas concentraciones de tensioactivo. La formación de partículas de polímero se vuelve menos eficiente en tiempos más largos ya que hay una mayor tendencia para la captura de las partículas precursoras por parte de las partículas de polímero cuando las concentraciones de éstas son muy altas. En el caso límite de la nucleación micelar, el valor del exponente de  $[S]$  es de 0.6, como se indicó anteriormente.

Monómeros no polares tales como estireno, con poca tendencia a la desorción de radicales, generalmente cumplen bastante bien con la Ec. (1-21) mostrando la dependencia de  $N_p$  con respecto a  $[S]$  y  $R_i$  con valores de los exponentes de  $3/5$  y  $2/5$ , respectivamente. En cambio, monómeros tales como acetato de vinilo y cloruro de vinilo (que muestran un comportamiento que sigue el Caso I), tienden a mostrar una dependencia de  $N_p$  en  $S$  en línea con la predicha por la Ec. (1-22), con dependencia de  $N_p$  con respecto a  $[S]$  y  $R_i$  con valores de los exponentes de 1 y 0, respectivamente.

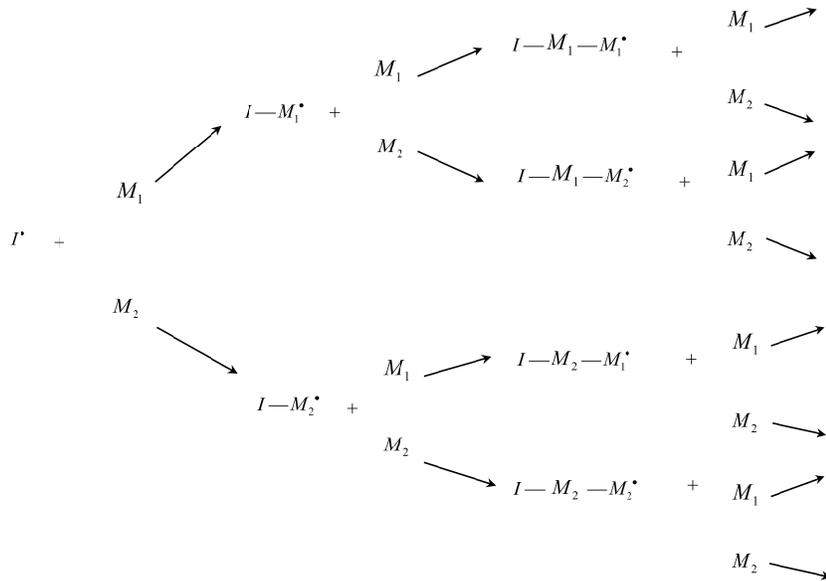
La estabilidad de las partículas de polímero disminuye durante los intervalos 2 y 3 debido al incremento de la superficie total de las partículas de polímero y la disminución de la cobertura de dicha superficie con tensioactivo. La disminución relativa de la estabilidad de las partículas parece ser insuficiente para causar la coalescencia mientras se mantenga la agitación debido a que  $N_p$  generalmente permanece constante. Sin embargo, en algunos sistemas, la estabilidad disminuye lo suficiente como para causar que las partículas se fusionen y  $N_p$  disminuya con la conversión (O'dian, 2004).

## 1.4 Polimerización multicomponente

### 1.4.1 Aspectos cinéticos básicos de la copolimerización

La polimerización por radicales libres es posible llevarla a cabo utilizando un solo monómero o mezclas de dos o más monómeros. La FRP simultánea de ellos se conoce

como copolimerización. Los copolímeros tienen muchas aplicaciones a nivel industrial, porque se pueden preparar polímeros con una amplia variedad de propiedades al variar la proporción de los diferentes monómeros que lo componen. La estructura de los copolímeros que se pueden obtener son: al azar, alternado, en bloque o injertado (Lovell *et al.*, 1997). Al igual que en la homopolimerización, la copolimerización vía radicales libres procede vía iniciación, propagación, terminación (por combinación y desproporción), transferencias (al monómero, iniciador, solvente, agentes de transferencia de cadena). La presencia de más de un tipo de monómero agrega mayor complejidad a la cinética de reacción, lo que se ilustra en la Fig. 1.4.



**Figura 1.4.** Posibles secuencias de propagación en la copolimerización de dos monómeros vía radicales libres.

Es evidente en este esquema que la presencia de más de un tipo de unidad estructural adiciona una dimensión extra al rango de los posibles polímeros que pueden obtenerse para una mezcla de monómeros dada. Para cada etapa de propagación, hay dos monómeros que se pueden incorporar a la cadena en crecimiento y surge una cantidad de radicales de propagación diferentes, cada uno diferente en su composición global, longitud

de secuencias y grupos terminales. Es decir, que además de la longitud de cadena y estereoquímica, los copolímeros pueden diferir en:

**Composición:** indica las cantidades relativas de cada unidad monomérica incorporada al copolímero.

**Longitud de secuencia:** es la forma en la que las unidades monoméricas se adicionan a la cadena polimérica. Dependiendo de la selectividad de los radicales en propagación (y de las condiciones de polimerización), es posible obtener un rango muy amplio de estructuras, desde copolímero alternado (ABABABABAB...) hasta un copolímero en bloques (AAAAAABBBBBBAAAAA...) o con cualquier cantidad de estructuras diferentes aleatorias o semialeatorias (BAAABBABABBB...). En las copolimerizaciones vía FRP, el producto usualmente resulta ser un copolímero aleatorio. En cambio, un copolímero alternante obtenido por FRP es un caso particular en que ambas especies propagantes prefieren añadir al otro monómero antes que el propio. Por otro lado, para obtener un copolímero en bloques por FRP se necesitarían que las dos especies propagantes (A y B) prefirieran reaccionar con su propio monómero antes que añadir el otro. Sin embargo, en este caso prácticamente no existen sistemas que cumplan con este requisito (Areziaga *et al.*, 2002).

**Composición terminal:** nos indica cual unidad monomérica (o secuencia de unidades monoméricas) se encuentra en el extremo activo de la cadena. Esto es importante si (como frecuentemente es el caso) se requiere una funcionalidad específica.

La FRP consta de tres etapas, cada una con constantes cinéticas diferentes; sin embargo, la etapa de propagación es la que afectará en mayor medida la composición del copolímero obtenido que las etapas de la iniciación y terminación. Con el objetivo de describir la cinética de reacción de la etapa de propagación para la polimerización vía radicales libres, se han desarrollado varios modelos matemáticos. A continuación, se muestra el modelo terminal para la copolimerización, el cual es uno de los más sencillos, donde la consideración fundamental es que la reactividad de un centro activo depende solamente de la unidad de monómero terminal de una cadena polimérica, e independiente de la composición previa de la cadena polimérica (Sjöblom, 2006).

En el caso de la polimerización de dos monómeros  $M_1$  y  $M_2$  donde la manera de iniciación puede ser vía radical, iónica o catiónica, la polimerización produce dos tipos de

especies de propagación, una con  $M_1$  en el extremo de propagación y otra con  $M_2$ . Lo que puede representarse con  $M_1^\bullet$  y  $M_2^\bullet$  donde ( $\bullet$ ) representa de igual manera un radical, un carboanión o un carbocatión como especie en propagación, dependiendo del caso particular. Si se asume que la reactividad de la especie en propagación depende solamente de la unidad monomérica en el extremo de la cadena, sólo son posibles cuatro reacciones de propagación. Los monómeros  $M_1$  o  $M_2$  se pueden agregar a cualquiera de los extremos de las cadenas crecientes ya sea la de  $M_1$  terminal o la de  $M_2$  terminal, como se observa en las siguientes ecuaciones:



donde  $k_{11}$  y  $k_{22}$  son las constantes de velocidad de homopropagación y  $k_{12}$ ,  $k_{21}$  son las constantes de velocidad de la propagación cruzada. Todas las reacciones de propagación se consideran irreversibles. El monómero  $M_1$  desaparece de las reacciones representadas por las Ecs. (1-23) y (1-25), mientras el monómero  $M_2$  desaparece en las reacciones representadas por la Ecs. (1-24) y (1-26). Las velocidades de desaparición de los dos monómeros están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1] \quad (1-27)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{22}[M_2^\bullet][M_2] \quad (1-28)$$

donde  $[M_1^\bullet]$  y  $[M_2^\bullet]$  representan las concentraciones de los radicales, y  $[M_1]$  y  $[M_2]$  representan las concentraciones de los monómeros correspondientes. Ahora bien, dividiendo la Ec. (1-27) por la Ec. (1-28), obtenemos la relación de las velocidades a las

cuales los monómeros  $M_1$  y  $M_2$  entran al copolímero, que representan la composición del copolímero como:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1]}{k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{22}[M_2^\bullet][M_2]} \quad (1-29)$$

Con el objetivo de eliminar los términos de las concentraciones de  $M_1^\bullet$  y  $M_2^\bullet$  de la ecuación anterior, debemos asumir concentraciones en estado estacionario para cada una de las especies reactivas,  $M_1^\bullet$  y  $M_2^\bullet$ . Además, para que las concentraciones de  $M_1^\bullet$  y  $M_2^\bullet$  permanezcan constantes, sus velocidades de interconversión deben ser iguales, es decir, las velocidades en las Ecs. (1-27) y (1-28) deben ser iguales:

$$k_{21}[M_2^\bullet][M_1] = k_{12}[M_1^\bullet][M_2] \quad (1-30)$$

La Ec. (1-29) puede ser reacomodada y combinada con la (1-27) para dar:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}k_{21}[M_2^\bullet][M_1]^2}{k_{12}[M_2]} + k_{21}[M_2^\bullet][M_1]}{k_{22}[M_2^\bullet][M_2] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1]} \quad (1-31)$$

Dividiendo tanto el numerador como el denominador del lado derecho de la Ec. (1-31) por  $k_{21}[M_2^\bullet][M_1]$ , y luego sustituyendo en el resultado los parámetros de relaciones de reactividad,  $r_1$  y  $r_2$ , que se definen como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (1-32)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (1-33)$$

Finalmente se obtiene una expresión de la composición instantánea del copolímero:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad (1-34)$$

La Ec. (1-34) muestra la relación molar de las dos unidades monoméricas en el copolímero, relacionada con la concentración de los monómeros  $[M_1]$  y  $[M_2]$  en el medio de reacción y de los parámetros  $r_1$  y  $r_2$ , los cuales representan las relaciones de reactividad de los monómeros.

Cada  $r_i$  es la relación de la constante de velocidad de homopropagación y la constante de velocidad de propagación cruzada. La tendencia de dos monómeros hacia la copolimerización se determina por los valores de  $r_i$  que se encuentran entre cero y la unidad. Por ejemplo, los valores de  $r_1$  mayores a la unidad significan que  $M_1^*$  reacciona preferentemente con  $M_1$  en lugar de  $M_2$ , mientras que valores de  $r_1$  menores que la unidad significan que  $M_1^*$  reacciona preferentemente con  $M_2$  en vez de con  $M_1$ . Por otro lado el valor de  $r_1$  igual a cero significa que  $M_1^*$  es incapaz de reaccionar con una molécula de  $M_1$  mediante homopolimerización, por lo tanto siempre reaccionará con  $M_2$  (copolimerización alternante). Por lo tanto, cuando  $r_1 = r_2 = 1$ , a cada extremo propagante le da lo mismo reaccionar consigo mismo o con el otro (copolimerización ideal), produciéndose un copolímero al azar, cuya composición global es igual a la de la carga inicial de monómeros. En la mayoría de los casos reales, generalmente se verifica que  $0 < r_1 r_2 < 1$ , es decir, casos intermedios entre los sistemas ideal y alternante (Areziaga *et al.*, 2002).

La Ec. (1-34), que indica la composición instantánea, puede expresarse en función de las fracciones molares de la alimentación (mezcla de monómeros) y de la composición del copolímero. Así, se define la fracción molar instantánea de  $M_1$  en la mezcla de monómeros ( $f_1$ ) como:

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (1-35)$$

y la del copolímero que se está formando ( $F_1$ ), como:

$$F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (1-36)$$

Entonces, la Ec. (1-34) puede convertirse en la siguiente expresión para el cálculo de la composición instantánea:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (1-37)$$

Esta ecuación relaciona la composición del copolímero que se está formando en un instante dado a expensas de las concentraciones relativas de monómeros que existen en ese momento en la mezcla de monómeros presente en el sitio de reacción.

#### 1.4.2 Aspectos cinéticos y ecuaciones básicas para una terpolimerización

El proceso en el que tres monómeros se polimerizan simultáneamente se llama terpolimerización o polimerización ternaria. El enfoque principal para el análisis de la terpolimerización es mediante la aplicación de los conceptos y técnicas ya previamente desarrollados para un sistema de dos componentes.

Alfrey y Goldfinger (1944a) derivaron las primeras ecuaciones de composición para sistemas ternarios. En su enfoque, se consideran tres radicales crecientes activos durante la terpolimerización de tres monómeros  $M_1$ ,  $M_2$ , y  $M_3$ . Esto da lugar a nueve reacciones diferentes de propagación de acuerdo al modelo terminal, como se muestra en las siguientes ecuaciones:





donde  $k_{ij}$  es la constante de velocidad de propagación entre el radical  $i$  y el monómero  $j$ ,  $M_i^\bullet$  es el radical terminando en el monómero  $i$ , y  $M_i$  denota el monómero  $i$ .

Las ecuaciones que representan las velocidades de desaparición de cada monómero pueden ser escritas de la siguiente manera:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1] + k_{31}[M_3^\bullet][M_1] \quad (1-47)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{22}[M_2^\bullet][M_2] + k_{32}[M_3^\bullet][M_2] \quad (1-48)$$

$$-\frac{d[M_3]}{dt} = k_{13}[M_1^\bullet][M_3] + k_{23}[M_2^\bullet][M_3] + k_{33}[M_3^\bullet][M_3] \quad (1-49)$$

donde  $[M_i^\bullet]$  representa las concentraciones de los radicales, y  $[M_i]$  representa la concentración del monómero  $i$  libre, todas las especies en la mezcla de polimerización.

De manera análoga a lo visto en **1.4.1**, al asumir que las concentraciones de cada una de las especies reactivas se encuentran en estado estacionario, podemos obtener las tres siguientes relaciones algebraicas:

$$k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{13}[M_1^\bullet][M_3] = k_{21}[M_2^\bullet][M_1] + k_{31}[M_3^\bullet][M_1] \quad (1-50)$$

$$k_{21}[M_2^\bullet][M_1] + k_{23}[M_2^\bullet][M_3] = k_{12}[M_1^\bullet][M_2] + k_{32}[M_3^\bullet][M_2] \quad (1-51)$$

$$k_{31}[M_3^\bullet][M_1] + k_{32}[M_3^\bullet][M_2] = k_{13}[M_1^\bullet][M_3] + k_{23}[M_2^\bullet][M_3] \quad (1-52)$$

Combinando las Ecs. (1-50), (1-51) y (1-52) junto con las expresiones de velocidad de las Ecs. (1-47), (1-48) y (1-49), y también sustituyendo la concentración del monómero  $i$

por su respectiva fracción molar; obtenemos el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales (Alfrey y Goldfinger, 1944b):

$$\frac{df_1}{df_2} = \frac{f_1 \left( \frac{f_1}{r_{21}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{31}r_{23}} \right) \left( f_1 + \frac{f_2}{r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}} \right)}{f_2 \left( \frac{f_1}{r_{12}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{32}} \right) \left( f_2 + \frac{f_1}{r_{21}} + \frac{f_3}{r_{23}} \right)} \quad (1-53)$$

$$\frac{df_1}{df_3} = \frac{f_1 \left( \frac{f_1}{r_{21}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{31}r_{23}} \right) \left( f_1 + \frac{f_2}{r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}} \right)}{f_3 \left( \frac{f_1}{r_{13}r_{21}} + \frac{f_2}{r_{23}r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{23}} \right) \left( f_3 + \frac{f_1}{r_{31}} + \frac{f_2}{r_{32}} \right)} \quad (1-54)$$

Además, con las Ecs. (1-53) y (1-54), podemos obtener:

$$\frac{df_3}{df_2} = \frac{f_3 \left( \frac{f_1}{r_{13}r_{21}} + \frac{f_2}{r_{23}r_{12}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{23}} \right) \left( f_3 + \frac{f_1}{r_{31}} + \frac{f_2}{r_{32}} \right)}{f_2 \left( \frac{f_1}{r_{12}r_{31}} + \frac{f_2}{r_{21}r_{32}} + \frac{f_3}{r_{13}r_{32}} \right) \left( f_2 + \frac{f_1}{r_{21}} + \frac{f_3}{r_{23}} \right)} \quad (1-55)$$

donde  $f_i$  es la fracción molar del monómero libre  $i$  en la mezcla de polimerización y  $df_i$  es la fracción molar del monómero  $i$  incorporado a las cadenas de polímero. Las relaciones de reactividad se definen, de forma análoga a la copolimerización, como:

$$r_{12} = \frac{k_{11}}{k_{12}}; r_{13} = \frac{k_{11}}{k_{13}}; r_{21} = \frac{k_{22}}{k_{21}}; r_{23} = \frac{k_{22}}{k_{23}}; r_{31} = \frac{k_{33}}{k_{31}}; r_{32} = \frac{k_{33}}{k_{32}} \quad (1-56)$$

Con el fin de encontrar la composición instantánea de un terpolímero, mediante el uso de las ecuaciones de composición (1-53) y (1-54), es necesario conocer el valor de las seis relaciones de reactividad. Además, otra condición importante es que ningún valor de relación de reactividad puede ser infinito o igual a cero.

Finalmente, las Ecs. (1-53), (1-54) y (1-55) son del tipo diferencial, pero si asumimos que la polimerización no continúa hasta altas conversiones y se queda en la

---

región de baja conversión (3-5%), puede asumirse que  $df_i \approx F_i$ , que es la fracción molar instantánea del monómero  $i$  en el polímero resultante (Ham, 1966). Por lo tanto, a muy bajas conversiones, la composición del terpolímero acumulado (experimental) se puede equiparar a la composición instantánea del terpolímero,  $F_i$ , desde el punto de vista de la recopilación de datos (Zhou, 2004).

## CAPÍTULO 2

# **CARACTERIZACIÓN MOLECULAR DEL POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE EXCLUSIÓN POR TAMAÑO Y POR ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

## **2.1 Introducción**

La cromatografía líquida de exclusión por tamaños en fase orgánica (SEC orgánica) alcanzó un gran auge en la década de los setenta, quedando bien establecidos tanto los fundamentos teóricos como los efectos secundarios que podían afectar al mecanismo de separación estérica.

La investigación de polielectrolitos por SEC en fase acuosa muestra diversas peculiaridades si la comparamos con la SEC aplicada a polímeros poco polares y diluidos en solventes orgánicos comunes. El fraccionamiento de las macromoléculas en la técnica SEC es determinado principalmente por su volumen hidrodinámico. En SEC acuosa es difícil lograr que la elución de los polielectrolitos (tanto naturales como sintéticos) siga un mecanismo de exclusión pura. Un rasgo característico de los polielectrolitos es la dependencia de su volumen hidrodinámico en solución con el pH y la fuerza iónica del solvente (Sorci y Reed, 2002). A valores bajos de pH y de fuerza iónica del solvente, las macromoléculas se encuentran desenrolladas o hinchadas (“polyelectrolyte swelling”), por lo que los volúmenes hidrodinámicos aumentan y consecuentemente se reducen los volúmenes de retención. Por ello, tanto el control de los valores de pH, como la fuerza iónica del “carrier” son factores determinantes para llevar a cabo una adecuada caracterización de las distribuciones de las masas molares de los polímeros electrolíticos.

En los últimos años, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR) ha demostrado ser una de las técnicas más potentes y útiles para comprender la estructura y la dinámica de las macromoléculas en disoluciones acuosas. Como técnica para la determinación de estructuras con resolución a nivel atómico, presenta ventajas respecto a la

difracción de rayos X, que requiere una cristalización previa de la sustancia, no siempre posible, y que limita su estudio al estado cristalino.

La NMR reúne varias características que le confieren una peculiaridad especial dentro de las técnicas espectroscópicas. En principio, para describir un experimento de NMR no basta con una descripción en términos de niveles de energía y transiciones entre ellos; paralelamente a sus amplias posibilidades como técnica espectroscópica existen varios fundamentos teóricos complejos. Así, por ejemplo, una característica especial de la NMR es la facilidad con que pueden generarse y manipularse “coherencias de espines” con vidas medias relativamente grandes, mientras que en otras técnicas espectroscópicas crear coherencias es bastante difícil y en todo caso son de vidas medias muy cortas. Por otro lado, la NMR refleja de forma directa las estructuras químicas de las moléculas en parámetros tales como el desplazamiento químico y el acoplamiento escalar, incluso las distancias internucleares se pueden estimar a través del Efecto Nuclear Overhauser, NOE, (Breitmaier, 2002).

Otra característica peculiar reside en la escala de tiempo de la NMR; los tiempos de relajación relativamente largos que caracterizan a la NMR, hacen posible abordar estudios de procesos moleculares dinámicos que serían demasiado lentos para ser estudiados con otras técnicas espectroscópicas (Mitchell y Costisella, 2007).

No obstante, la NMR tiene ciertas limitaciones que representan desventajas frente a las otras técnicas espectroscópicas. La más trascendente es la poca sensibilidad que caracteriza intrínsecamente al fenómeno. Muchos de los esfuerzos en el desarrollo de la instrumentación y la metodología experimental se han dirigido hacia el aumento de la señal y reducción del ruido, el uso de campos magnéticos más intensos, el desarrollo de métodos de detección inversa, el diseño de sondas optimizadas para ciertas aplicaciones, etc. La sensibilidad limitada tiene una incidencia especial en el caso de los polielectrolitos y biopolímeros, porque las cantidades o las concentraciones necesarias para el experimento son en muchos casos superiores a las disponibles o a las solubilidades (Fawcett, 1996).

Otra limitación intrínseca, radica en la pequeña dispersión de líneas espectrales; esto trae como consecuencia que, en el estado actual del desarrollo tecnológico de la NMR, la resolución de estructuras tridimensionales es sólo posible para macromoléculas de peso molecular no muy elevado.

## 2.2 Caracterización de masas molares por cromatografía líquida de exclusión por tamaños

La cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), también conocida como cromatografía de permeación por geles (GPC), es una técnica analítica para la caracterización de las distribuciones de masas molares (MMD) basada en la separación por tamaños de las moléculas de polímero en solución. Desde sus inicios (1961), la SEC se ha transformado en una técnica analítica prominente y extensamente usada para estimar las MMDs.

La separación de las moléculas de diferentes tamaños ocurre en una o varias columna(s) cromatográfica(s) rellena(s) de partículas de un gel poroso, por lo general constituido de un polímero altamente entrecruzado (por ejemplo, un copolímero de estireno y divinilbenceno) o con materiales cristalinos porosos.

Una muestra de una solución diluida del polímero se inyecta en una corriente de fluido “carrier” (orgánico o un buffer acuoso, según el caso) que se transporta a través de la columna. Cuando las moléculas de polímero disueltas fluyen por el relleno, se van difundiendo y distribuyendo en la estructura interna del gel poroso, de acuerdo a la distribución de tamaños de los poros del gel. Las moléculas más grandes pueden entrar sólo en una pequeña fracción de los poros internos del gel, o son completamente excluidas; las moléculas de polímero más pequeñas penetran en una fracción más grande, en el interior del gel. De esta forma, las especies eluyen de la columna en orden decreciente de tamaño molecular: las moléculas más grandes dejan la columna primero, y las moléculas más pequeñas son las últimas en salir (Dubin, 1988).

La SEC es una técnica relativa para caracterizar masas molares (MM), por lo que se requiere de una calibración a fin de convertir los datos experimentales (los cromatogramas) en la MMD. Un cromatograma SEC es una señal medida con un detector en función del tiempo. A su vez, el eje de tiempos ( $t$ ) puede transformarse en un eje de volúmenes retención (o de elución) ( $V_e$ ), multiplicando por el caudal volumétrico constante del fluido carrier ( $F$ ), según  $V_e = F.t$ .

Los detectores típicos de SEC son: refractómetro diferencial o de índice de refracción diferencial (DR), de absorción ultravioleta (UVD), de viscosidad específica (VISCD) y de dispersión de luz (LSD).

Una columna específica o un juego de columnas conectadas en serie (cada una con geles de diferentes distribuciones de tamaños de poros) se calibra con estándares de MMs conocidas para obtener una relación entre la MM y el  $V_e$  del pico del cromatograma. Comercialmente se dispone de una variedad de homopolímeros con MMD estrechas que son a menudo utilizados como estándares de calibración, siendo los más comunes los estándares de poliestireno, en el caso de SEC en fase orgánica. Dichos estándares son usualmente sintetizados vía polimerización aniónica, obteniéndose polímeros de MMD angostas en una amplia gama de masas molares.

A través de una adecuada calibración en SEC, se pueden obtener valores precisos, reproducibles y bastante aproximados de las MMs medias y MMD, para los casos de homopolímeros lineales y copolímeros de composición bastante uniforme. Dependiendo del tipo de polímero (simple o complejo), de los estándares disponibles, y de la instrumentación, existen distintas metodologías recomendadas para la calibración en SEC. En el caso de polímeros complejos, es esencial la utilización de sensores de masa molar, que permiten determinar las MMs durante la medición (Meira *et al.*, 2004).

Si se trata de polímeros simples, la calibración directa se obtiene con un “set” de estándares angostos de naturaleza química similar a la del polímero a analizar. Para ello, se correlacionan las MMs de los picos de los cromatogramas con sus correspondientes  $V_e$ , mediante un polinomio:

$$\log\{M(V_e)\} = a + bV_e + cV_e^2 + dV_e^3 + \dots \quad (2-1)$$

donde  $M$  representa la MM y los coeficientes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ... se obtienen por regresión polinómica de los datos. En la zona de fraccionamiento lineal de las columnas, la curva de calibración es usualmente lineal. En general, un polinomio de tercer orden ajusta adecuadamente el conjunto de datos experimentales.

La principal limitación de la técnica SEC, cuando se utiliza calibración directa convencional, reside en que las MMs obtenidas son relativas al sistema polímero/solvente/columnas utilizado para calibrar. Por lo tanto, es importante recalcar que la curva de calibrado directo obtenida con una serie de patrones de un polímero concreto es válida en principio, sólo para este polímero con el conjunto de columnas y el

solvente utilizado. Al hacer extensivo el uso de la calibración directa en la caracterización de un polímero distinto a los estándares, se comete un error originado en las diferencias entre las interacciones de ambos polímeros con el solvente carrier y las columnas. El motivo por el cual se utilizan calibraciones directas no específicas al polímero incógnita, es la no disponibilidad de estándares angostos para la mayoría de los polímeros. Cuando las aproximaciones no son válidas para el polímero a analizar por calibración directa, entonces existe la posibilidad de utilizar la denominada calibración universal (Chiantore, 2004).

La concentración de la muestra es una variable de operación importante en SEC, porque en general el volumen de retención de un polímero aumenta con el incremento de concentración de la muestra. La dependencia entre la concentración y el volumen de retención es más pronunciada para los polímeros de masas molares más grandes; y difícilmente notable en polímeros con masas molares menores a  $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Algunas veces se han observado corrimientos a concentraciones tan bajas como 0.01% ( $0.1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ). El incremento en el volumen de retención debido al aumento de la concentración del polímero, se asocia a una reducción en el volumen hidrodinámico de las moléculas del polímero en la solución. Por otra parte, es importante diferenciar el efecto de la “concentración” con el efecto de “sobrecarga”, el cual se produce al inyectar un volumen relativamente grande de la muestra en solución, observándose un aumento apreciable en el volumen de retención, incluso para polímeros de baja masa molar (Mori, 2004).

Para una muestra con una MMD ancha y elevada concentración, los efectos de cambio en el volumen de retención medio, el ensanchamiento del cromatograma y su posible sesgado, deben ser corregidos mediante algún procesamiento de las mediciones (Netopilík, 2006; Cáceres, 2011).

### **2.2.1 Caracterización de masas molares del poli(ácido acrílico) por SEC**

La MMD de los polielectrolitos afecta algunas propiedades físicas, tales como la viscosidad de las soluciones, la fuerza adhesiva y el poder dispersante (Wu, 1999). La estimación de la MMD de un polielectrolito por SEC, implica superar dos obstáculos importantes: (i) asegurar el mecanismo de exclusión por tamaños, y (ii) disponer de la calibración de masas molares adecuada. Sin embargo, existen problemas colaterales que

pueden afectar la determinación de las masas molares absolutas, como son la dificultad de conseguir estándares específicos y de estructura lineal.

Para analizar poli(ácido acrílico) (PAA) por SEC, se recomienda utilizar buffers de fosfatos como fase móvil (FM), con el agregado de sales de nitrato de sodio (para controlar la fuerza iónica), y columnas con rellenos a base de polimetacrilato hidroxilado. Myers (2002) caracterizó muestras de PAA utilizando FMs de fosfatos a dos pH distintos: 4.5 y 7.0. En general, se acepta que a pH = 7.0 el fraccionamiento es por exclusión pura, mientras que a pH = 4.5 algunas moléculas de mayor MM parecen ser retenidas en las columnas por la interacción electrostática.

El equipamiento y las condiciones de trabajo utilizadas en esta Tesis, tanto para la calibración como para las caracterizaciones, se detallan a continuación:

- *Cromatógrafo*: Waters, modelo 1525.
- *Columnas*: Juego de 5 columnas Ultrahydrogel (Waters, 7.8 mm × 300 mm). Tamaños de poro: 120, 250, 500, 1000, 2000 Å. Límites de fraccionamiento:  $5 \times 10^3$ ,  $8 \times 10^4$ ,  $4 \times 10^5$ ,  $1 \times 10^6$ , y  $7 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup>.
- *Detector*: Refractómetro Diferencial, Waters 2414, Modelo 410.
- *Fase móvil (FM)*: solución acuosa de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/NaHPO<sub>4</sub> 50 mM, ajustada a pH=7 + NaNO<sub>3</sub> 50 mM. NaN<sub>3</sub> a 200 ppm para inhibir el crecimiento microbiano.
- *Condiciones de Trabajo*:
  - i) Caudal: 0.8 mL/min
  - ii) Temperatura de detección: 30 °C
  - iii) Volumen de inyección: 200 µL

Para la calibración lineal “base” de PAA por SEC/DR [ $\log M_{p,PAA}(V_e)$ ] se utilizaron doce patrones de PAA. Los patrones se pesaron y disolvieron en la FM ajustada a un pH de 7.0. La concentración de cada uno de los patrones de PAA fue de aproximadamente 0.5 mg.mL<sup>-1</sup>, es decir la menor concentración posible a la cual se obtuviera una señal con relativamente poco ruido y a la vez evitar los fenómenos de desplazamiento (hacia mayores  $V_e$ ) y ensanchamiento del cromatograma. Las soluciones se filtraron con un filtro de 0.20 µm (GHP ACRODISC GF) previo a su inyección.

Para la calibración lineal “base” de pululanos por SEC/DR [ $\log M_{p,Pul}(V_e)$ ] se utilizaron ocho estándares (P1 a P8) según condiciones previamente utilizadas en trabajos del Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización del INTEC (Yossen, 2006; Cáceres 2011). Asumiendo que los estándares P1, P2,..., están ordenados en MM crecientes, se prepararon dos mezclas de patrones de pululanos ( $M1 = P1 + P3 + P5 + P7$ ; y  $M2 = P2 + P4 + P6 + P8$ ). Las concentraciones utilizadas de cada uno fueron de aproximadamente 1.0 mg/mL. Estas mezclas se procesaron de manera similar a los patrones de PAA.

Las características moleculares de los patrones de PAA (American Polymer Standards Corporation) y de pululanos (Shodex Standard P-82, Showa Denko), así como los volúmenes de elución de los picos ( $V_p$ ), se presentan en la Tablas 2.1 y 2.2.

Con estos datos se obtienen las respectivas curvas de calibración base por medio de regresión lineal. Como se observa en la Figura 2.1, los puntos experimentales se ubican bastante cerca de las rectas obtenidas por regresión para ambos set de patrones. Además, el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) indica para cada caso que la regresión lineal empleada explica razonablemente la variabilidad de  $\log M_p$  con respecto a  $V_p$ . Sin embargo, es importante observar que la precisión promedio cuadrático ( $\Delta V_{p,prom}$ ) de los patrones de pululanos es superior a la de los patrones de PAA (comparar Tabla 2.1 con Tabla 2.2), debido principalmente a la mayor polidispersidad de estos últimos. Por lo tanto, la curva de calibración de PAA tendrá una mayor influencia en la incertidumbre en la medición de las MMs, como se analizará más adelante.

El  $\Delta V_{p,prom}$  se calcula por medio de:

$$\Delta V_{p,prom} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^i (\Delta V_{p,i})^2}{n_p}} \quad (2-2)$$

donde  $\Delta V_{p,i}$  es la diferencia entre los  $V_p$  de cada patrón y  $n_p$  es el número total de patrones utilizados.

**Tabla 2.1.** Calibración base SEC/DR con estándares de PAA.

Patrón	$M_p$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_w/M_n$ (-)	$V_p^*$ (mL)
PAA1	900	1300	1.57	44.662
				44.720
PAA2	1250	1930	1.57	43.842
				43.662
PAA3	1770	2400	1.45	43.192
				43.069
PAA4	2925	3800	1.67	42.028
				42.072
PAA5	4100	5660	1.64	41.022
				41.014
PAA6	5800	6950	1.87	40.994
				40.994
PAA7	7500	8300	1.34	40.216
				40.031
PAA8	28000	37100	1.62	36.646
				36.583
PAA9	62900	83400	1.74	34.999
				34.947
PAA10	115000	131200	1.74	33.614
				33.468
PAA11	130500	165300	1.69	33.002
				33.360
PAA12	193800	249200	1.60	31.191
				31.183
				$\Delta V_{p,prom} \pm 0.142$

\* Las inyecciones de cada patrón son por duplicado.

En la Tabla 2.3 se muestra un resumen de los parámetros de las nueve curvas de calibración obtenidas y utilizadas durante la investigación. La diferencia entre estas curvas se debe a que fueron determinadas en diferentes épocas, y entonces no pueden asegurarse condiciones experimentales exactamente iguales. Los valores de los coeficientes de determinación son elevados y parecidos entre sí, por lo cual se puede decir que el método utilizado es estable.

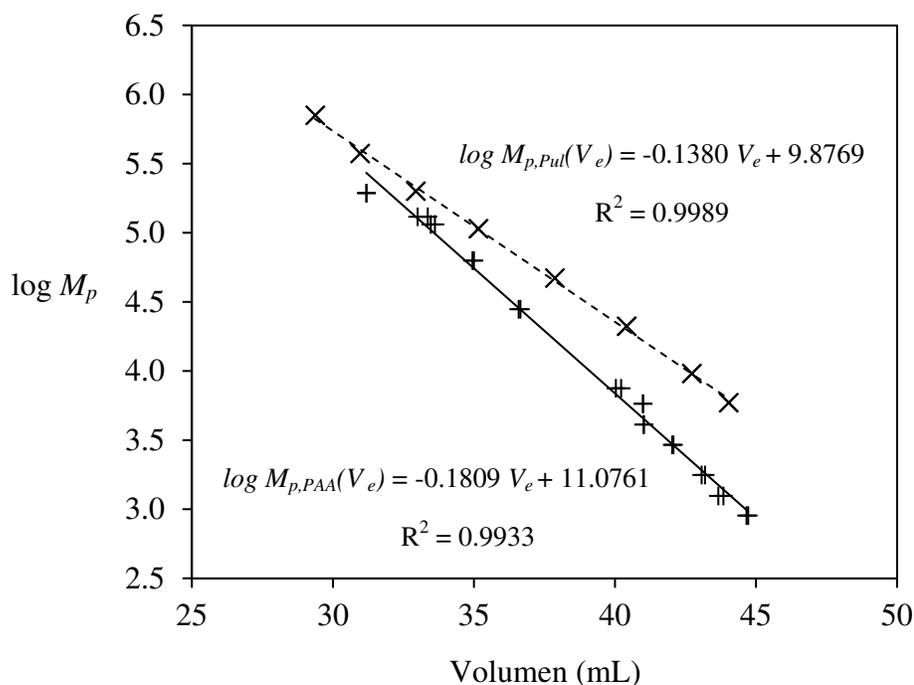
**Tabla 2.2.** Calibración base SEC/DR con estándares de pululanos.

Patrón	$M_p$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_w/M_n$ (-)	$V_p^*$ (mL)
P1	5900	6370	1.08	44.042
				44.022
P2	9600	10560	1.10	42.715
				42.737
P3	21100	22600	1.07	40.426
				40.402
P4	47100	49900	1.06	37.864
				37.874
P5	107000	120000	1.12	35.170
				35.144
P6	200000	224000	1.12	32.929
				32.950
P7	375000	424000	1.13	30.974
				30.954
P8	708000	871000	1.23	29.365
				29.381
$\Delta V_{p,prom}$				$\pm 0.020$

\* Las inyecciones de cada patrón son por duplicado.

También se graficaron los valores de las pendientes de las curvas de calibración (*a*) y de las ordenadas al origen (*b*) con el objetivo de observar su variabilidad a lo largo del tiempo (Fig. 2.2). Estas se compararon con la calibración base de pululanos (la cual fue la primera calibración realizada), representada por el eje horizontal.

La diferencia máxima entre la pendiente de la curva de calibración base y las pendientes de las curvas de calibración de trabajo es de -2.83%. La diferencia máxima entre la ordenada al origen de la curva de calibración base y las curvas ordenadas de las curvas de calibración de trabajo es de sólo 0.46%.



**Figura 2.1.** Curvas “base” de calibración lineal directa de patrones de PAA y de pululanos. Donde  $\log M_{p,Pul}(V_e)$  y  $\log M_{p,PAA}(V_e)$  representan los logaritmos de las masas molares de los picos de los estándares de pululanos y PAA respectivamente;  $V_e$  representan los volúmenes de retención de los estándares; y los  $R^2$  representan los valores de los coeficientes de determinación.

**Tabla 2.3.** Variabilidad de las curvas de calibración (base pululanos) utilizadas durante la Tesis.

Nº	<i>a</i>	<i>b</i>	R <sup>2</sup>
<b>Base*</b>	<b>9.8769</b>	<b>0.1380</b>	<b>0.9989</b>
1	9.9036	0.1371	0.9971
2	9.8917	0.1362	0.9980
3	9.8748	0.1341	0.9985
4	9.8646	0.1377	0.9988
5	9.9062	0.1381	0.9985
6	9.9204	0.1390	0.9981
7	9.9220	0.1392	0.9980
8	9.9199	0.1389	0.9984
9	9.9187	0.1369	0.9970

\* Parámetros *a* y *b* de la calibración base pululanos.

Debido a los elevados costos de los estándares de PAA, las sucesivas calibraciones de PAA se estimaron a partir de las calibraciones realizadas con pululanos. Así, comparando las calibraciones base de PAA y de pululanos, las calibraciones actualizadas de PAA “actualizadas” se obtuvieron según:

$$\log M_{p, PAA} (Ve)_{Act} = -b_{PAA, Act} V_e + a_{PAA, Act} \quad (2-3)$$

donde:

$$b_{PAA, Act} = 0.1809 + (b_{pul, Act} - 0.1380) = b_{pul, Act} + 0.0429 \quad (2-4)$$

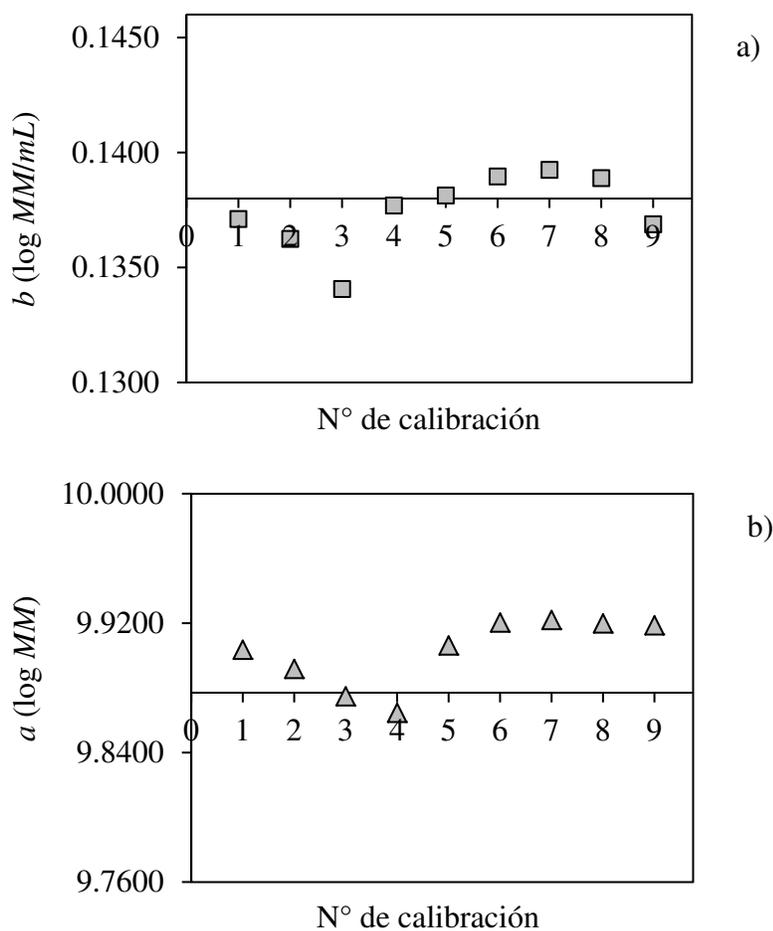
y:

$$a_{PAA, Act} = 11.0761 + (a_{pul, Act} - 9.8769) = a_{pul, Act} + 1.1992 \quad (2-5)$$

Las Ecs. (2-4) y (2-5) sugieren que los incrementos o decrementos en los valores de *a* y *b* en las regresiones observadas entre dos calibraciones con patrones de pululanos son equivalentes a las que se observarían entre dos calibraciones con patrones de PAA. Luego, con esta calibración lineal de PAA indirecta y actualizada, se determinan las MMs de las muestras de PAA.

Los valores tanto de  $a$  como  $b$  presentan variabilidades aleatorias y pequeñas a lo largo del tiempo (Fig. 2.2, pudiéndose aceptar que la hipótesis adoptada de relacionar las curvas de calibración de pululanos con la curva base de PAA es aceptable).

Las muestras de PAA se analizaron con la misma fase móvil y las mismas condiciones descritas para las calibraciones. Al utilizar estas condiciones operativas, se asume que se logra un fraccionamiento molecular por exclusión pura.



**Figura 2.2.** Variabilidad en: a) las pendientes ( $b$ ) y b) de las ordenadas al origen ( $a$ ) de las curvas de calibración de pululanos.

### 2.2.1.1 Corrección del ensanchamiento y desplazamiento de los cromatogramas

Se utilizó la metodología y la rutina propuesta por Cáceres (2011) para corregir las desviaciones de las MMs debidas al desplazamiento y ensanchamiento de los

cromatogramas en función de la concentración de la muestra. Esta metodología surgió por la baja relación señal/ruido encontrada en el procesamiento de los cromatogramas a concentraciones iguales o menores a  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$ . Se realizaron diluciones decrecientes de los PAA utilizados como patrones y se determinaron para cada caso la ubicación del  $V_p$  y el ancho de cada cromatograma, calculado en base a sus puntos de inflexión. Con estos valores, se obtuvieron funciones de regresión para corregir tanto el corrimiento del  $V_p$  como el ensanchamiento del cromatograma. De esta forma, es posible inyectar las muestras de PAA a una concentración mayor, para lograr una señal más limpia (mayor relación señal/ruido), y luego corregir los errores producidos por trabajar a concentraciones elevadas.

Evaluando la calidad de los cromatogramas obtenidos, se estableció como apropiado trabajar a una concentración aproximada de  $5 \text{ mg.mL}^{-1}$  para caracterizar las muestras de PAA incógnita. Además, de esta forma se evitó el riesgo del “efecto de sobrecarga” en las columnas.

Al utilizar las curvas de calibración basadas en PAA y la rutina de corrección del corrimiento y ensanchamiento de las MMD para calcular las MMs, se logró mejorar la exactitud de los resultados.

### **2.2.2 Evaluación de la incertidumbre asociada a la caracterización de las MMs de PAA por SEC/DR**

Al medir las MMs promedio de las muestras de PAA sintetizadas utilizando una curva de calibración basada en patrones de PAA estrechos, se logra mejorar la exactitud de las mediciones. Pero también es importante realizar una evaluación de la incertidumbre del proceso de medición, para poder conocer la confiabilidad del valor obtenido y/o compararla con los requerimientos correspondientes.

En esta sección, se identifican las dos principales fuentes individuales de incertidumbre que están presentes en la metodología utilizada en esta Tesis para la caracterización de los PAA por SEC/DR y que pueden incidir tanto en la exactitud como en la precisión de los resultados. Luego, se cuantifican estas fuentes de incertidumbre, para finalmente obtener la incertidumbre total asociada a la caracterización.

Las dos fuentes de incertidumbre que se tomaron en cuenta para la evaluación de la incertidumbre total son la originada por las curvas de calibración con patrones de PAA y la producida por la aplicación de la corrección de los volúmenes de retención y del ensanchamiento de los cromatogramas, incluyendo la incertidumbre en la línea base.

### 2.2.2.1 Evaluación de la incertidumbre asociada a la curva de calibración con patrones de PAA

Se realizó un estudio de la incertidumbre asociada a la curva de calibración utilizada para calcular las masas molares de los PAA sintetizados. Para ello, se estimó la incertidumbre del modelo de regresión lineal utilizado en este trabajo con la siguiente ecuación (Miller y Miller, 2010):

$$s_{V_p} = \frac{s_{(\log M_p/V_p)}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{s_b^2 (\log M_{pi} - \overline{\log M_p})^2}{b^2 [s_{(\log M_p/V_p)}]^2}} \quad (2-6)$$

donde  $s_{V_p}$  es la incertidumbre asociada a los  $V_p$  de cada uno de los doce estándares de PAA,  $s_{(\log M_p/V_p)}$  es la desviación estándar de los residuos,  $b$  es la pendiente de la calibración,  $n$  es el número de total de puntos utilizados en la calibración,  $m$  es el número de mediciones repetidas (réplicas) realizadas a cada muestra,  $s_b$  es la desviación estándar de la pendiente,  $\log M_{pi}$  es el valor de los logaritmos de  $M_p$  de los estándares de PAA y por último  $\overline{\log M_p}$  es el promedio de los logaritmos de los  $M_p$  de los estándares empleados en la curva de calibración. Cada estándar se valora por duplicado ( $m = 2$ ) y se generan 24 puntos en la calibración ( $n = 24$ ).

Este modelo es válido si se considera que las incertidumbres propias de los  $M_p$  de los estándares de pululanos son despreciables con respecto a la incertidumbre debida a los  $V_p$  obtenidos de las calibraciones, y estos últimos son considerados del mismo orden (Puglisi y Kornblit, 2002). En la Tabla 2.4 se resumen los resultados obtenidos de la aplicación de estos criterios a la curva de calibración base con patrones de PAA utilizadas

para caracterizar los PAA sintetizados. Con estos valores de  $s_{V_p}$  se calcularon la  $M_p$  inferior y la  $M_p$  superior en cada caso según:

$$M_{p_{\text{inf}}} = 10^{[a-b(V_p+s_{V_p})]} \quad M_{p_{\text{sup}}} = 10^{[a-b(V_p-s_{V_p})]} \quad (2-7)$$

Luego, se procedió a estimar la incertidumbre estándar porcentual de las MMs de cada uno de los patrones de PAA ( $uM_{p_i}$ ) para la curva de calibración base según:

$$uM_{p_i} (\%) = \frac{M_{p_{\text{sup}}} - M_{p_{\text{inf}}}}{2M_{p_i}} \cdot 100 \quad (2-8)$$

Como se observa en la Tabla 2.4 la  $uM_{p_i}$  de PAA6 y PAA12 presentan el valor más bajo y más alto de la serie respectivamente, además ambos tienen las mayor diferencia entre los valores de los logaritmos de la  $M_p$  calculada y  $M_p$  real ( $\Delta \log M_p$ ), por lo cual estos valores no se toman en cuenta para el cálculo de la incertidumbre estándar agrupada de la curva de calibración ( $u_{cal}$ ), estimada por medio de (IUPAC-Gold Book, 2014):

$$u_{cal} = \sqrt{\frac{(n_1-1)uM_{p_1}^2 + (n_2-1)uM_{p_2}^2 + \dots + (n_k-1)uM_{p_k}^2}{n_1 + n_2 + \dots + n_k - k}} \quad (2-9)$$

donde los subíndices 1,2,...k se refieren a los diferentes patrones.

Para aplicar la Ec. (2-9) se asume que existe una desviación estándar subyacente de la cual  $u_{cal}$  es una mejor estimación que las incertidumbres estándar individuales de cada patrón. El valor resultante de aplicar la Ec. (2-9) para estimar  $u_{cal}$  es de  $\pm 11.1\%$ , resultando el valor estimado de la incertidumbre de las masas molares asociadas a la curva de calibración base de PAA en el intervalo de trabajo y bajo las condiciones operacionales del laboratorio.

**Tabla 2.4.** Estimación de la incertidumbre de la curva de calibración base de PAA.

Variables	PAA1	PAA2	PAA3	PAA4	PAA5	PAA6	PAA7	PAA8	PAA9	PAA10	PAA11	PAA12
$M_p$ (g.mol <sup>-1</sup> )	900	1250	1770	2925	4100	5800	7500	28000	62900	115000	130500	193800
$\log M_p$ (-)	2.95424	3.09691	3.24797	3.46613	3.61278	3.76343	3.87506	4.44716	4.79865	5.06070	5.11561	5.28735
$V_p$ (mL)	44.691	43.752	43.131	42.050	41.018	40.994	40.124	36.615	34.973	33.541	33.181	31.187
$s_{V_p}$ ( $\pm$ mL)	0.301	0.296	0.292	0.287	0.284	0.282	0.282	0.283	0.290	0.297	0.299	0.305
$V_p$ calc. (mL)	44.885	44.096	43.261	42.056	41.245	40.413	39.796	36.634	34.692	33.244	32.940	31.991
$\log M_p$ calc. (-)	2.98933	3.15921	3.27167	3.46718	3.65389	3.65834	3.81578	4.45074	4.74777	5.00689	5.07199	5.43284
$\Delta \log M_p$ (-)	0.03509	0.06230	0.02369	0.00106	0.04110	-0.1051	-0.0593	0.00358	-0.0509	-0.0538	-0.0436	0.14549
$M_p$ calc. (g.mol <sup>-1</sup> )	976	1443	1869	2932	4507	4553	6543	28232	55946	101598	118030	270921
$M_p$ sup. (g.mol <sup>-1</sup> )	1106	1632	2111	3304	5074	5122	7357	31770	63128	114991	133688	307643
$M_p$ inf. (g.mol <sup>-1</sup> )	861	1275	1655	2602	4004	4048	5819	25087	49580	89765	104206	238582
$uM_p$ (%)	13.6	14.3	12.9	12.0	13.1	9.3	10.3	11.9	10.8	11.0	11.3	17.8
$u_{cal}$ (%)	<b><math>\pm 11.1</math></b>											

### 2.2.2.2 Incertidumbre total de la caracterización de los PAA

Otra importante fuente de incertidumbre es la proveniente de utilizar la rutina de corrección del  $V_p$  y ensanchamiento del cromatograma debido a la concentración de la muestra de PAA inyectada. Esta fuente de incertidumbre ya fue estimada en un trabajo anterior (Cáceres, 2011) y es de  $\pm 3.34\%$ . Por consiguiente, dichos componentes de incertidumbre individuales deben combinarse siguiendo la ley de propagación de la incertidumbre (BIPM-GUM, 2008), para así obtener la incertidumbre total estándar o combinada ( $u_c$ ), que para el modelo de medición utilizado se define como:

$$u_c = \sqrt{u_{cal}^2 + u_{corr}^2} \quad (2-10)$$

El valor obtenido de  $u_c$  al aplicar esta ecuación es de  $\pm 11.60\%$ .

Finalmente, el cálculo de la incertidumbre expandida,  $U$ , proporciona un intervalo de confianza donde se encuentra el valor verdadero con una determinada probabilidad. Esta incertidumbre se obtiene multiplicando  $u_c$  por un factor de cobertura  $k$ :

$$U = k \cdot u_c \quad (2-11)$$

El factor de cobertura  $k$  depende de la probabilidad deseada de encontrar el valor verdadero dentro del intervalo  $MM \pm U$ . Se utilizó el valor de  $k = 2$ , el cual asume una distribución normal y una probabilidad aproximada del 95% de contener el valor verdadero (BIPM-GUM, 2008). Por lo tanto, la incertidumbre asociada a la caracterización de los PAA es de aproximadamente  $\pm 23\%$  en las MMs promedio calculadas.

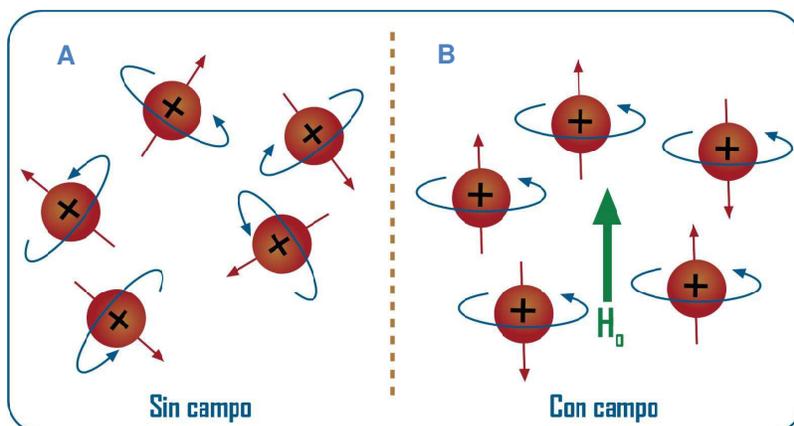
### 2.3 Fundamentos físicos la espectroscopía de resonancia magnética nuclear

La NMR es un método relativamente moderno (en comparación a otras espectroscopías) pues data de 1946, año en el que Purcell de la Universidad de Harvard y Bloch y Packard de la Universidad de Stanford obtuvieron los primeros resultados y elaboraron la teoría. El primer espectro con señales separadas para una molécula orgánica data de 1951. Hoy en día la NMR constituye una técnica con un amplio y reconocido espectro de aplicaciones en el campo del análisis estructural (Elguero *et al.*, 2013).

Con el desarrollo de los primeros imanes superconductores y la NMR con transformada de Fourier (FT-NMR), desde comienzos de los años 1970, aumentó la sensibilidad en los espectrómetros y permitió el registro rutinario de núcleos de poca abundancia natural como el  $^{13}\text{C}$ . Un desarrollo vertiginoso tuvo lugar desde ese entonces y hasta la actualidad (Garrido *et al.*, 2013).

En 1951, los químicos descubrieron que la NMR podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$ . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes. En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal y como se muestra en la Fig. 2.3, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín  $\alpha$ , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín  $\beta$ .

Existen más núcleos en el estado de espín  $\alpha$  que en el  $\beta$  pero aunque la diferencia de población no es enorme, ha sido suficiente para establecer las bases de la espectroscopía de NMR.

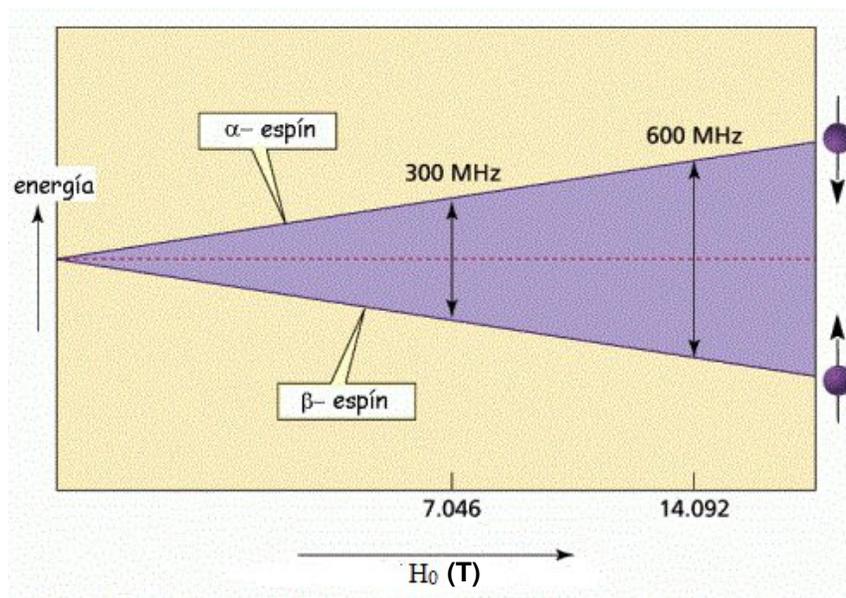


**Figura 2.3.** En A se aprecia la orientación al azar en ausencia de una fuerza inductiva externa. En B se alinean a favor (espín  $\alpha$ ) o en contra (espín  $\beta$ ) del campo magnético que actúa sobre ellos, representado por la magnitud  $H_0$  (flecha gruesa).

La principal limitación de la espectroscopía de NMR es su baja sensibilidad, debido a las pequeñas diferencias de energía entre los niveles de spin nuclear, que conduce a que las diferencias entre sus poblaciones, de acuerdo con la distribución de Boltzmann, sean muy reducidas. Por ello, la mayor parte de los esfuerzos han ido dirigidos a mejorar la sensibilidad de la técnica. La vía más directa ha sido incrementar la intensidad del campo magnético. Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín (Rico, 2011). La Fig. 2.4 representa el aumento de la diferencia energética entre los estados de espín con el aumento de la fuerza del campo magnético.

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación electromagnética, los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias del espectro electromagnético, por eso se le denomina radiación *rf*. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ . El espectrómetro de NMR detecta estas señales y las registra como una gráfica de intensidad frente a frecuencia, que

es el llamado espectro de NMR. El término resonancia magnética nuclear se debe a que los núcleos están en resonancia con la radiación *rf*. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación *rf* a la que son sometidos.



**Figura. 2.4.** Aumento de la diferencia energética entre los estados de espín con el incremento de  $H_0$ .

La Ec. 2-12 muestra la dependencia entre la frecuencia de la señal ( $\nu$ ) y la fuerza del campo magnético  $H_0$  (medido en Teslas, T):

$$\Delta E = h\nu = h \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \quad (2-12)$$

donde  $h$  es la constante de Planck y  $\gamma$  es el radio giromagnético.

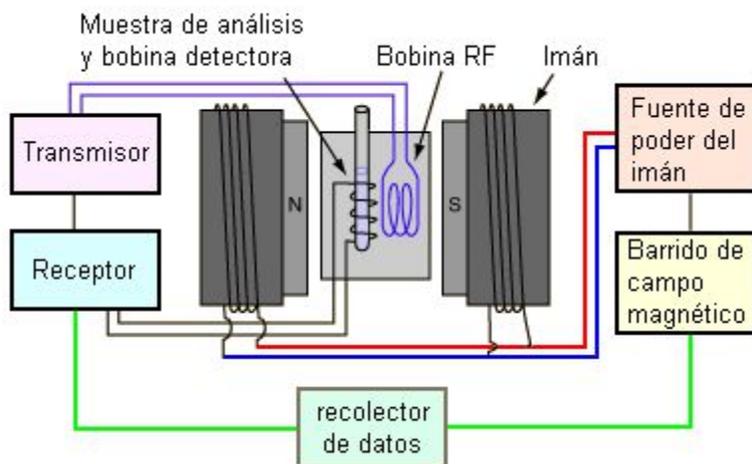
El valor del radio giromagnético depende del tipo de núcleo que se está irradiando; en el caso del  $^1\text{H}$  es de  $2.675 \times 10^8 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Si el espectrómetro de NMR posee un imán potente, éste debe estar asociado a una fuente de *rf* capaz de trabajar a una mayor frecuencia puesto que el campo magnético es proporcional a dicha frecuencia. Así por ejemplo, un campo magnético de 7 T (7.046 T, siendo más preciso) requiere una frecuencia de trabajo de 300 MHz; un campo de 14.092 T requiere una frecuencia de 600 MHz; y un campo de 18.790 T requiere una frecuencia de 800 MHz.

Hoy en día hay diferentes modelos de espectrómetros de NMR que trabajan desde 300 MHz, hasta el más avanzado que trabaja a 1 GHz (con un campo magnético de 23.5 T).

Como se observa en la Fig 2.5, el espectrómetro de NMR consta de cuatro partes básicas:

- Un imán estabilizado con un controlador que produce un campo magnético potente y constante.
- Un transmisor de radiofrecuencias (bobina *rf*) capaz de emitir frecuencias exactas.
- Un receptor (bobina receptora) para medir la absorción de energía de radiofrecuencia de la muestra.
- Un recolector de datos y computadora para procesar la información y realizar las gráficas que constituyen el espectro de NMR.

Para obtener un espectro de NMR, se coloca una pequeña cantidad del compuesto orgánico disuelto en aproximadamente medio mililitro de disolvente en un tubo de vidrio largo que se sitúa dentro del campo magnético del aparato. El tubo con la muestra se hace girar alrededor de su eje vertical a una velocidad adecuada para asegurar su homogeneidad durante la aplicación del pulso. Según el experimento a realizar, se puede establecer un ángulo de pulso específico (ángulo que se forma entre el pulso *rf* y el eje del campo magnético, usualmente  $90^\circ$ ).



**Figura. 2.5.** Esquema básico de un espectrómetro de NMR.

En los aparatos modernos el campo magnético se mantiene constante mientras un breve pulso de radiación *rf* excita a todos los núcleos simultáneamente. Como dicho pulso cubre un amplio rango de frecuencias, los protones individualmente absorben la radiación de frecuencia necesaria para entrar en resonancia (cambiar de estado de espín). A medida que los núcleos vuelven a su posición inicial emiten una radiación de frecuencia igual a la diferencia de energía entre estados de espín. La intensidad de esta frecuencia disminuye con el tiempo a medida que todos los núcleos vuelven a su estado inicial, y el tiempo total que tarda en ocurrir este proceso se denomina tiempo de relajación. La señal de intensidad respecto al tiempo que está constituida por una composición de señales senoidales, cada una correspondiente a una señal del espectro (señal caída libre de la inducción o “FID” en inglés). Un código computacional convierte dichos datos en intensidad respecto a frecuencia, a través de la transformada de Fourier (FT NMR). Esta operación se puede repetir varias veces y el tiempo que tarde en repetirse *n* veces, se denomina tiempo de adquisición (tiempo total que dura el proceso de medición durante el experimento).

El espín o momento magnético permite discriminar un átomo de otros y al igual que un imán, al acercarse a otro puede interactuar con otros espines y proveer más información sobre su vecindario. De esta manera, cuando varios átomos forman una molécula, cada espín tendrá un entorno ligeramente diferente según la configuración espacial o estructura que adopta la molécula. Este entorno determina “el desplazamiento químico” (“chemical shift”), “la integral”, “la multiplicidad” de la señal y “el ancho de banda” que se observará en el espectro. Para una mejor comprensión, estas propiedades se definen a continuación:

- La posición o desplazamiento químico ( $\delta$ ) es la frecuencia en la cual se observa una determinada señal con respecto a una referencia (generalmente se utiliza el tetrametilsilano al que se le asigna a su señal un valor de  $\delta = 0.0$ ), por lo que esta frecuencia se expresa generalmente en partes por millón (ppm). Si se expresa en Hz es necesario especificar la frecuencia de referencia.
- La integral de una señal hace referencia al área contenida bajo la señal y está relacionada con el número de espines contribuyentes.
- La multiplicidad representa la estructura fina de la señal que resulta de la interacción entre varios espines (acople).

- El ancho de banda a mitad de altura contiene información acerca de la relajación del espín y por tanto sobre su entorno.

Estas cuatro propiedades permiten describir cualquier señal y por tanto cualquier espectro. Además los espines pueden ser alterados de forma controlada con pulsos electromagnéticos de energía adecuada. Según las secuencias de pulsos que se apliquen, diferentes tipos de interacciones intra-moleculares serán observadas en los espectros.

Seguidamente se realiza una breve descripción de los tipos de espectros más utilizados y de la información estructural que proveen:

- $^1\text{H}$  NMR: Este tipo de espectros es el más común. Se observan los diferentes tipos de protones que se encuentran en la molécula a sus correspondientes valores de desplazamiento químico. La multiplicidad de las señales depende del número de vecinos.
- $^{13}\text{C}$  NMR: Este espectro es casi obligatorio para la determinación de una estructura por NMR. Se observan los desplazamientos químicos de los carbonos que se encuentren en la molécula. No se observa la multiplicidad de las señales como se observa en  $^1\text{H}$  NMR, pues la secuencia de pulsos cancela el efecto de los protones durante la adquisición de los datos.
- COSY: Este es un experimento bidimensional homonuclear (NMR 2D) en donde se observan las correlaciones entre protones lo que permite establecer cuál protón se encuentra como vecino a otro (3 a 4 enlaces de distancia).
- TOCSY: Este es un experimento bidimensional homonuclear en donde las correlaciones van mucho más allá del protón vecino, se pueden ver hasta correlaciones a 4 protones (5 a 10 enlaces de distancia).
- HSQC: Con este experimento bidimensional heteronuclear se puede determinar cuáles protones están unidos a qué carbonos en la molécula.
- NOESY: Este experimento bidimensional homonuclear utiliza el efecto NOE (Nuclear Overhauser Effect) mediante el cual se puede determinar la cercanía espacial de los protones en una molécula (Richards y Hollerton, 2011).

- TROSY: (Transverse Relaxation Optimization Spectroscopy). A campos magnéticos altos, la anisotropía del desplazamiento químico (el campo magnético inducido es una magnitud tensorial) puede contribuir significativamente a la relajación transversal, en competencia con el mecanismo del acoplamiento dipolar. El experimento TROSY se basa en la interferencia destructiva de los dos mecanismos. Permite obtener señales relativamente finas de proteínas de gran tamaño (Rico, 2011).

Los espectros unidimensionales, como los de  $^1\text{H}$  NMR, contienen generalmente miles de puntos que se obtienen con un bajo número de “scans” (número de barridos o registros), cantidad de las repeticiones de una secuencia de pulsos (en el período que va del inicio del tiempo de reciclado al final del tiempo de adquisición necesario) para obtener un espectro adecuado. Por lo tanto, el procesamiento de estos espectros no presenta problemas y se han desarrollado diferentes técnicas computacionales para el procesamiento automático en aplicaciones libres o comerciales como NMRPipe, SpecInfo, MestREC ([www.mestrec.com](http://www.mestrec.com)), entre otros. Sin embargo, los espectros multidimensionales contienen centenares de miles de puntos por lo cual se requiere de equipos de alto desempeño y experticia para procesarlos exitosamente.

La asignación de los espectros de NMR a sus correspondientes estructuras es una tarea importante en el proceso de análisis de NMR porque permite relacionar los desplazamientos químicos obtenidos a los diferentes sistemas de átomos en la molécula. Usando los resultados de la asignación se han creado la mayoría de los repositorios de datos experimentales de desplazamientos químicos disponibles en internet. Como se puede inferir, la labor de asignación requiere que se conozca de antemano la estructura molecular correspondiente al conjunto de espectros de NMR.

Aunque actualmente las computadoras desempeñan un papel muy importante en el proceso de la elucidación de las estructuras realizando tareas como proveer repositorios de datos, simulando espectros a partir de estructuras utilizando dichos repositorios, realizando asignación automática o asistiendo al experto en ella; la elucidación completamente automática y precisa aún es un problema que atrae el interés de muchos investigadores.

Si bien hay una gran cantidad de trabajo realizado en este área, es importante resaltar que aún no se posee un método lo suficientemente rápido, confiable y general que permita realizar esta tarea. Podemos distinguir dos enfoques principales. El primero se ha denominado computacional ya que hace uso de las técnicas computacionales como la minería de datos y el aprendizaje de máquina para abordar el problema; el segundo enfoque se ha denominado experto, ya que trata de plasmar en un algoritmo la técnica utilizada por un experto para realizar la asignación.

Uno de los pilares para la elucidación automatizada es la capacidad para realizar predicciones de desplazamientos y constantes de acoples a partir de estructuras moleculares. Dichas predicciones se utilizan en las aplicaciones de asignación como estimación inicial. También las predicciones juegan un papel importante en la extracción o identificación de los parámetros correctos para espectros experimentales, o para desambiguar señales. La predicción de desplazamientos químicos es una tarea mucho más compleja que la predicción de acoples, ya que los primeros dependen de una gran cantidad de variables estructurales que son difíciles de plasmar en un algoritmo, a diferencia de la predicción de acoples, donde sólo toman partido unas pocas variables estructurales. Por tanto, los métodos computacionales que aprenden dicha función son mucho más comunes en la literatura y hasta donde se sabe dan mejores resultados que los métodos teóricos conocidos como métodos *ab-initio*, es decir basados sólo en las leyes de la física. Dada la importancia de dicho proceso, se han propuesto varios métodos. Por ejemplo, Blinov *et al.* (2008) hizo una evaluación de tres métodos de predicción basados en redes neuronales, usando la base de datos NMRShiftDB (<http://nmrshiftdb.nmr.uni-koeln.de>). Aires de Sousa *et al.* (2002) mostraron una forma para predecir desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  NMR usando redes neuronales y algoritmos genéticos. Los datos con los cuales se entrena el modelo, se toman en su mayoría de la literatura y de datos de simulaciones. Para cada molécula, dentro del conjunto de entrenamiento, se calcula un conjunto de descriptores físico-químicos y geométricos. Para escoger el mejor conjunto de descriptores se usa un algoritmo genético y el modelo se construye usando una “counter propagation neural network”.

### 2.3.1 Espectros $^1\text{H}$ NMR en agua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) o en mezclas $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$

El cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) es el mejor disolvente de uso universal para las moléculas orgánicas. El  $\text{CDCl}_3$  puede disolver compuestos de diferentes polaridades razonablemente y la pequeña señal de  $\text{CHCl}_3$  residual a 7.27 ppm rara vez causa problemas. Además, el  $\text{CDCl}_3$  puede ser fácilmente eliminado por evaporación de ser necesaria la recuperación de la muestra.

El dimetilsulfóxido deuterado ( $\text{D}_6\text{-DMSO}$ ) es sin duda un buen disolvente para NMR. Incluso puede disolver compuestos heterocíclicos y sales relativamente insolubles, pero tiene sus inconvenientes. En primer lugar, es relativamente viscoso, y esto provoca un cierto grado de ensanchamiento de la línea base debido al ruido. En los casos de las sales, donde el ácido es relativamente débil (fumárico, oxálico, etc.), la protonación del centro básico puede ser incompleta, sales de estos ácidos débiles a menudo pueden aparecer en los espectros como bases libres. El  $\text{D}_6\text{-DMSO}$  también es un agente oxidante relativamente suave, y se ha observado que puede reaccionar con algunos compuestos, en particular cuando se calienta la muestra para ayudar a su disolución (Richards y Hollerton, 2011).

Por lo anterior, muchas moléculas, especialmente las biomoléculas y los polielectrolitos, se mantienen estables sólo en solución acuosa o sólo son solubles en agua. Por lo tanto, las mediciones de NMR en el agua son muy importantes. Sin embargo, cuando comparamos espectros de una misma muestra realizados en disolventes diferentes, se pueden observar sus efectos sobre los valores de desplazamiento químico. El "efecto del disolvente" se debe a la interacción entre el soluto y las moléculas de disolvente. Por ejemplo, el  $\text{D}_2\text{O}$  es considerablemente más polar que  $\text{CDCl}_3$ , de manera que puede tener interacciones con grupos polares como el  $-\text{OH}$ ; estas interacciones influyen en los átomos vecinos, por lo que se producen cambios en los desplazamientos químicos.

En el caso de utilizar una mezcla  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ , existen varios métodos para la eliminación total (o al menos parcial) de las señales de agua debido a que esta señal puede llegar a ser hasta mil veces más fuerte que las otras señales de interés. En estos casos, la supresión del agua es absolutamente necesaria.

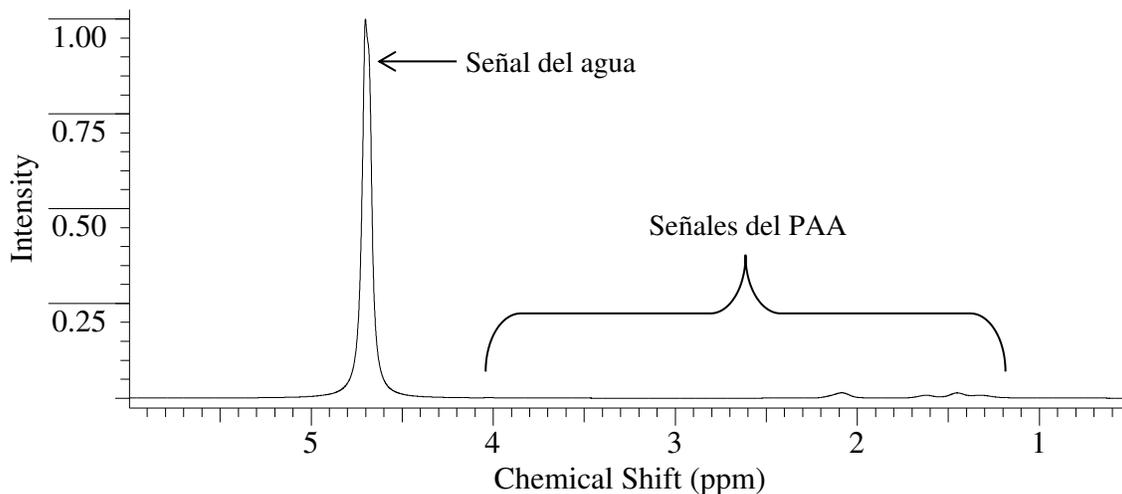
En la Fig. 2.6 se muestra un espectro de  $^1\text{H}$  NMR a 300 MHz de una solución de un PAA al 20% sin supresión del agua realizado en el espectrómetro Bruker Avance 300, del

INTEC. La señal de agua es enorme, con el pico ubicado en 4.70 ppm y domina prácticamente toda la región espectral.

Como se mencionó previamente, hay disponibles diversos métodos para eliminar (al menos parcialmente) las señales debidas al agua. Seguidamente se hace la descripción de dos de los métodos más simples y los más utilizados como base para otros métodos.

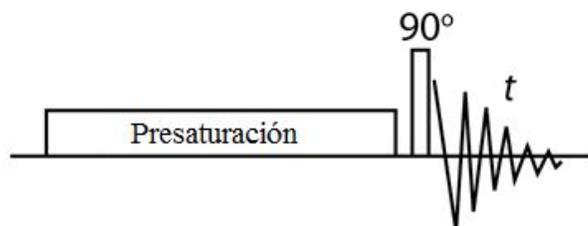
Uno de los métodos más sencillos (y efectivos) es el llamado método de presaturación (PRESAT). Antes de llevar a cabo este experimento, se necesita determinar el desplazamiento químico exacto de la señal de agua que queremos suprimir utilizando un experimento estándar de protones.

En el experimento de presaturación real, se irradia la señal de agua durante 1 ó 2 segundos con un pulso *rf* de baja potencia, directamente dirigido a su desplazamiento químico. Esto satura la señal, la cual deja de ser visible cuando se apaga el pulso (sólo volverá a su magnitud natural luego de que ocurra la relajación). Inmediatamente después se aplica un pulso *rf* normal de protón de  $90^\circ$  (u otra secuencia de pulsos más complicados) para excitar la molécula del soluto y así poder obtener el espectro FID (Fig. 2.7). La PRESAT generalmente funciona muy bien si el pico que es presaturado es fuerte y estrecho.



**Figura. 2.6.** Espectro  $H^1$  NMR de una solución acuosa de PAA al 20% en masa. La señal del agua tiene aproximadamente 50 veces la altura de las principales señales del PAA.

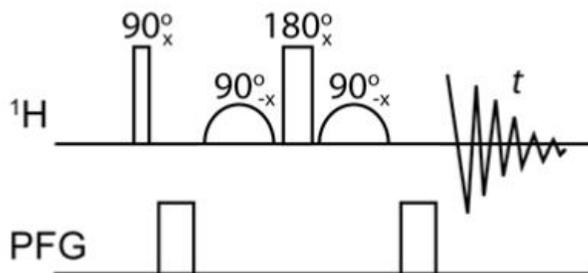
Como método, la presaturación es tradicionalmente la más fácil de configurar, pero tiene la desventaja que requiere la optimización del ajuste en la homogeneidad espacial del campo magnético (“shimming”), y además su selectividad no es la mejor para muchos solventes.



**Figura. 2.7.** Esquema básico del método PRESAT para la supresión del agua.

Otro método muy utilizado para la supresión del agua es el “WATERGATE” (“WATER suppression by GrAdient Tailored Excitation”). A diferencia de la presaturación (en que se irradia la señal de resonancia del agua con un largo pulso de baja potencia), este método se basa en la técnica de generar inhomogeneidades en el campo magnético de forma controlada. Esto se logra utilizando los llamados gradientes, donde en una parte la muestra es expuesta a un máximo campo magnético, mientras que en el extremo opuesto la muestra es expuesta a un mínimo de campo magnético. El resultado de estos gradientes es el desfase de la coherencia de la magnetización, destruyendo así la señal de interés.

En la técnica “WATERGATE” primero se utiliza una secuencia de pulsos “selectivos y fuertes” en el sentido  $-x$  (pulsos de forma redondeada en la Fig. 2.8) para invertir todas las señales del espectro, menos la señal que se desea eliminar (generalmente la del agua). Luego, se aplican dos pulsos de gradientes de campo (PFG) los cuales eliminan (desfasan) la señal del agua. Como resultado, el espectro se obtiene con la resonancia del agua suprimida por los dos PFG. Estos espectros presentan una excelente línea base y una relación señal-ruido aceptable en períodos razonables de tiempo, lo que permite la corrección de fase automática y la determinación bastante precisa de las intensidades y/o el área de las señales.



**Figura. 2.8.** Esquema básico del método WATERGATE para supresión del agua.

En esta Tesis se utiliza una secuencia de pulsos denominados “zgpr” basada en el método PRESAT (Bruker-Pulse Program Catalogue, 2006) debido a que da una línea de base ligeramente mejor. En la Fig. 2.9 se muestra un espectro de PAA obtenido luego de procesar la misma muestra del espectro de la Fig. 3.6 con “zgpr”.

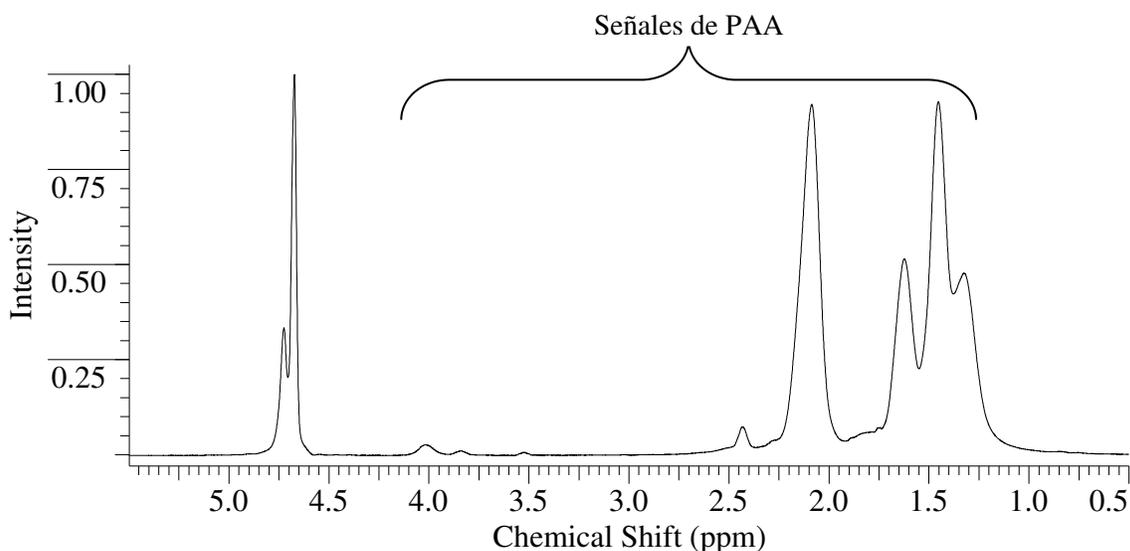
### 2.3.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}$

La resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  NMR es complementaria a la de  $^1\text{H}$  NMR. Esta última técnica se utiliza para deducir la estructura del esqueleto carbonado, observando los entornos magnéticos de los átomos de hidrógeno, mientras que la espectroscopía  $^{13}\text{C}$  NMR determina el entorno magnético de los átomos de carbono.

Aproximadamente el 99% de los átomos de carbono en una muestra natural son del isótopo  $^{12}\text{C}$ . Este isótopo posee un número par tanto de protones como de neutrones, por lo tanto, no tiene espín magnético y no puede dar lugar a señales de NMR. El isótopo de  $^{13}\text{C}$  es menos abundante y tiene un número impar de neutrones, lo que le confiere un espín magnético. La espectroscopía  $^{13}\text{C}$  NMR es menos sensible que la de  $^1\text{H}$  debido a que sólo el 1.1% de los átomos de carbono posee espín y a que, además, la frecuencia de resonancia del  $^{13}\text{C}$ , para un campo magnético dado, es la cuarta parte de la que se da en la  $^1\text{H}$  NMR.

Los desplazamientos químicos del carbono son de 15 a 20 veces mayores que los del hidrógeno debido a que el carbono está directamente unido a los átomos que resultan ser bien apantallantes o desapantallantes. Por ejemplo, el protón de un aldehído absorbe a 9.4 ppm en el espectro de  $^1\text{H}$  mientras que el carbono de carbonilo absorbe a 180 ppm en el espectro de  $^{13}\text{C}$ . Además, las señales en el espectro de  $^{13}\text{C}$  son líneas verticales, es decir, no hay desdoblamientos de espín-espín. Esto se debe a que sólo el 1.1% de los átomos de

carbono entran en resonancia, y por tanto, existe una probabilidad muy pequeña de que un núcleo de  $^{13}\text{C}$  esté adyacente a otro núcleo de  $^{13}\text{C}$ .



**Figura. 2.9.** Espectro  $\text{H}^1$  NMR de PAA obtenido después de aplicarle el método de presaturación. Las señales del PAA son fácilmente identificables. Se observa la señal residual del agua a 4.7 ppm.

Un espectro de RMN convencional de un líquido o una disolución poco viscosa está formado por señales muy estrechas y bien resueltas que contienen información molecular. Sin embargo, un experimento similar con un sólido o líquido viscoso (como una solución de polímero) produce señales muy anchas, lo que impide la obtención de información de manera fácil. Este ensanchamiento implica, además, una pérdida de sensibilidad, especialmente cuando se estudian núcleos poco abundantes como, por ejemplo, el  $^{13}\text{C}$  (1.1%). La diferencia en la forma de línea de líquidos viscosos y líquidos poco viscosos proviene de la diferente movilidad de las moléculas. En un líquido o disolución poco viscosa, las moléculas se reorientan muy rápidamente promediando las interacciones anisótropas, que siempre están presentes en muestras viscosas. De este modo, la obtención de espectros de alta resolución  $^{13}\text{C}$  NMR de líquidos viscosos o sólidos exige la aplicación de técnicas especiales. El PAA en solución acuosa resulta ser un líquido de

viscosidad moderada, por lo tanto para obtener los espectros  $^{13}\text{C}$  NMR de esta Tesis se utilizó el método de “gel-phase NMR”. Las condiciones utilizadas para la aplicación de este método fueron obtenidas de Braunschier y Hametner (2007).

### 2.3.3 Caracterización molecular por $^1\text{H}$ NMR y $^{13}\text{C}$ NMR de los PAA sintetizados

#### 2.3.3.1 Caracterización por $^1\text{H}$ NMR

Para todos los experimentos se utilizó un espectrómetro NMR Bruker Avance 300 MHz perteneciente al INTEC. A las muestras acuosas de PAA (de aproximadamente 0.4 mL) se les agregó entre 0.05-0.1 mL de  $\text{D}_2\text{O}$ . La medición de cada muestra así preparada, se realizó en un tubo de NMR de 5 mm de diámetro. Para suprimir la señal del agua, se utilizó la secuencia de pulsos “zgpr” (WATERSUP). Las condiciones utilizadas para los experimentos se extrajeron de la biblioteca digital del espectrómetro y se resumen en la Tabla 2.5.

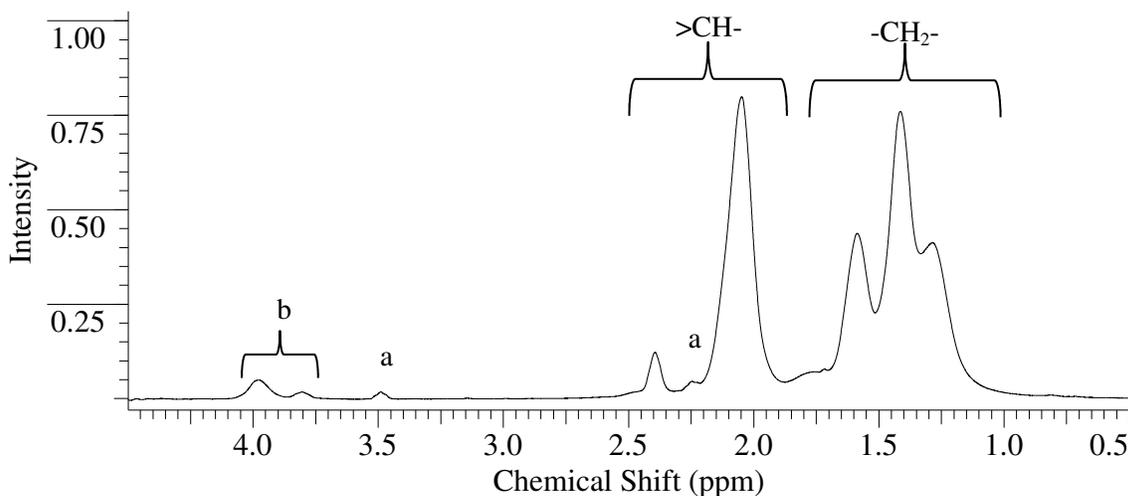
**Tabla 2.5.** Condiciones utilizadas para los experimentos de  $^1\text{H}$  NMR

Parámetro	Condición
Temperatura	ambiente
Frecuencia	300.13 MHz
Ángulo del pulso	30°
Número de scans	16
Tiempo de adquisición	4.5001 s
Tiempo de relajación	1.0 s

En la Fig. 2.10 se muestra el espectro  $^1\text{H}$  NMR obtenido para un PAA sintetizado a 70 °C y en solución acuosa, utilizando persulfato de potasio (KPS) como iniciador disociativo. Como se observa en el mismo, están claramente identificados los picos característicos para los protones asociados a la cadena principal de carbonos, y los protones de los metilenos asociados a los extremos de cadena (b). Es importante hacer notar la presencia del ácido 3-hidroxiopropanoico (a), el cual es un producto secundario de la oxidación del doble enlace del AA. Esta reacción es propiciada por el ambiente altamente

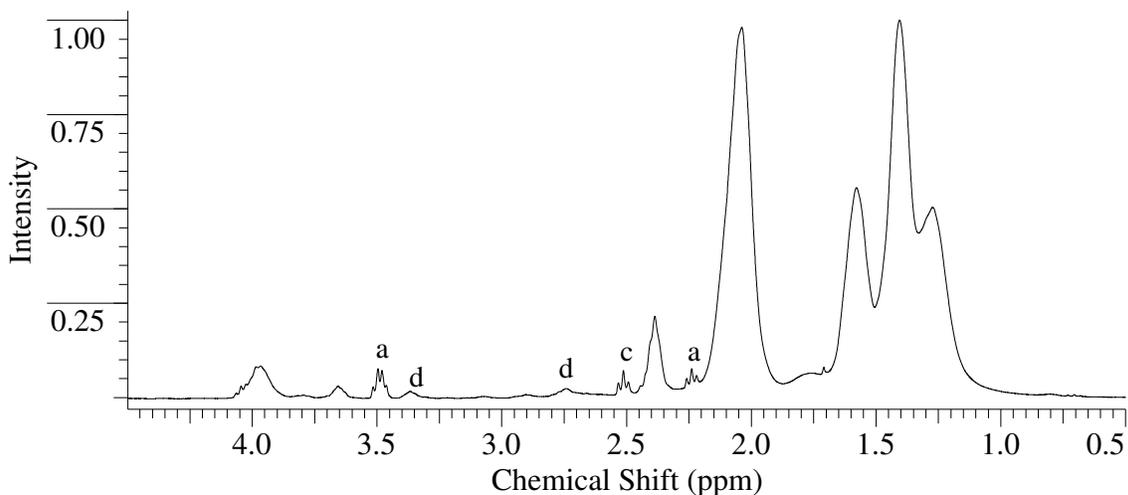
oxidativo producido por el KPS, tanto en las reacciones con iniciación disociativa como en los redox.

La Fig. 2.11 corresponde a uno de los PAA obtenidos a 70 °C, con KPS como iniciador y 2-mercaptoetanol (ME) como agente de transferencia de cadena (CTA). Se observa un pico (c) que se asocia al ME sin reaccionar. También se notan los picos correspondientes a los protones asociados a los átomos de carbono vecinos del azufre al extremo de la cadena (d). Esta es una clara evidencia de que el ME participa como CTA (final de la cadena) y además puede ser también un radical de iniciación. Sin embargo, para este caso las terminaciones con  $-S-$  son más fácilmente cuantificables en los espectros  $^{13}\text{C}$  NMR, como se verá más adelante.

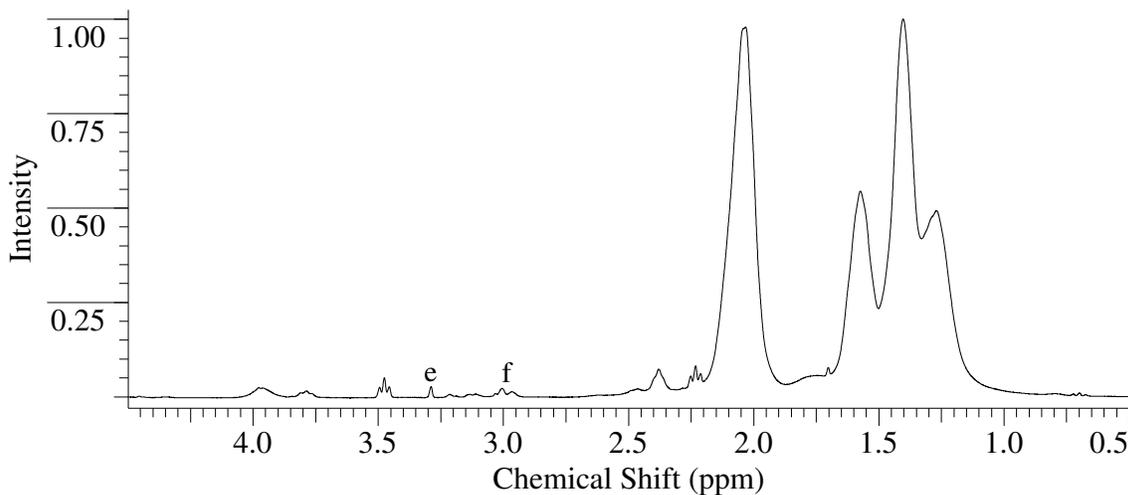


**Figura. 2.10.** Espectro  $^1\text{H}$  NMR de un PAA sintetizado con KPS como iniciador, a 70 °C. En el extremo derecho se observan las señales de los protones de los metilenos y los metinos de la cadena principal. Los picos (a) y (b) corresponden respectivamente al ácido 3-hidroxipropanoico y a los metilenos terminales de la cadena principal.

Otro CTA que se utilizó para la síntesis de PAA fue el ácido mercaptoacético (MA). En la Fig. 2.12 se muestra un espectro típico de un PAA con este CTA, donde es claramente identificable un pico del MA sin reaccionar (e) y un pico asociado a las terminaciones de PAA que contienen  $-S-$  (f). De forma similar al ME, el MA participa tanto como CTA, como en forma de radical iniciador.



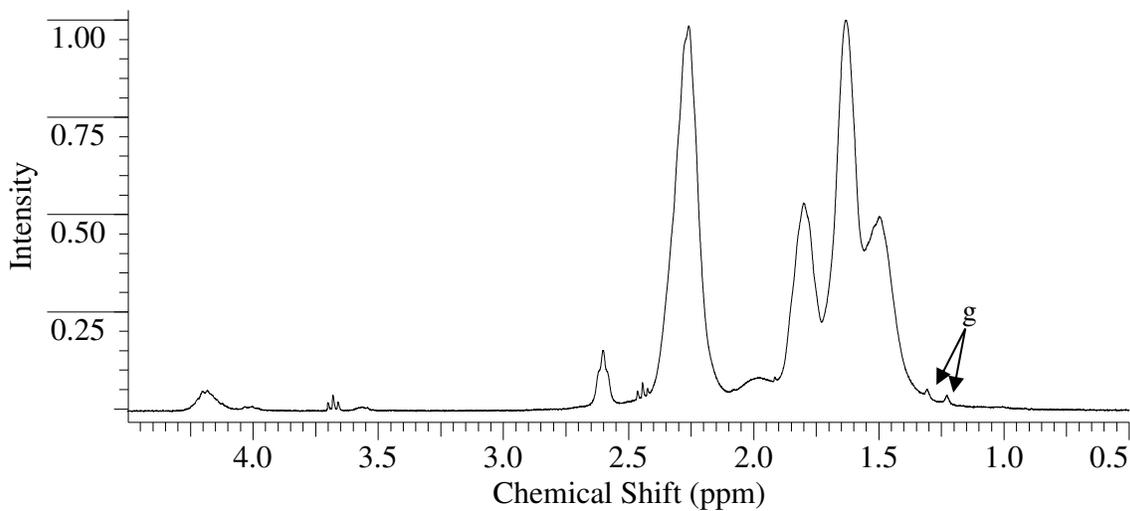
**Figura. 2.11.** Espectro  $^1\text{H}$  NMR de un PAA sintetizado con KPS como iniciador y ME como CTA, a 70 °C. El pico (c) corresponde al ME y los picos (d) corresponden a los protones de los átomos de carbono terminales asociados al  $-\text{S}-$ .



**Figura. 2.12.** Espectro  $^1\text{H}$  NMR de un PAA, sintetizado con KPS como iniciador y MA como CTA, a 70 °C. El pico (e) corresponde al MA y el pico (f) corresponde a los protones de los átomos de carbono terminales de PAA adyacentes al  $-\text{S}-$ .

La Fig. 2.13 corresponde al espectro  $^1\text{H}$  NMR de uno de los PAA obtenidos a 70 °C, con KPS como iniciador y en que se utilizó alcohol isopropílico (IPA) como CTA.

Se observan dos picos (g) correspondientes a los protones unidos a los dos grupos metilo de la molécula de IPA que forman parte del extremo de cadena de PAA. Si bien los picos son bastante pequeños, sugieren que una fracción de IPA participa en la reacción de polimerización. Las señales propias del IPA no salen en este espectro porque la muestra se secó y se rediluyó para eliminarlas.

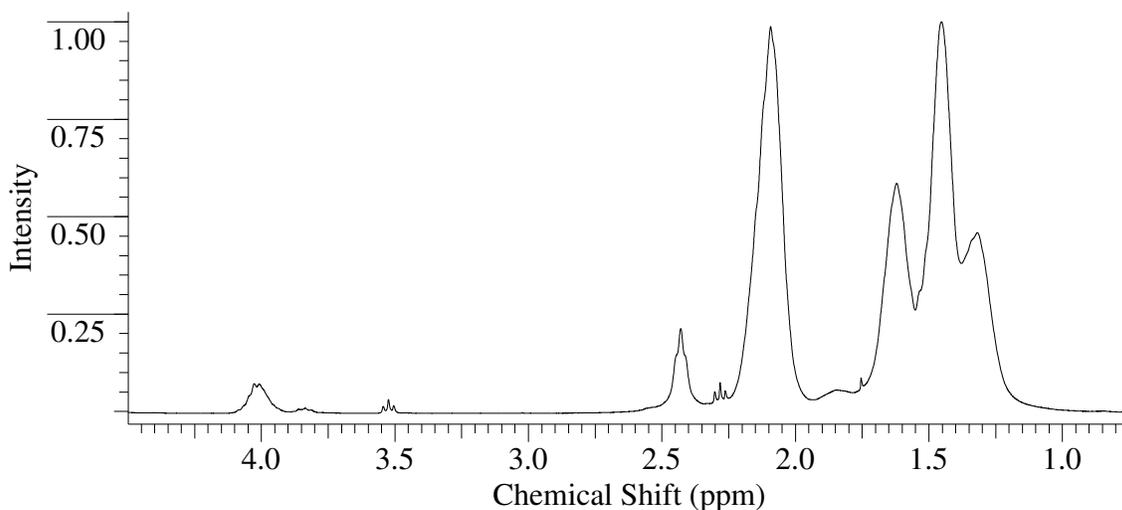


**Figura. 2.13.** Espectro  $^1\text{H}$  NMR de un PAA sintetizado con KPS como iniciador e IPA como CTA, a  $70^\circ\text{C}$ . Los picos (g) corresponden a los protones de los dos metilos del IPA que son terminales de las cadenas de PAA.

Los espectros  $\text{H}^1$  NMR de las muestras de PAA sintetizadas con los iniciadores redox persulfato de potasio/metabisulfito de sodio (KPS/NaMBS) y persulfato de potasio/hipofosfito de sodio (KPS/NaHP) no muestran picos diferentes con respecto a los encontrados en la muestra de PAA en la que se utilizó KPS como iniciador (comparar Figs. 2.10 y 2.14). Sin embargo, se conoce que para el caso de los PAA sintetizados usando KPS, los extremos de cadena de los PAA con  $-\text{OH}$  son mucho más abundantes que con  $-\text{HSO}_4$  (Minari, *et al.*, 2011), por lo que se esperaría una situación similar los PAA sintetizados utilizando la cupla KPS/NaMBS, es decir, que las terminaciones sulfatos y sulfitos, sean proporcionalmente menores a las terminaciones  $-\text{OH}$ . En el caso de la cupla KPS/NaHP se determinó mediante  $^{31}\text{P}$  NMR, la presencia de las siguientes especies como

terminales de cadena:  $-HPO_2$ ,  $-PO_3$ ,  $-HPO_3$ , además del  $-OH$ , al polimerizar el ácido maleico o el ácido itacónico en solución acuosa a 90 °C (Xu, 2001).

En la Tabla 2.6 se resumen las principales estructuras identificadas y sus desplazamientos químicos típicos en los diferentes PAA sintetizados (Silverstein y Webster, 2014; Fawcett, 1996; Richards y Hollerton 2011).



**Figura. 2.14.** Espectro  $^1H$  NMR de un PAA sintetizado utilizando como sistema iniciador la cupla redox KPS/NAHP a 45 °C. Los picos detectados no difieren de los encontrados en el PAA, cuando se utilizó KPS como iniciador.

**Tabla 2.6.** Valores típicos de los desplazamientos químicos de las diferentes señales de los espectros  $^1H$  NMR asociados a las estructuras de PAA.

Estructura	Desplazamiento químico (ppm)
$-CH_2-$ de cadena principal	1.27; 1.41; 1.58
$>CH-$ de cadena principal	2.04; 2.39
$-CH_2-$ terminales (sin CTA)	3.79; 3.97
$-CH_2-S-$ terminales (provenientes del ME)	2.74; 3.37
$-CH_2-S-$ terminales (provenientes del MA)	3.01
$-CH_3$ terminales (provenientes del IPA)	1.01; 1.09

A partir del análisis de los espectros  $^1\text{H}$  NMR de los PAA sintetizados, se puede calcular el porcentaje de extremos de cadena con terminaciones provenientes del CTA ( $T_{CTA}$ ) utilizado en cada caso, con respecto al total de los extremos de cadena. Estos se calculan por:

$$T_{CTA}(\%) = \frac{A(\text{PAA-CTA})/n\text{H}}{A(\text{PAA-CTA})/n\text{H} + A(-\text{CH}_2-)/2} \times 100 \quad (2-13)$$

donde  $A(\text{PAA-CTA})$  y  $A(-\text{CH}_2-)$  son las áreas de los sitios debidos a las terminaciones de cadena con CTA y de los sitios con enlaces  $-\text{CH}_2-$  terminales, respectivamente;  $n\text{H}$  el número de protones asociados a las señales consideradas.

Además, los moles de CTA consumidos durante cada reacción ( $n_{CTA}$ ) se calculan según:

$$n_{CTA} = \frac{2 \times m_{AA}}{M_n} \times x_f \times T_{CTA} \quad (2-14)$$

donde  $m_{AA}$  es la masa de AA utilizada en la reacción (g),  $M_n$  la masa molar promedio en número obtenida en el experimento (g/mol),  $x_f$  la conversión final y  $T_{CTA}$  la fracción de extremos de cadena con terminaciones provenientes del CTA obtenido para dicho experimento.

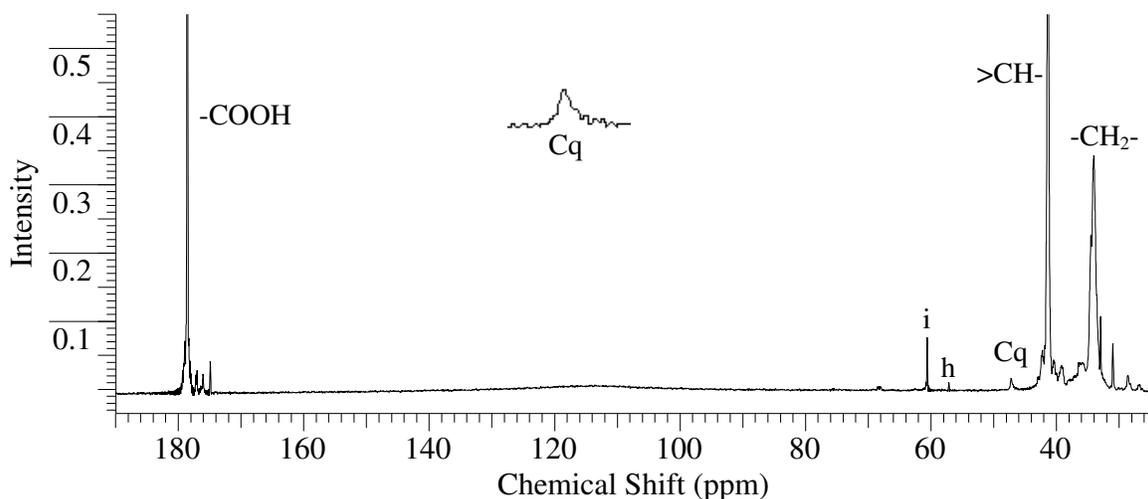
### 2.3.3.2 Caracterización por $^{13}\text{C}$ NMR

Las muestras caracterizadas por  $^{13}\text{C}$  NMR se prepararon de manera similar que las muestras para  $^1\text{H}$  NMR. Sin embargo, para estos experimentos las mediciones se realizaron con los  $^1\text{H}$  desacoplados (para eliminar los multipletes de las resonancias  $^{13}\text{C}$ ) y se utilizó el método “gel-phase NMR” con la secuencia de pulsos “zgpg30”. Las condiciones utilizadas para los experimentos (Braunshier y Hametner, 2007, Minari *et al.*, 2011) se resumen en la Tabla 2.7.

**Tabla 2.7.** Condiciones utilizadas para los experimentos de  $^{13}\text{C}$  NMR

Parámetro	Condición
Temperatura	ambiente
Frecuencia	75.47 MHz
Ángulo del pulso	30°
Número de scans	150000
Tiempo de adquisición	0.0749 s
Tiempo de relajación	0.1 s

En la Fig. 2.15 se muestra el espectro  $^{13}\text{C}$  NMR obtenido para el PAA sintetizado con KPS como iniciador disociativo.

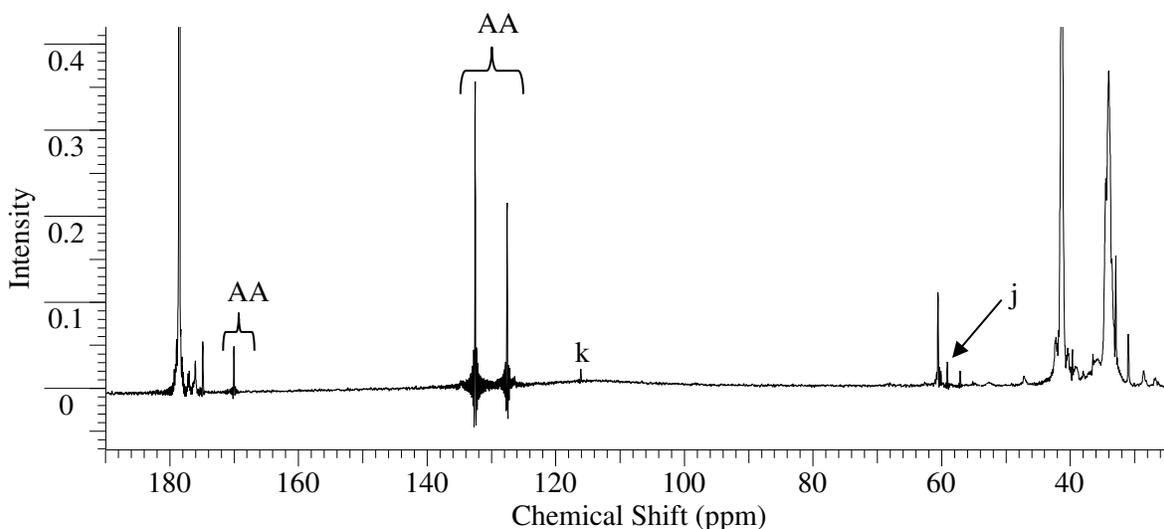


**Figura. 2.15.** Espectro  $^{13}\text{C}$  NMR de un PAA sintetizado con KPS como iniciador, a 70 °C. En el extremo derecho se observan los picos de los carbonos metilénicos y los carbonos metínicos de la cadena principal. El pico Cq corresponde a los carbonos cuaternarios de la cadena principal. Los picos (h) e (i) corresponden respectivamente al ácido 3-hidroxiopropanoico y a los metilenos terminales de la cadena principal. A la izquierda del espectro se encuentra el pico característico de los grupos carbonilos del PAA.

En el lado derecho del mismo se observan claramente las señales de los carbonos metilénicos y metínicos pertenecientes a la cadena principal del PAA. Además, se observa

la señal de los carbonos cuaternarios (Cq) que identifican la existencia de puntos de ramificación en la molécula. Este pico también se utilizó para cuantificar, en todos los PAA sintetizados, el *BD* [que se define en la Ec. (2.14)]. El pico (h) identifica nuevamente al ácido 3-hidroxiopropanoico como producto secundario proveniente de la ruptura del enlace  $\pi$  del AA y la posterior adición de agua a la molécula. También en este espectro se detecta de forma clara la presencia del pico correspondiente a los  $-\text{CH}_2-$  terminales de la cadena principal del PAA. En el extremo izquierdo del espectro se observa el pico correspondiente a los carbonos carbonílicos ( $-\text{COOH}$ ) unidos a la cadena principal de PAA.

La Fig. 2.16 corresponde al espectro  $^{13}\text{C}$  NMR de un PAA sintetizado con KPS como iniciador y ME como CTA. Esta reacción no alcanzó el 100% de conversión, por lo tanto se observan claramente las señales del AA residual.



**Figura. 2.16.** Espectro  $^{13}\text{C}$  NMR de un PAA sintetizado con KPS como iniciador y ME como CTA, a 70 °C. Se observan los tres picos característicos del ácido acrílico (AA) residual. El pico (j) corresponde al carbono metilénico terminal de PAA unido al azufre proveniente del ME ( $-\text{CH}_2-\text{S}-$ ). El pico (k) corresponde a los carbonos de la hidroquinona.

El pico (j) corresponde al carbono metilénico terminal del PAA unido al azufre proveniente del ME ( $-\text{CH}_2-\text{S}-$ ). Este pico es importante porque está claramente definido y se utilizó para cuantificar la presencia de ME en los extremos de cadena en las reacciones

en que se utilizó este CTA. El pico (k) corresponde a los carbonos de la hidroquinona residual, utilizada como inhibidor de las reacciones radicalarias.

En la Tabla 2.8 se resumen las principales estructuras identificadas y sus desplazamientos químicos típicos en los diferentes PAA sintetizados (Minari *et al.*, 2011; Richards y Hollerton 2011).

**Tabla 2.8.** Valores típicos de los desplazamientos químicos de las diferentes señales de los espectros  $^{13}\text{C}$  NMR asociados a las estructuras del PAA.

Estructura	Desplazamiento químico (ppm)
-CH <sub>2</sub> - de cadena principal	34.03
>CH- de cadena principal	41.38
Cq (puntos de ramificación)	47.23
-CH <sub>2</sub> - terminales (sin CTA)	60.58
-CH <sub>2</sub> -S- terminales (provenientes del ME)	59.13
-COOH	178.53

A partir del análisis de los espectros  $^{13}\text{C}$  NMR de los PAA sintetizados se determinó el porcentaje del número de ramificaciones con respecto al número de enlaces de unidades de monómero (*BD*), el cual se calcula por:

$$BD(\%) = \frac{A(\text{Cq})}{A(\text{C}=\text{O})} \times 100 \quad (2-15)$$

donde  $A(\text{Cq})$  y  $A(\text{C}=\text{O})$  son las áreas de los sitios debidos a los carbonos cuaternarios y de los sitios con enlaces carbono-carbonilo, respectivamente.

Como se mencionó previamente, con los espectros de los PAA en que se utilizó ME como CTA se calcularon los porcentajes de -CH<sub>2</sub>-S- terminales (provenientes del ME,  $T_{ME}$ ) con respecto al total de los carbonos -CH<sub>2</sub>- terminales según:

$$T_{ME}(\%) = \frac{A(-CH_2-S-)}{A(-CH_2-S-) + A(-CH_2-)} \times 100 \quad (2-16)$$

## 2.4 Conclusiones

El uso de una calibración lineal en base a pululanos en SEC/DR puede trasladarse a una calibración de estándares de PAA, y de esta forma utilizarse esta última para caracterizar las MMs de los PAA en un rango de aplicación aceptable. En efecto, los experimentos realizados, permitieron encontrar las transformaciones que deberían aplicarse para obtener la calibración equivalente de PAA cuando se calibra experimentalmente con pululanos.

Se estimó la incertidumbre porcentual asociada a la estimación de las MM medias de los PAAs con el método utilizado, la cual resultó de  $\pm 23\%$  a un nivel de confianza del 95%. Este valor es algo superior a los comúnmente reportados (como error porcentual) en SEC orgánica, ya que muchos autores lo estiman entre  $\pm 10\%$  y  $\pm 20\%$ . Esto se debe al aumento de la incertidumbre por la inclusión de la operación de traslado de la calibración de pululanos a PAA. Sin embargo, los valores de las MMs de PAA calculadas con esta metodología son más confiables (aunque disminuya la precisión, se logra mejorar la exactitud) que las obtenidas con una curva de calibración obtenida por medio de estándares de pululanos.

El tratamiento estadístico aplicado en este capítulo a la caracterización de las masas molares de PAA utilizando el traslado de la calibración de una curva patrón a otra podría extenderse a otros casos de caracterización de MMs por SEC/DR.

Mediante NMR de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  se determinaron las principales señales características del PAA y las principales estructuras asociadas al tipo de CTA empleado en cada una de las diferentes síntesis, comprobándose la participación de estos compuestos (ME, MA e IPA) a través de la presencia de fragmentos en los extremos de cadena del polímero. En las reacciones en que se utilizaron los sistemas redox KPS/NaMBS y KPS/NaHP, no se observaron grupos o fragmentos terminales distintos que pudieran ser utilizados para calcular terminaciones de los PAA así obtenidos.

Finalmente, la  $^{13}\text{C}$  NMR puede ser utilizada para estimar el *BD* de los PAA obtenidos en diferentes condiciones de reacción de las utilizadas en esta Tesis.

## CAPÍTULO 3

# SÍNTESIS DE POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) UTILIZANDO INICIADORES DISOCIATIVOS Y AGENTES DE TRANSFERENCIA DE CADENA

### 3.1 Introducción

La polimerización por radicales libres (FRP) básicamente consta de cuatro tipos diferentes de reacciones que involucran a las especies radicales: i) generación de radicales a partir de especies no radicales (iniciación); ii) adición de radicales a un alqueno sustituido (propagación); iii) transferencia o abstracción de átomos (transferencia de cadena y terminación por desproporción); y iv) recombinación radical-radical (terminación por combinación). Un adecuado control del proceso y de la calidad del producto durante la polimerización requiere de un profundo conocimiento de las respectivas velocidades de reacción y de los aspectos fisicoquímicos que las rigen.

Aunque se han logrado grandes avances desde la década de 1980 en la comprensión de la reactividad de los radicales, los modelos clásicos sobre la reactividad radical y de los monómeros se establecieron entre los años 1960 y 1980. Estos estudios establecieron que los múltiples factores que rigen la reactividad de los radicales se pueden agrupar en los cuatro efectos que se comentan a continuación (Matyjaszewski *et al.*, 2002).

**Efectos debidos a la polaridad:** Numerosas observaciones indican que los radicales nucleófilos reaccionan fácilmente con monómeros electrófilos (y viceversa), y permiten concluir que los efectos polares pueden ser muy importantes en las reacciones que involucran radicales, tal como se ha establecido desde principios de 1980 a través de estudios experimentales y teóricos.

**Efectos estéricos (o debidos a la orientación):** Tal vez la observación más convincente de que los efectos estéricos desempeñan un papel importante en las reacciones de los radicales es que la reacción de propagación más frecuente es una adición cabeza-cola y que las adiciones cabeza-cabeza ocurren muy poco. Además, varios estudios indican que los alquenos 1,2-disustituídos (ácido maleico, ácido fumárico, entre otros) no

homopolimerizan fácilmente (aunque podrían copolimerizar con monómeros monosustituídos con bastante facilidad), lo que podría atribuirse al impedimento estérico.

**Efectos estabilizadores:** Estos pueden surgir si la deslocalización de electrones desapareados tanto en los reactivos como en los productos radicales es posible. Si el radical reactivo tiene un electrón altamente deslocalizado, será relativamente estable y por lo tanto tiene una baja reactividad. Por otra parte, si se adiciona un monómero a un radical que tiene un electrón altamente deslocalizado, se dice que el monómero es relativamente más reactivo. En general, el orden de reactividad de una gama de monómeros es el inverso del orden de reactividad de sus respectivos radicales derivados.

**Efectos termodinámicos:** Estos se pueden atribuir a las diferencias en las energías relativas entre los reactivos y los productos; y a la reducción o aumento de la barrera de reacción. Para muchas reacciones, incluyendo la propagación y las reacciones de transferencia, existe una relación lineal aproximada entre la energía de activación,  $E_A$ , y la entalpía de reacción,  $\Delta H_r$ , denominada relación de Bell-Evans-Polanyi (IUPAC Gold Book, 2014):

$$E_A = \rho \Delta H_r + E_0 \quad (3-1)$$

donde  $E_0$  es la energía de activación de una reacción de referencia de la misma clase y  $\rho$  caracteriza la posición del estado de transición a lo largo de la coordenada de reacción tal que  $0 < \rho < 1$ ;  $\rho$  y  $E_0$  son constantes.

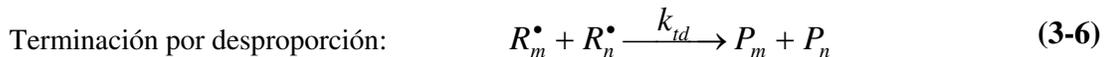
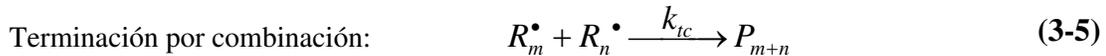
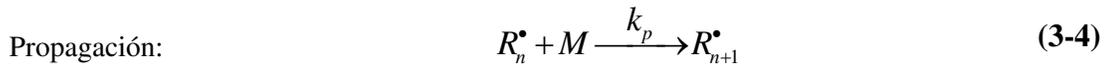
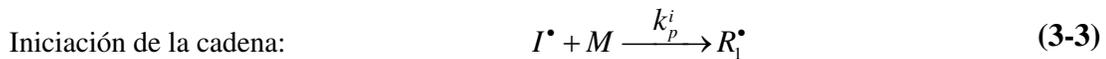
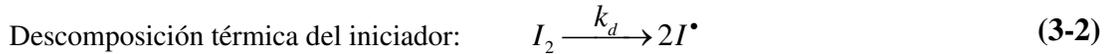
El modelo de Bell-Evans-Polanyi asume que el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius y la posición del estado de transición a lo largo de la coordenada de reacción son los mismos para todas las reacciones que pertenecen a una familia en particular.

### 3.1.1 Polimerización por radicales libres ideal

Durante la FRP con iniciación por descomposición térmica de una especie química, las especies de radicales reactivos pueden participar en diversas reacciones. Para un tratamiento sencillo, generalmente se hacen las siguientes suposiciones:

- Todas las reacciones son irreversibles.
- Todos los radicales primarios se generan a partir del iniciador y se consumen en la iniciación.
- El monómero se consume exclusivamente en la propagación.
- Los radicales detienen su crecimiento exclusivamente por desactivación mutua.
- Todas las constantes de velocidad son independientes de las concentraciones y de la longitud de cadena.

Bajo estas suposiciones (y como se señaló en el Capítulo 1) el conjunto de reacciones básicas que conforman el esquema cinético, resulta:



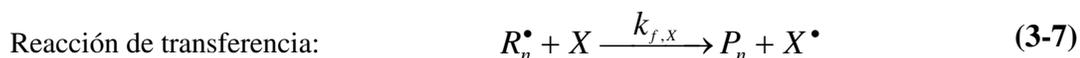
donde los coeficientes  $k$  representan constantes de velocidad específicas de cada reacción (Odian, 2004).

### 3.1.2 Otras reacciones importantes de la FRP

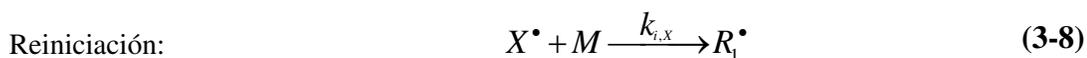
Las reacciones (3-2) a (3-6) generalmente se consideran como las más importantes de la FRP para cualquier sistema a polimerizar, pero dependiendo de las condiciones de reacción, las características de los monómeros y otros componentes, y la precisión de la descripción deseada del proceso, es posible que deban tomarse en cuenta otras reacciones. Así por ejemplo, los radicales en crecimiento son muy reactivos y pueden reaccionar con otras sustancias que estén presentes (a propósito o no) en la mezcla de reacción.

### 3.1.2.1 Reacciones de transferencia a moléculas pequeñas

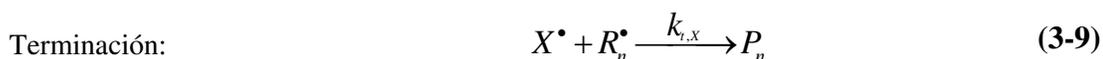
Las siguientes expresiones ilustran posibles reacciones (según el caso, pueden ser secuenciales o paralelas), que pueden ocurrir durante la transferencia de la función radical.



En ella, la función radical se transfiere de la cadena en crecimiento,  $R_n^\bullet$  (con una longitud de cadena  $n$ ), a una especie arbitraria y pequeña  $X$ , con la formación de un nuevo radical pequeño  $X^\bullet$  y polímero muerto,  $P_n$ , siendo  $k_{f,x}$  la constante de velocidad de transferencia a la especie  $X$ .



Aquí, el radical recién formado,  $X^\bullet$ , produce otra cadena en crecimiento,  $R_1^\bullet$ , mediante la adición de monómero,  $M$ , siendo  $k_{i,x}$  la constante de velocidad de reinicio de la especie  $X^\bullet$ . Además de la reiniciación, el radical  $X^\bullet$  también puede propiciar reacciones de terminación, con una constante de velocidad  $k_{t,x}$  según:



Si esta última fuera de importancia durante la polimerización, podría disminuir la concentración de radicales, y por lo tanto la velocidad de la polimerización.

Típicamente, no se toma en consideración el valor de  $k_{f,x}$  en sí misma, sino su relación con  $k_p$ . La llamada constante relativa de transferencia,  $C_{f,x}$ , está definida de la siguiente forma:

$$C_{f,x} = \frac{k_{f,x}}{k_p} \quad (3-10)$$

En sentido estricto,  $C_{f,x}$  no es una constante, pero si ambas constantes específicas de velocidad cambian de la misma manera en diferentes condiciones, por ejemplo ante un cambio de la temperatura, el valor de  $C_{f,x}$  se mantendrá prácticamente invariable. Sin embargo, esta suposición no se mantiene bajo todas las condiciones, pudiendo cambiar el valor de  $C_{f,x}$  con la composición del disolvente (Loubat y Boutevin, 2001).

La transferencia de cadena puede ocurrir a todas las especies presentes en una mezcla de reacción (iniciador, monómeros, disolvente, u otra especie química). Cada evento de transferencia de cadena a moléculas pequeñas reduce la MM del polímero producido. Por lo tanto, la longitud promedio de cadena cinética ( $\bar{l}$ ) producida en un instante dado puede calcularse según (Odian, 2004):

$$\bar{l} = \frac{k_p [M][R^\bullet]}{\frac{1}{2}k_{tc}[R^\bullet]^2 + k_{td}[R^\bullet]^2 + [R^\bullet] \sum k_{f,x_i}[X_i]} \quad (3-11)$$

donde el término que contiene la sumatoria en el denominador de la ecuación anterior involucra a todas las posibles reacciones de transferencia a molécula pequeñas.

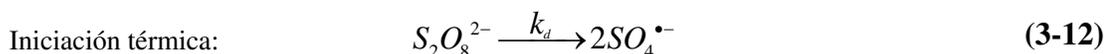
Las especies químicas que producen fácilmente transferencia se pueden añadir a un sistema de polimerización con el fin de controlar la masa molar (MM). A estas sustancias se les llama agentes de transferencia de cadena, CTA. Si la velocidad de transferencia de cadena es tan alta que se produce sólo oligómeros, el proceso se llama telomerización y en lugar de CTA el aditivo se llama telógeno. Típicamente, alcanos halogenados o tioles se utilizan como CTAs con constantes de transferencia de cadena elevadas; y aldehídos o alcoholes se utilizan como CTA más débiles.

La fácil ruptura del enlace S-H en los tioles se asocia con un alto valor de la constante de velocidad de transferencia. El radical tiilo ( $RS^\bullet$ ) producido por transferencia del hidrógeno al radical polimérico puede añadirse rápidamente al monómero (Czech, 2003).

La transferencia al CTA reduce la longitud de la cadena, pero se espera que no influya directamente en la concentración de radicales. Por lo tanto, el CTA no debería afectar a la cinética de polimerización. Sin embargo, en la mezcla de reacción para la

polimerización en solución de acrilatos, existe evidencia de que cuando se añaden tioles solubles en agua (tales como tiourea, ácido tiomálico, cloruro de 2-aminoetanotiol o ácidos  $\alpha$ -mercaptocarboxílicos) junto con iniciadores del tipo persulfatos y bromatos, se forman cuplas redox que pueden competir con el mecanismo principal de iniciación por descomposición térmica (Maiti y Palit, 1971; Misra y Dubey, 1979; Bokias *et al.*, 1998).

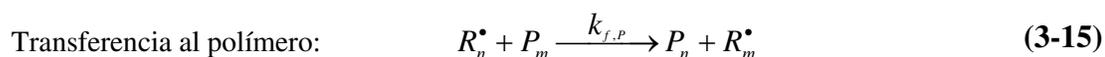
Este mecanismo de iniciación mixto ocurre a temperaturas mayores de 40 °C, y difiere sustancialmente del mecanismo de iniciación por descomposición térmica. En una primera etapa, se pueden verificar simultáneamente tanto la iniciación térmica [Ec. (3-12)] como la iniciación redox [Ec. (3-13)]. En ambas reacciones, se generan radicales iniciadores activos en la polimerización: el radical sulfato ( $SO_4^{\bullet-}$ ) y el radical tiilo ( $RS^{\bullet}$ ). Además, en la Ec. (3-14) algunos radicales sulfato se desactivan al transferir la función radical al  $RSH$ , generando un nuevo radical  $RS^{\bullet}$  que también puede participar en la propagación al reaccionar con una molécula de monómero (reacción de tiol-eno). Durante la polimerización, otras moléculas de  $RSH$  pueden reaccionar con las cadenas propagantes, funcionando como CTA, para generar más  $RS^{\bullet}$ .



Wittenberg *et al.* (2012) efectuaron la fotopolimerización en solución acuosa de ácido metacrílico (MAA), entre 5 y 30% en masa de monómero a 50 °C, utilizando mercaptoetanol (ME) como CTA, y determinaron los valores de  $C_{f,ME}$  tanto por el método de Mayo (1943) como por el método de distribución de longitudes de cadenas, CLD (Odián 2004). Como principal conclusión de este estudio, encontraron que los valores tanto de  $k_p$  como de  $k_{f,ME}$  presentan la misma fuerte dependencia con la concentración de monómero; por lo que no resultan cambios significativos en  $C_{f,ME}$  a distintas concentraciones de MAA y de fotoiniciador, debido a la compensación resultante del cociente de las constantes de velocidad específica.

### 3.1.2.2 Transferencia intermolecular al polímero

En muchos casos, la transferencia al polímero no se incluye en el estudio de las reacciones de transferencia de cadena, siendo de mayor interés la transferencia de cadena a moléculas pequeñas, especialmente en el tratamiento de la síntesis de polímeros lineales (Seymour y Carraher, 1995). Además de la transferencia de la función radical a moléculas pequeñas, esta también puede ser transferida a las moléculas de polímero muerto presentes en la mezcla de reacción, según:



En la mayoría de los casos, el radical recién formado ( $R_m^\bullet$ ) no es del mismo tipo ni tamaño que el original ( $R_n^\bullet$ ), por lo que generalmente  $R_m^\bullet$  es más estable que  $R_n^\bullet$ . Por lo tanto, la reactividad del radical más estable ( $R_m^\bullet$ ) es menor.

En el caso específico de la polimerización de monómeros del tipo acrilato, los radicales secundarios (SPR) pueden reaccionar durante la propagación y generar radicales terciarios o de mitad de cadena (MCR) más estables, por el proceso de transferencia intermolecular al polímero.

La constante  $k_{f,p}$  varía mucho con el tipo de monómero. Bajo la mayoría de las condiciones de polimerización,  $k_{f,p}$  es baja como para tener un efecto cinético importante. Sin embargo, la transferencia intermolecular al polímero conduce a la formación de moléculas ramificadas de cadena larga (aproximadamente del mismo tamaño que la cadena principal). Debido a esto, aún un pequeño número de puntos de ramificación con cadenas largas tiene un fuerte efecto sobre las propiedades físicas y reológicas del polímero sintetizado (densidad, solubilidad, poder dispersante, viscosidad, elasticidad, entre otras).

La transferencia al polímero depende directamente de las concentraciones del polímero muerto y de los radicales, y suele ser más importante a altas conversiones, cuando la concentración de polímero en el medio de reacción es elevada. Además, la velocidad de transferencia al polímero es proporcional a la masa del polímero, porque a mayor número de átomos (lábil) en la cadena, es mayor la probabilidad de transferencia. Otro efecto

importante producido por esta reacción de transferencia, es el incremento en el valor medio de la distribución de masas molares (MMD) en base al peso del producto.

### 3.1.2.3 Transferencia intramolecular o “backbiting”

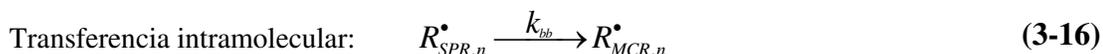
Una cadena de polímero en crecimiento puede transferir la función radical hacia atrás de su propia cadena. Esta reacción se llama transferencia intramolecular o “backbiting”. Los MCRs formados por “backbiting” pueden participar en la formación de ramificaciones cortas (“short branching”) y/o en escisiones  $\beta$  de las mismas. En efecto, la propagación adicional de los radicales generados por transferencia intramolecular da lugar a la formación de una rama corta, con menos de 6 átomos de carbono (Matyjaszewski *et al.*, 2002).

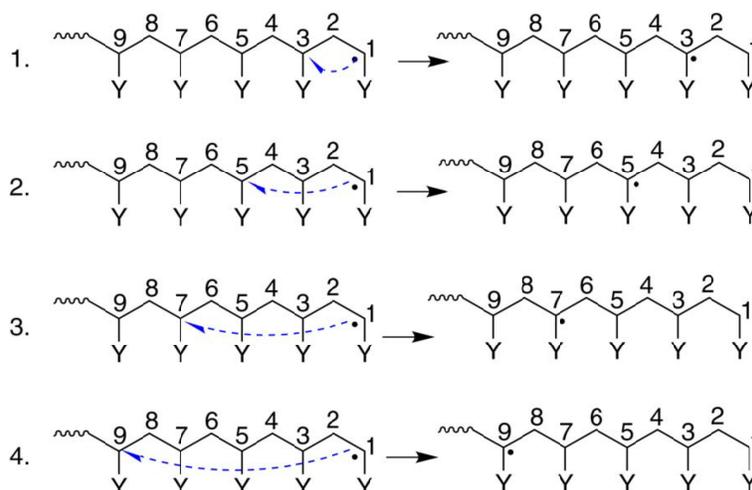
El valor de la constante de velocidad del “backbiting”,  $k_{bb}$ , es alto en el caso que el radical resultante sea más estable. Así, durante la polimerización de monómeros acrílicos, se detecta la ocurrencia de “backbiting” por la transferencia de la función radical de la posición 1 a la 5 a lo largo de la cadena reactiva (“backbiting” 1:5) siendo ésta la vía más significativa en los monómeros acrílicos (Toh *et al.*, 2001). En la Fig. 3.1 se muestran las distintas reacciones de “backbiting” posibles para una cadena propagante de acrilato. Al igual que en la transferencia intermolecular, se forman MCRs más estables, por lo cual el “backbiting” es un proceso entálpicamente viable (Liu *et al.*, 2014).

Durante la homopolimerización “semibatch” en solución de acrilato de n-butilo se ha observado que a baja concentración del monómero el “backbiting” es dominante sobre la transferencia al polímero (Rantow *et al.*, 2005).

Cualquier MCR puede adicionar una molécula de monómero y así ser retransformado en un nuevo SPR, involucrando a una constante de velocidad de propagación diferente a los SPRs “normales”. En general, esto es válido para todos los monómeros acrílicos (Cuccato *et al.*, 2013).

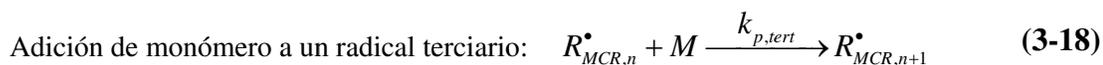
El “backbiting” normalmente complica el estudio de la cinética de las reacciones de polimerización. En el mismo, un SPR se convierte en un MCR por medio de:





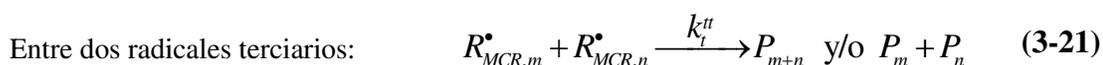
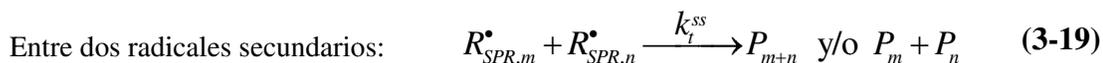
**Figura 3.1.** Reacciones de transferencia intramolecular de hidrógeno de un radical propagante secundario (SPR) en la polimerización de acrilatos (la flecha de trazos indica el movimiento de la función radical, el cual es en sentido opuesto al hidrógeno transferido): **1.** “backbiting” 1:3, **2.** “backbiting” 1:5, **3.** “backbiting” 1:7, **4.** “backbiting” 1:9. (Liu *et al.*, 2014).

Cuando están presentes las reacciones de transferencia intramolecular, hay dos reacciones de propagación posibles:



donde  $k_{p,sec}$  y  $k_{p,tert}$  son las constantes de velocidad de propagación de los SPR y MCR respectivamente.

Consecuentemente, lo mismo se aplica a los tipos de terminación:



donde  $k_t^{ss}$ ,  $k_t^{st}$ ,  $k_t^{tt}$  son las tres constantes de velocidad de terminación posibles por combinación y desproporción, de dos radicales SPR-SPR, SPR-MCR, o MCR-MCR, respectivamente.

El “backbiting” tiene un fuerte efecto sobre la velocidad de polimerización y sobre las propiedades del producto. Esto se debe a que los MCRs son más estables que los SPRs. En consecuencia, los MCRs se propagan mucho más lentamente y esto ralentiza la velocidad global de polimerización. Por ejemplo, Barth *et al.* (2012) estudiaron la polimerización en solución acuosa de AA a 50 °C y 10% en masa, y determinaron una relación de  $k_{p,tert}/k_{p,sec} = 5.33 \times 10^{-4}$ .

Buback *et al.* (2007) investigaron el “backbiting”, la formación y la velocidad de propagación de los macroradicales terciarios en la FRP utilizando la polimerización en solución por pulso láser acoplada a SEC (PLP-SEC) del AA (10% en masa) a 6 °C. Como resultado de la investigación, desarrollaron una expresión que relaciona  $k_{bb}$  y  $k_{p,tert}$  con la fracción molar de MCR presente ( $y_i$ ) según:

$$\frac{k_{bb}}{k_{p,tert}} = \left( \frac{y_i}{1 - y_i} \right) [M] \quad (3-22)$$

donde la  $k_{p,tert}$  es aproximadamente dos órdenes de magnitud inferior a  $k_{p,sec}$ . Por lo tanto, si se comparan los resultados de ambos estudios se llega a la conclusión que la relación de  $k_{p,tert}/k_{p,sec}$  disminuye con el aumento de la temperatura de reacción, bajo a las condiciones de reacción utilizadas.

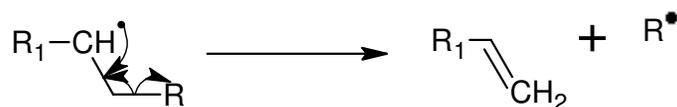
Liang *et al.* (2011) estudiaron la polimerización en solución de acrilato de n-butilo y encontraron que el “backbiting” puede ser influenciado por el disolvente utilizado (xileno o n-butanol). Ellos explicaron que las interacciones de los enlaces puente de hidrógeno entre los átomos de H y O de la cadena creciente y del disolvente n-butanol, mantienen rígida esta cadena. Por lo tanto, esto impide su plegamiento, lo que dificulta la migración de la función radical y la abstracción del átomo de hidrogeno. Lo anterior da lugar a una reducción de la velocidad de “backbiting” con respecto al sistema en que se utiliza xileno como solvente.

### 3.1.2.4 Escisión $\beta$

La escisión  $\beta$  ocurre con la rotura del enlace C–C a un lado del átomo de carbono que lleva la función radical de una cadena que está polimerizando. Como resultado la cadena se rompe y se generan dos especies. Cuando esta rotura le ocurre a un SPR, esta reacción es la inversa de la propagación y se forma una molécula de monómero y una cadena de polímero con  $n-1$  unidades monoméricas. En este caso se la llama depropagación, y tiene una energía de activación mayor que la propagación. Por lo tanto, a temperaturas relativamente altas y baja concentración de monómero es importante tener en cuenta esta reacción ya que puede competir con la propagación, con el “backbiting” y con la transferencia intermolecular al polímero.

Si la escisión se produce en un MCR, el resultado es un SPR y una cadena de polímero muerto con un grupo terminal insaturado (el doble enlace terminal puede funcionar como un monómero, por lo que se le podría denominar como macromonómero). El mecanismo simplificado de la escisión  $\beta$  para ambos casos, se muestra en la Fig. 3.2.

Nikitin *et al.* (2010) han modelado con éxito la polimerización en solución del acrilato de *n*-butilo a altas temperaturas (80-170 °C), incluyendo en el esquema cinético las reacciones de escisión  $\beta$ .

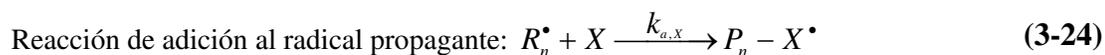
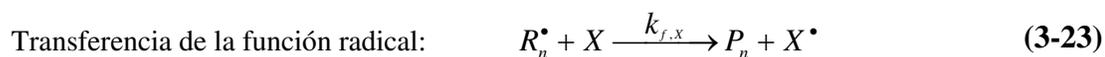


**Figura 3.2.** Mecanismo simplificado de la escisión  $\beta$ .

### 3.1.2.5 Retardo e inhibición

Si la función radical de una cadena propagante se transfiere a una molécula pequeña y ésta reinicia muy lentamente se produce un retardo; y si directamente no reinicia, ocurre una inhibición. Las especies químicas que producen estos efectos se llaman retardadores e inhibidores, respectivamente. Los retardadores disminuyen la velocidad de polimerización. Los inhibidores evitan la polimerización hasta su agotamiento, generando un período de inducción.

Existen dos clases de retardadores o inhibidores, según el tipo de reacción que tengan con la cadena propagante: i) por transferencia de la función radical, Ec. (3-23); ii) por una reacción de adición, para generar cadenas de menor reactividad, Ec. (3-24).



La cinética que involucra el retardo y/o la inhibición de una polimerización puede llegar a ser complicada, porque en condiciones diferentes, las mismas especies químicas pueden desempeñar diferentes funciones. Desde el comienzo de la ciencia de los polímeros se sabe que el oxígeno inicia la polimerización. Por otro lado, es el más común de los inhibidores del tipo de adición. Debido a esto, el oxígeno desempeña un papel ambiguo en la cinética de polimerización. Es por ello, que por lo general se lo intenta eliminar de la mezcla de reacción, antes de iniciar la polimerización.

A menudo, impurezas no deseadas funcionan como inhibidores o retardadores. Los inhibidores (también llamados estabilizadores) se añaden a todos los monómeros para evitar que polimericen durante su almacenamiento y transporte. En las polimerizaciones industriales, los inhibidores no se eliminan, pero en algunos casos son compensados al agregar una cierta carga adicional de iniciador en la formulación. En otros casos, no se puede compensar la inhibición, la cual suele ser la causa de falta de reproducibilidad entre lotes de producción sucesivos.

Algunos inhibidores de uso común son: la quinona, la hidroquinona (que se oxida a quinona por el oxígeno), y el éter monometílico de hidroquinona. Este último sólo es eficaz en combinación con el oxígeno.

### 3.1.3 Efectos del pH y del grado de ionización en la cinética de polimerización en solución

Los cambios de pH de una mezcla de reacción por la adición de un ácido o base pueden tener una enorme influencia en la cinética de la reacción. El efecto del pH y del grado de ionización sobre la velocidad de polimerización ha sido investigado por varios grupos. Dos de los monómeros mejor investigados son los ácidos acrílico y metacrílico

(Kabanov *et al.*, 1975; Manickam *et al.*, 1979; Scott y Peppas, 1997; Cutié, *et al.*, 1997; Lacík, *et al.*, 2004; Buback *et al.*, 2008; Lacík *et al.*, 2009; Barth y Buback, 2012). Todas estas investigaciones sugieren que la velocidad inicial de polimerización disminuye cuando se incrementa el grado de ionización ( $\alpha$ ) del monómero (AA y MAA), y luego aumenta cuando se “sobretitula” el monómero (es decir, se agrega un exceso de agente neutralizante que sobrepasa el 100% de la neutralización del monómero carboxílico), observándose que el aumento de la velocidad por sobretitulación es mayor para el AA. También se encontró la misma tendencia para las MM de los polímeros obtenidos.

Sólo un grupo reducido de autores trataron de interpretar en detalle la cinética de polimerización del AA. Kabanov *et al.* (1975) explicaron tanto la reducción de la velocidad global de polimerización como la disminución de las MM del polímero con el aumento de  $\alpha$ , por una reducción de  $k_p$  a través de la repulsión coulombica o electrostática entre las cadenas ionizadas en crecimiento y el monómero, que también está ionizado (ambos con carga negativa).

Además, se explicó la evidencia experimental de un nuevo aumento de la velocidad global de polimerización y de las MM al sobrepasar el 100% de titulación (sobretitulación) de la mezcla reactiva, también como un efecto sobre  $k_p$ . Kabanov *et al.* (1975) concluyeron que un mecanismo de pares de iones volvía a aumentar la propagación. Anseth *et al.* (1996) indicaron que el efecto del pH en la velocidad de polimerización se debe a la repulsión electrostática entre las moléculas de monómeros disociados y los sitios con cargas a lo largo de la cadena que conforma el radical propagante. Por otro lado, el nuevo incremento en la velocidad de polimerización a  $\text{pH} > 6.5$  se debería al efecto “escudo” originado por la alta concentración de cationes como el  $\text{Na}^+$  provenientes del NaOH, que causa la disminución de las repulsiones electrostáticas entre la cadena propagante ionizada y el monómero ionizado. Esta hipótesis fue apoyada por el hallazgo de que al adicionar una sal al sistema, se obtiene cualitativamente el mismo efecto que con la sobretitulación. Además, la influencia sobre la  $k_p$  depende de la naturaleza del contraión utilizado.

Manickam *et al.* (1979) observaron una dependencia de la velocidad de polimerización con  $[\text{M}]^{3/2}$ , tanto en polimerizaciones de AA llevadas a cabo en medio ácido (a  $\text{pH} = 1$ ) como en medio alcalino ( $\text{pH} = 11$ ). Cutié *et al.* (1997) analizaron las polimerizaciones “batch” de AA realizadas a 55 °C (con persulfato de potasio como

iniciador), 65% de neutralización y 31.9% de sólidos, y encontraron una dependencia de la velocidad de polimerización de aproximadamente 1.5 con respecto a la concentración del AA.

Otro aspecto importante en cuanto al efecto del pH en la cinética de la polimerización es que cuando se trabaja con ácidos carboxílicos parcial o totalmente neutralizados (o con adición de sales), generalmente aumenta la viscosidad durante la polimerización debido a la repulsión electrostática entre los grupos carboxilatos a lo largo de la cadena del macroradical, causando el despliegue (o desovillado) de la misma. Debido a lo anterior, en estos sistemas se debe tener en cuenta la posible existencia de un control difusivo sobre las reacciones de propagación y de terminación.

En los últimos años, los estudios más relevantes sobre la cinética de la polimerización del AA y del MAA (teniendo en cuenta el efecto del pH) han sido llevados a cabo por los grupos de investigadores liderados por Igor Lacík (Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, República de Eslovaquia) y por Michael Buback (Institut für Physikalische Chemie, Göttingen, Alemania) utilizando SEC y PLP-SEC. Estos grupos han propuesto expresiones de Arrhenius complejas para el cálculo de las principales constantes de velocidad involucradas en la polimerización del MAA y del AA. En la mayoría de estas expresiones se considera el efecto sobre las mismas del grado de ionización, de la concentración inicial del monómero, de la fracción de polímero producido y del control difusivo, además de la temperatura de reacción.

#### **3.1.4 Antecedentes de trabajos experimentales similares al de esta Tesis**

Existen algunos antecedentes interesantes de polimerización “semibatch” del AA a escala de laboratorio. Hernández *et al.* (2010) realizaron la polimerización del AA no ionizado a  $\approx 70$  °C, alimentando al reactor de forma independiente, el monómero, la solución de iniciador ( $K_2S_2O_8/FeSO_4$ ) y el agente de transferencia (2-mercaptoetanol) con caudales constantes. Bajo esas condiciones las MMs promedio finales obtenidas fueron de alrededor  $3 \times 10^3$  g.mol<sup>-1</sup>, no habiéndose reportado las polidispersidades, ni las evoluciones de las conversiones y de las MMs.

Bokias *et al.* (1998) estudiaron la síntesis “batch” de PAA utilizando persulfato de sodio como iniciador y clorhidrato de 2-aminoetanotiol como CTA (reconocido como un

buen CTA por el comportamiento de su grupo tiol). La síntesis se llevó a cabo a 27 °C y por 24 horas. Debido a que las reacciones ocurrieron a baja temperatura y que las MMs finales prácticamente no dependían de la concentración de iniciador, se comprobó que el clorhidrato de 2-aminoetanotiol además de funcionar como CTA, también se comportaba como un agente reductor del persulfato (sistema redox), generando radicales  $RS^{\bullet}$ , que son activos durante la polimerización.

Se han realizado otras investigaciones del efecto de los mercaptanos solubles en agua sobre la cinética de la iniciación (además de sus efectos como CTAs) en la polimerización “batch” del AA. Así por ejemplo, se consideró el estudio de la telomerización del AA a 65 °C en mezclas de THF/agua iniciada por 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) y utilizando como CTAs ácido mercaptoacético, bistioglicolato de etilenglicol, tris(2-mercaptoacetato) de trimetilolpropano, o tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (Loubat y Boutevin, 2000 y 2001). En estos casos se consideró a los CTAs como parte de las reacciones de tiol-eno en cada caso, junto con el iniciador. También se observó que el radical proveniente del AIBN no es importante en la iniciación, sino la del radical  $RS^{\bullet}$  formado por el mecanismo del tiol-eno. En ninguno de los antecedentes comentados se mostraron los esquemas cinéticos completos de las polimerizaciones, ni se plantearon modelos matemáticos para ayudar a la interpretación de los resultados.

Más recientemente, Cáceres (2011) utilizó la política de polimerización “semibatch” del AA en solución acuosa (a 60 y 70 °C) y seleccionó la concentración del iniciador (KPS) y el tiempo de alimentación del monómero y del CTA [mercaptoetanol (ME) o ácido mercaptoacético (MA)] para obtener PAA con MMs controladas de valores intermedios ( $3.5 \times 10^4 < M_n < 9.0 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$ ), con polidispersidades próximas a 2 y conversiones finales elevadas. Además, demostró que el MA se comporta como un mejor CTA que el ME, en el sentido en que permite controlar de forma más uniforme las MMs a lo largo de la polimerización, con la estrategia de operación propuesta. También, a partir del esquema cinético propuesto, desarrolló un modelo matemático simple para las reacciones realizadas sin CTA, el cual fue capaz de predecir adecuadamente las principales variables de reacción: conversión,  $M_n$ ,  $M_w$ , polidispersidad y grados de ramificación. Finalmente, el análisis de  $^1\text{H NMR}$  y  $^{13}\text{C NMR}$  confirmó las hipótesis adoptadas para el mecanismo de reacción

propuesto, que contempla: i) presencia de ramificaciones producidas por transferencia intra e intermolecular; ii) control de las MMs por terminación por combinación (terminación por desproporción y transferencia al monómero despreciables); y iii) ausencia de escisión  $\beta$  en las cadenas crecientes. Buena parte de la presente Tesis, y este capítulo en particular, resulta una continuación y profundización de dicha línea de investigación.

Recientemente, Ronco *et al.* (2013) investigaron el efecto del iso-octil-3-mercaptopropionato (iOMP) en la polimerización “batch” en emulsión del metacrilato de metilo (MMA) a 70 °C con KPS como iniciador. En dicho trabajo, se determinó que el iOMP afecta la cinética de la polimerización debido a la menor reactividad de los radicales iOMP con respecto a los radicales MMA ( $k_{piOMP} < k_p$ ), reduciendo la  $R_p$  global y afectando la MMD. Además, estos autores desarrollaron un modelo matemático, que fue capaz de predecir adecuadamente los datos experimentales.

En el resto de este capítulo se describen los experimentos realizados y se avanza en el reconocimiento y manejo de las variables implicadas en la polimerización “semibatch” del AA en presencia de diferentes CTAs. Luego, en el Capítulo 5 de esta Tesis, se desarrolla un modelo matemático para procurar interpretar los resultados experimentales aquí descritos.

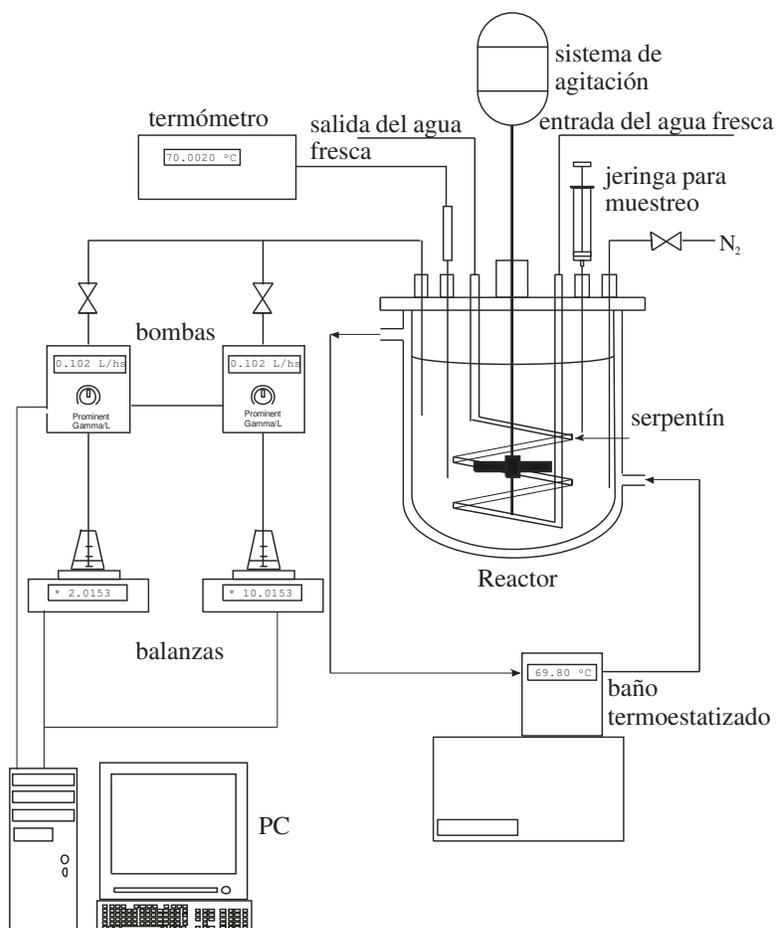
## 3.2 Trabajo experimental

### 3.2.1 Polimerización “semibatch” en solución de AA con $K_2S_2O_8$ y CTA

En la Fig. 3.3 se presenta el esquema general del equipo experimental utilizado para las reacciones de polimerización. Si bien se lo muestra con dos sistemas de dosificación bomba-balanza controladas por computadora, el equipamiento existente está preparado para trabajar con una, dos o tres bombas.

El sistema de reacción consta de un reactor de vidrio de 1L, encamisado y agitado, que incluye: i) un serpentín interno para refrigeración eventual; ii) entradas para cargar el reactor durante alimentaciones “semibatch”, para burbujear nitrógeno y para extraer muestras; iii) un sistema de alimentación “semibatch” que consta de hasta tres bombas peristálticas dosificadoras (dos de tipo Prominent Gamma/L, y otra Longerpump® modelo BT100-2J) y tres balanzas digitales (OHAUS) con una sensibilidad de 0.01 g cada una;

iv) un baño termostático (Lauda RC 3); y v) una termorresistencia (Pt100) conectada a un termómetro digital (Hart Scientific).



**Figura 3.3.** Esquema general del sistema de polimerización “semibatch” empleado. (Se utiliza 1 bomba cuando sólo se dosifica el AA, 2 bombas cuando se dosifican tanto el AA como el CTA y 3 bombas cuando se alimenta también el iniciador).

Tanto las bombas como las balanzas están conectadas en lazo cerrado mediante una PC para controlar el tiempo y los caudales de alimentación. El sistema de agitación cuenta con una turbina de dos paletas inclinadas. Por la camisa del reactor circula agua proveniente del baño termostático (a una temperatura cercana a la de reacción) con el objeto de trabajar en condiciones cercanas a la isothermicidad, mientras que por el serpentín

circula agua a temperatura ambiente y solamente se emplea por pulsos si la temperatura de reacción aumenta más de 2 grados por encima del valor deseado. La Fig. 3.4 muestra una fotografía del sistema de reacción utilizado, adaptado para la dosificación de tres reactivos.



**Figura 3.4.** Fotografía del sistema de reacción empleado con tres bombas dosificadoras.

En los experimentos se utilizó agua destilada y desionizada, AA marca Aldrich inhibido con monometil éter de hidroquinona (MEHQ) en una concentración de 200 ppm e iniciador KPS marca Anedra; ácido mercaptoacético (MA), 2-mercaptoetanol (ME) y alcohol isopropílico (IPA), los tres marca Baker. Todos los reactivos tienen una pureza mínima del 99%.

De las reacciones realizadas con la estrategia “semibatch” propuesta para la alimentación del monómero y del CTA, se eligieron once polimerizaciones isotérmicas a 70 °C para el análisis: i) una reacción de control o base sin CTA; ii) tres con ME; iii) cuatro con MA; y iv) tres con alcohol isopropílico (IPA).

La velocidad de agitación durante todas las polimerizaciones se mantuvo constante e igual a 220 rpm. Las recetas, condiciones de polimerización y características finales de los PAA obtenidos con ME, con MA y con IPA se presentan en las Tablas 3.1, 3.2 y 3.3, respectivamente. Los experimentos se identifican con las letras “RG” y un número correlativo de su realización. En todas las reacciones se utilizó la misma concentración de KPS, excepto en la denominada RG5 donde se la redujo a la mitad. Las tres tablas incluyen en su primera columna de reacciones, a la RG6 (reacción base, sin CTA) para facilitar a la interpretación de los resultados.

En todas las reacciones se procedió de la siguiente manera:

- a. Se incorporó al reactor la mayor parte del agua de la carga inicial (aproximadamente el 80% de la misma) y se lo estabilizó a la temperatura de reacción,  $T_r$ , requerida.
- b. Se adicionó el iniciador disuelto en suficiente cantidad de agua como para no superar su solubilidad (6 g de KPS por cada 100 g de agua a 25 °C). La solución resultante, a la temperatura de trabajo, asegura la ruptura homolítica del KPS en dos radicales libres.
- c. Una vez estabilizada la temperatura en  $T_r$ , se comenzó a alimentar el reactor con: c.1) la solución de AA al 65% m/m en agua (esta concentración elevada asegura que en la entrada al reactor el AA ionizado es menor al 0.3%, por lo cual se asume una homopolimerización de AA no ionizado y no una copolimerización entre AA y acrilato); y c.2) la solución diluida del CTA (excepto en RG21 donde todo el IPA se incluyó en el reactor desde el inicio).
- d. La alimentación se efectuó a caudal constante y a temperatura ambiente, durante el tiempo establecido previamente ( $t_{\text{alim}}$ ).
- e. Después de finalizada la adición del AA y del CTA, se mantuvo la  $T_r$  y la agitación durante no menos 30 minutos adicionales y así totalizar el tiempo de

reacción ( $t_{\text{reacción}}$ ). De esta manera se buscó terminar de polimerizar el monómero remanente (tiempo “batch” de reacción).

A lo largo de cada polimerización se extrajeron muestras cada 30 minutos de reacción, con una masa de aproximadamente 4 gramos cada una, que fueron posteriormente inhibidas con dos gotas de una solución de hidroquinona al 1%. A estas muestras, se les determinó: el pH, la conversión total y fraccional mediante gravimetría; la MMD,  $M_n$  y  $M_w$  mediante SEC, utilizando un cromatógrafo Waters modelo 1525 con columnas ultrahydrogel y un refractómetro diferencial; y el grado de ramificación total ( $BD$ ) por  $^{13}\text{C}$  NMR. Las metodologías utilizadas en estas dos últimas técnicas, fueron previamente detalladas en las secciones 2.1.1 y 2.2.3 del Capítulo 2.

Para procurar disminuir aún más las MM y las polidispersidades alcanzadas en Cáceres (2011) y sin afectar la conversión, se investigó la mejor forma de incorporar los CTAs durante la polimerización.

### 3.2.1.1 Reacciones con 2-mercaptoetanol (ME)

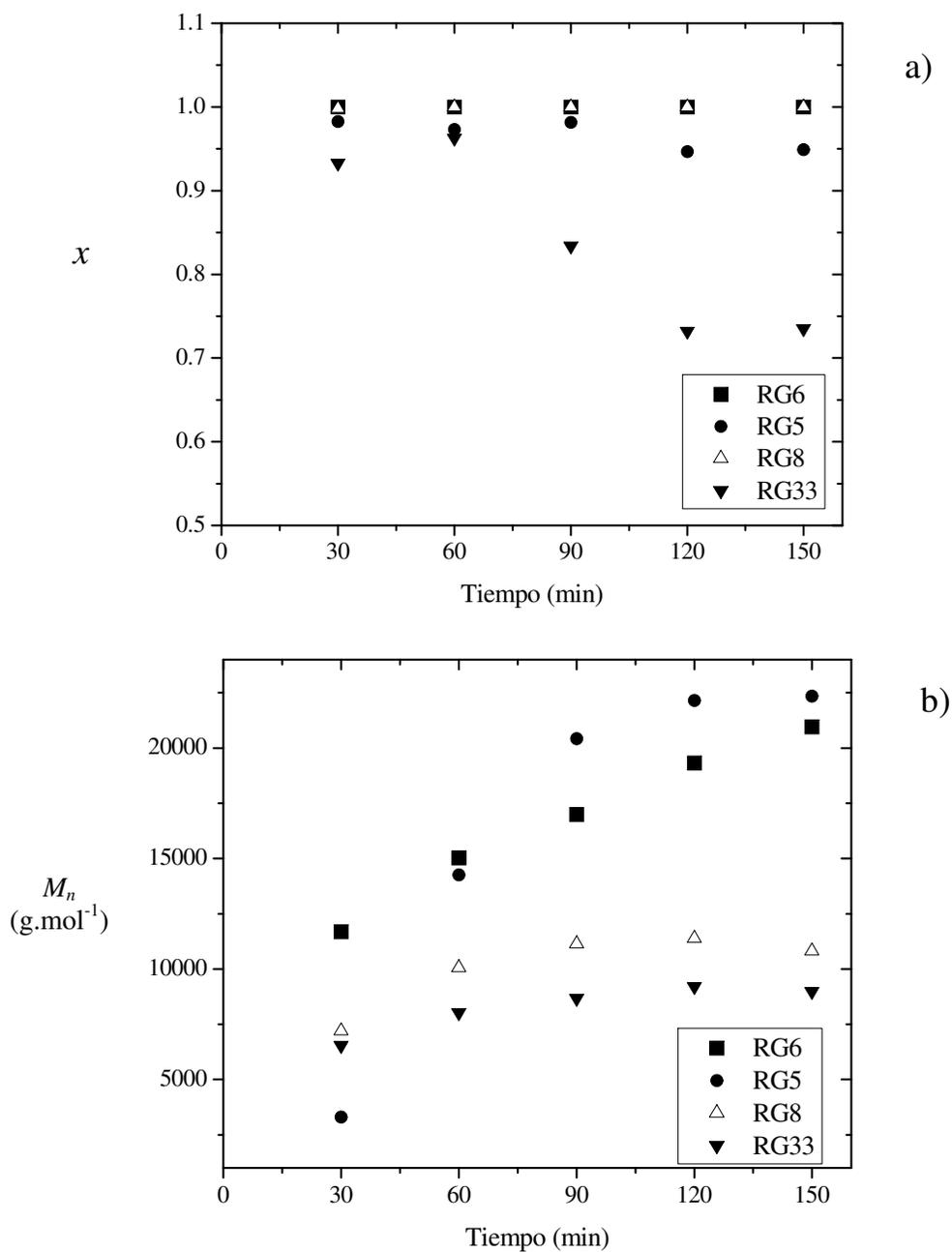
En la Tabla 3.1 se presentan las principales características de los productos de las reacciones en las que se utilizó ME. Se observa que las reacciones RG5 y RG6 dan lugar a productos con propiedades parecidas, lo cual se logra al adicionar ME en RG5 (en una relación molar de ME/KPS = 0.6/1) a pesar de haber disminuido en 50% la cantidad de KPS con respecto a RG6, lo que a su vez da a lugar a una conversión final ( $x_f$ ) menor al 95%. En RG8 se duplica la cantidad adicionada de ME y KPS, con respecto a RG5, disminuyendo de manera significativa las MMs, con una  $x_f = 100\%$ . Al comparar RG8 con RG6 notamos que son las dos únicas reacciones que alcanzan 100% de conversión. La adición de ME en RG8 logra disminuir en aproximadamente 50% las MMs dando lugar además a una MMD más angosta.

Finalmente, al incrementar un 50% más la cantidad de ME y mantener constante el KPS en RG33, se observa una pequeña disminución de las MMs medias respecto a RG8 (aproximadamente 20%), pero una marcada disminución de  $x_f$ .

**Tabla 3.1.** Condiciones, recetas de reacción y características de los productos obtenidos en los experimentos de polimerización de AA con iniciador disociativo y 2-mercaptoetanol (ME).

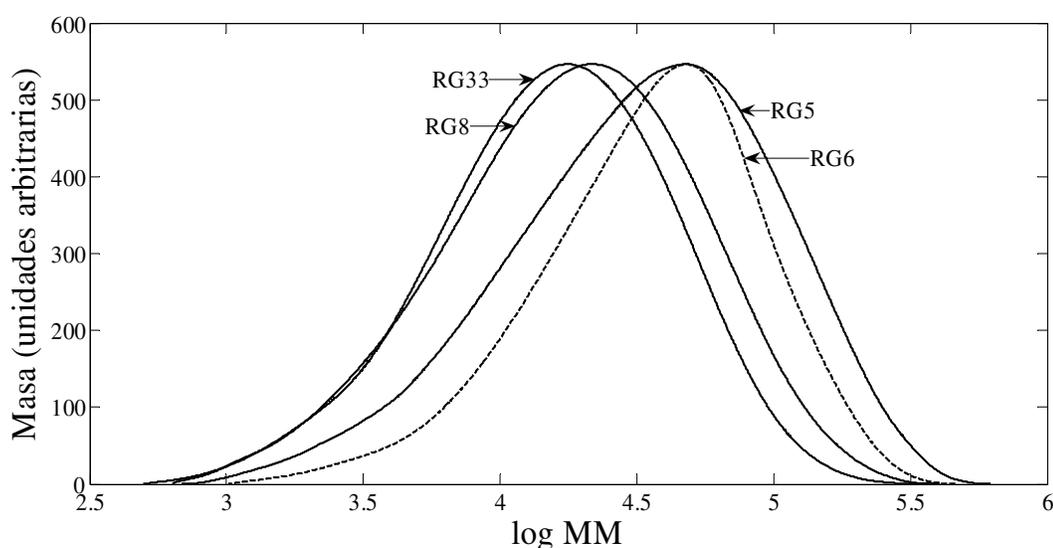
<b>Recetas</b>				
<b>Reacciones</b>	RG6	RG5	RG8	RG33
<b>T<sub>r</sub> (°C)</b>	70	70	70	70
<b>t<sub>reacción</sub> (min)</b>	150	150	150	150
<b>t<sub>alim</sub> (min)</b>	120	120	120	120
<b>AA (g)</b>	79.50	79.50	79.50	79.50
<b>KPS (g)</b>	4.90	2.45	4.90	4.90
<b>ME (g)</b>	0.00	0.45	0.90	1.38
<b>Agua (g)</b>	315.60	317.60	314.70	314.22
<b>Masa total</b>	400.00	400.00	400.00	400.00
<b>Características del producto final</b>				
<b>x<sub>f</sub> (%)</b>	100.00	94.89	100.00	73.50
<b>M<sub>n</sub> (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	21000	22000	11000	9000
<b>M<sub>w</sub> (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	59000	66000	30000	24000
<b>M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub></b>	2.8	3.0	2.7	2.7
<b>pH</b>	1.56	1.54	1.54	1.53
<b>BD (%)</b>	2.66	3.12	3.15	4.17

En la Fig. 3.5 se presentan las evoluciones de las conversiones fraccionales y de  $M_n$ . En estos experimentos, los valores de las polidispersidades finales no presentan una tendencia definida y exhiben valores similares, lo que parecería demostrar poco efecto de la dosificación de ME sobre la polidispersidad. En la Fig. 3.6 se muestran las MMDs de las muestras finales.



**Figura 3.5.** Polimerizaciones “semibatch” de AA realizadas con KPS y ME a 70 °C (RG5, RG8, RG33). Evoluciones de: a) la conversión fraccional ( $x$ ) y b) la masa molar promedio en número ( $M_n$ ). Comparación con la reacción equivalente (RG6) realizada en ausencia de CTA.

El pH de una solución de PAA al 20% es de aproximadamente 2.15 y el pH de una solución de AA al 20% de AA es de 1.91. Sin embargo, como podemos observar en la Tabla 3.1, los pH finales de todos los PAA obtenidos son inferiores a los valores antes mencionados. Esto se debe principalmente a que durante la reacción, el ácido persulfúrico (generado durante la disolución del KPS) se descompone generando ácido sulfúrico según:

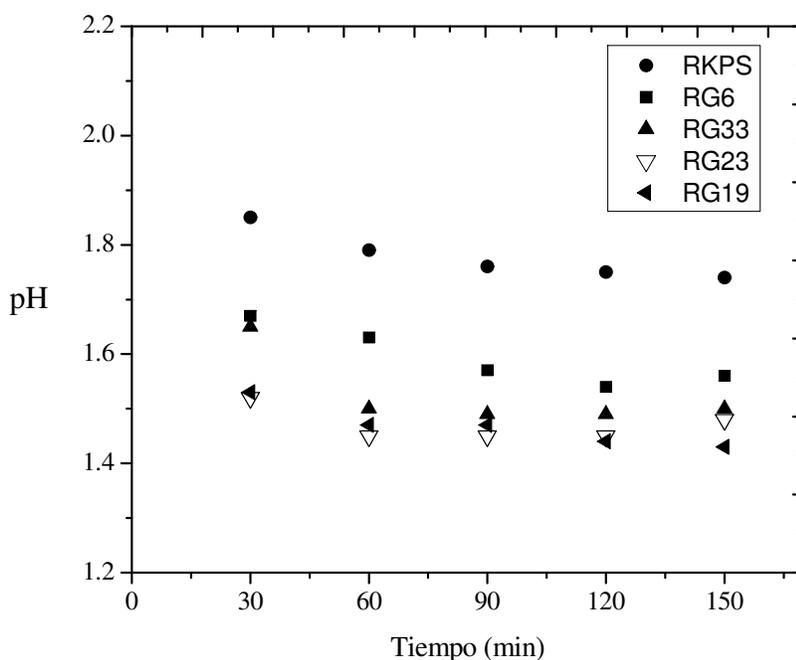


**Figura 3.6.** Distribuciones de masas molares (en masa) correspondientes a las muestras finales de PAA obtenidas en los experimentos realizados a 70 °C y con ME como CTA. Comparación con la reacción equivalente (RG6) realizada en ausencia de CTA.

En base a los resultados obtenidos y a consideraciones teóricas, se pudo inferir que al realizar las polimerizaciones a pH tan bajos, cierta cantidad de KPS (aproximadamente el 20% de la receta base) se pierde por estas reacciones alternativas. En la Fig. 3.7 se muestra la evolución de los valores de pH de un sistema con agua y KPS (RKPS, donde se dosifica agua en lugar de AA) en comparación con la observada en reacciones efectuadas en ausencia de CTA y en presencia de diferentes CTAs. Como se ve, hay una importante contribución de los hidrogeniones provenientes de la descomposición del KPS a 70 °C. Por

otro lado, es cierto que los PAA obtenidos a pH bajos son menos viscosos, por lo que la cinética de polimerización se ve poco afectada por los efectos difusivos. Respecto de los pH finales de las reacciones con ME, no se observó diferencias apreciables entre ellas, pero en todas las reacciones los valores de pH resultaron levemente menores que en RG6. Esto podría deberse a los protones provenientes del grupo  $-SH$  de las moléculas de ME que no reaccionaron durante la polimerización y los  $HSO_4^-$  generados durante la iniciación redox según (3-13).

Finalmente, los grados de ramificación de cadena obtenidos en la reacción base y en todas las reacciones con ME tiene una leve tendencia a aumentar con el incremento de ME en la receta. Este incremento del  $BD$  puede deberse a que la presencia de ME cause una alta generación de radicales, como consecuencia del mecanismo de iniciación redox entre el ME y KPS. Al incrementarse la cantidad de radicales, aumentan las probabilidades de que ocurra un incremento del  $BD$ . Otra posibilidad es que el  $BD$  se relaciona con el valor  $M_n$  por la manera en que se calcula [Ec. (2-15)] por lo tanto para un sistema reactivo, habrá una disminución relativa del  $BD$  frente al aumento del  $M_n$ .



**Figura 3.7.** Evolución de los pH durante los experimentos RKPS (igual a RG6, pero dosificando agua en lugar de AA), RG6 (sin CTA), RG33 (con ME), RG23 (con MA) y RG19 (con IPA).

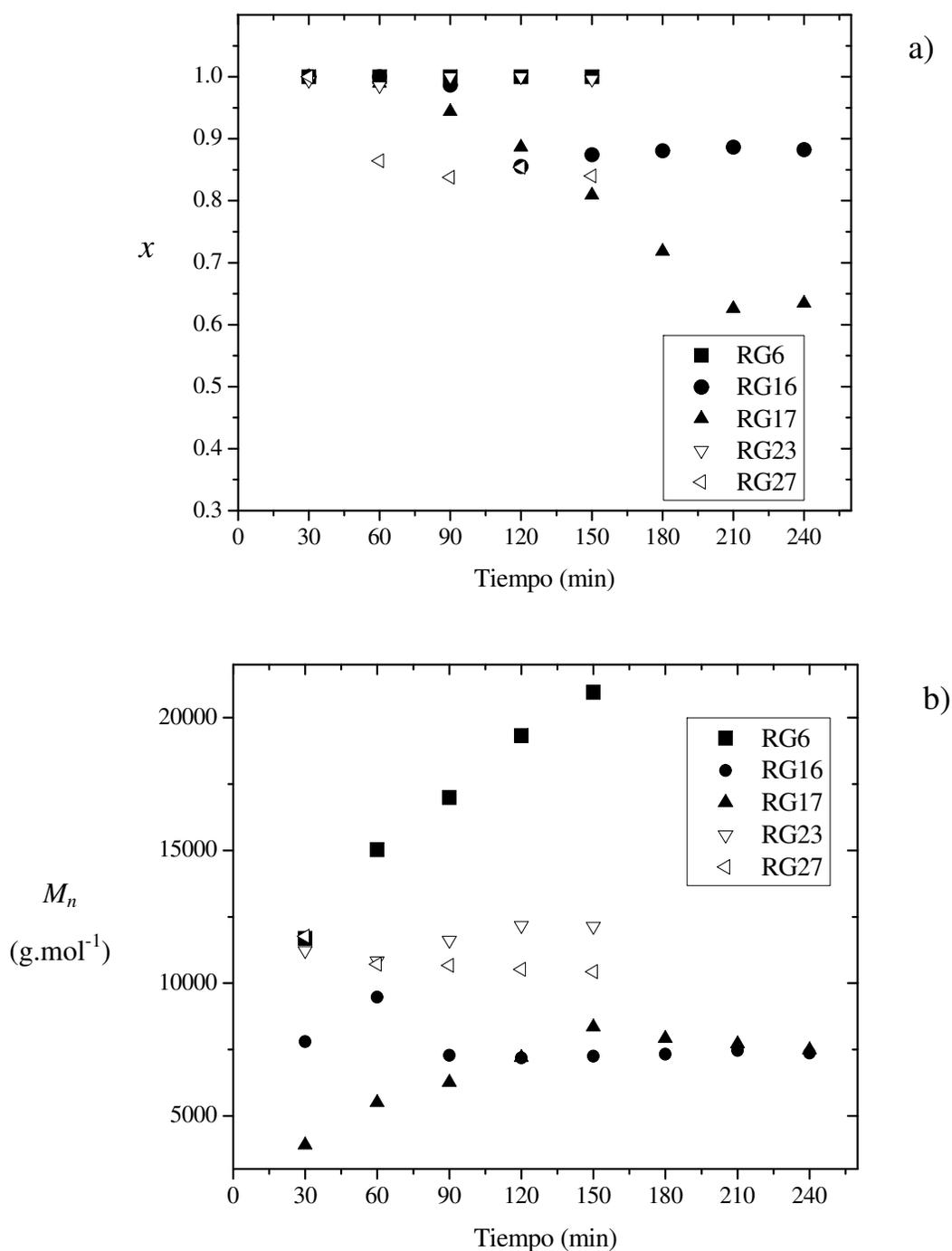
### 3.2.1.2 Reacciones con ácido mercaptoacético (MA)

En la Tabla 3.2 y en las Figs. 3.8 y 3.9 se presentan los principales resultados obtenidos cuando se utilizó MA como CTA (RG16, RG17, RG23 y RG27). Al comparar estos resultados con los obtenidos en RG6, se observa que en general las MMs finales disminuyen al incrementarse la cantidad de MA en la receta. Además, al igual que en las reacciones con ME, al aumentar la concentración de MA se reduce la conversión.

En la Fig. 3.8 se presentan las evoluciones de  $x$  y de  $M_n$ . Se observa que, para iguales condiciones y recetas globales, la conversión alcanzada es menor cuando el tiempo de alimentación aumenta (comparar RG17 con RG16), no observándose una disminución importante en las MMs. Cuando por el contrario, se disminuye el tiempo de alimentación a la mitad (comparar RG23 con RG16), la  $x_f$  aumenta notablemente, pero a costa de un aumento importante de las MMs.

**Tabla 3.2.** Condiciones, recetas de reacción y características de los productos obtenidos en los experimentos de polimerización de AA con iniciador disociativo y ácido mercaptoacético (MA).

<b>Recetas</b>					
<b>Reacciones</b>	RG6	RG16	RG17	RG23	RG27
<b>T<sub>r</sub> (°C)</b>	70	70	70	70	70
<b>t<sub>reacción</sub> (min)</b>	150	240	240	150	150
<b>t<sub>alim</sub> (min)</b>	120	120	210	60	60
<b>AA (g)</b>	79.50	79.50	79.50	79.50	79.50
<b>KPS (g)</b>	4.90	4.90	4.90	4.90	4.90
<b>MA (g)</b>	0.00	1.62	1.62	1.62	2.03
<b>Agua (g)</b>	315.60	313.98	313.98	313.98	313.57
<b>Masa total</b>	400.00	400.00	400.00	400.00	400.00
<b>Características del producto final</b>					
<b>x<sub>f</sub> (%)</b>	100.00	88.27	63.46	99.60	84.02
<b>M<sub>n</sub> (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	21000	7000	7000	12000	10000
<b>M<sub>w</sub> (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	59000	22000	19000	26000	26000
<b>M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub></b>	2.8	3.1	2.7	2.2	2.6
<b>pH</b>	1.56	1.47	1.52	1.48	1.45
<b>BD (%)</b>	2.66	1.50	2.94	0.98	1.41

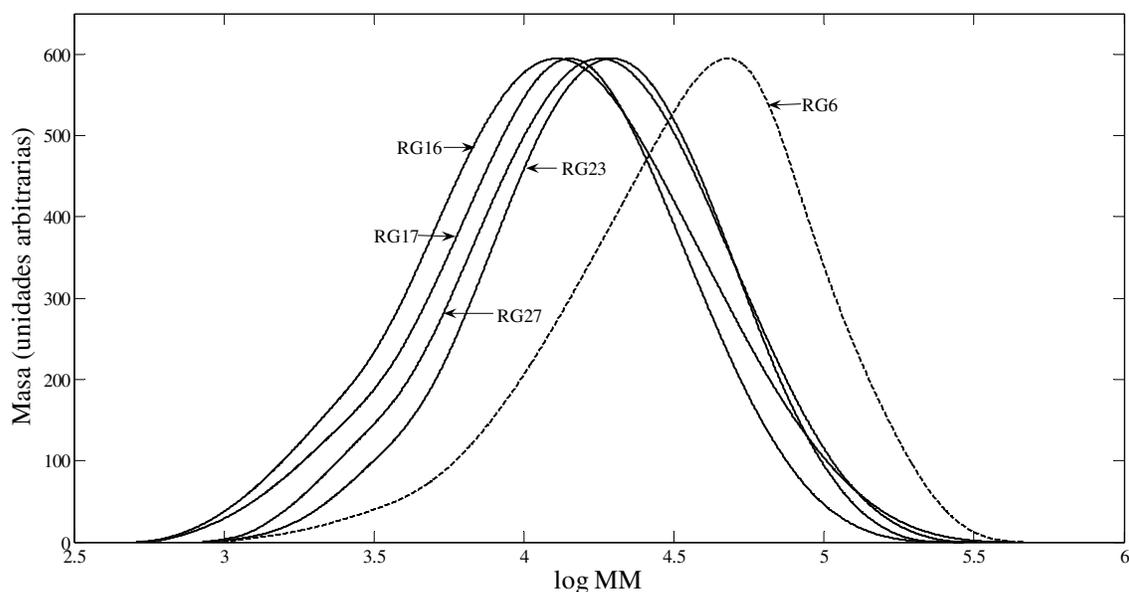


**Figura 3.8.** Polimerizaciones “semibatch” de AA realizadas con KPS y MA a 70 °C (RG16, RG17, RG23, RG27). Evoluciones de: a) la conversión fraccional ( $x$ ); y b) la masa molar promedio en número ( $M_n$ ). Comparación con la reacción equivalente (RG6) realizada en ausencia de CTA.

Finalmente, al incrementar en un 25% la cantidad de MA dosificado con un tiempo de alimentación de 60 minutos (comparar RG27 con RG23) la  $x_f$  cae de forma importante, en cambio las MMs se reducen moderadamente.

A lo largo de las polimerizaciones, la Fig. 3.8b indica que durante el tiempo de reacción, los  $M_n$  no se incrementan tan rápidamente como en RG6 (sin CTA), lo que denota un control aceptable del MA sobre las masas molares del PAA.

Nótese que RG16 es una reacción equivalente a RG33, pero sustituyendo ME por MA en una cantidad equimolar. Como se puede observar, en RG16 (con MA) se alcanzó una mayor  $x_f$  y MMs un poco menores, pero con mayor polidispersidad.



**Figura 3.9.** Distribuciones de masas molares (en masa) correspondientes a las muestras finales de PAA obtenidas en los experimentos realizados a 70 °C y con MA como CTA. Comparación con la reacción equivalente (RG6) realizada en ausencia de CTA.

Lo anterior confirma que, bajo las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, el MA resulta ser ligeramente mejor CTA que el ME, debido a que controla mejor la evolución de las MM ( $M_n$  resulta más uniforme a lo largo de la reacción y su valor final es menor); y afecta menos a la conversión, pudiéndose lograr conversiones altas. Además, en las reacciones con MA pueden obtenerse polidispersidades finales menores que en las polimerizaciones sin CTA o con ME.

Como se observa en las Figs. 3.5 y 3.8, en las reacciones en que se utilizan ya sea ME o MA, y que alcanzan una conversión final inferior al 100%, la polimerización se detiene aunque se incremente el tiempo “batch” de reacción posterior a la dosificación (ver la evolución de la conversión en RG16, donde el tiempo “batch” es de dos horas). Esto se debería a que ambos CTAs pueden comportarse como agentes reductores y reaccionar con el KPS (agente oxidante), generando una cupla redox, por la cual se producen y se agotan los radicales iniciadores más rápidamente que si la iniciación fuera solamente por descomposición térmica (ver sección 3.1.2.1).

Nótese que, en general, los valores de  $BD$  obtenidos con MA son menores que en RG6 y que en las reacciones con ME. Esto podría deberse al efecto de los grupos carboxilos del MA que no haya reaccionado, estos pueden formar enlaces puentes de hidrógeno con los grupos carboxilos a lo largo del macroradical propagante, lo que dificulta que se verifique el “backbiting” o la transferencia al polímero (Liang *et al.*, 2011). También se observa que el  $BD$  decrece con el aumento de la velocidad de alimentación del AA (disminución del tiempo de alimentación, por lo tanto mayor cantidad de AA disponible) debido a la menor probabilidad de que ocurran reacciones de transferencia al polímero y “backbiting” con respecto a la reacción de propagación (reacción dominante), mientras se mantenga constante el flujo de radicales.

Por último, los pH resultantes de las reacciones con MA son inferiores a los de las reacciones sin CTA (RG6) en aproximadamente 0.1, y con ME en aproximadamente 0.05 (Fig. 3.7). Este resultado es explicable al tener en cuenta que el MA es un ácido menos débil que el AA, el PAA y el ME ( $pK_{MA} = 3.60$ ,  $pK_{AA} = 4.26$ ,  $pK_{PAA} = 4.75$  y  $pK_{ME} = 9.72$ ), por lo tanto los hidrogeniones procedentes de su disociación en la mezcla reactiva deben considerarse en su balance total.

### 3.2.1.3 Reacciones con isopropanol (IPA)

En la Tabla 3.3 se muestran los resultados de las reacciones realizadas con IPA como CTA. En el experimento RG18 se utilizó una cantidad equimolar del alcohol con respecto al MA de RG16. Al comparar RG18 con RG6, se observa que la disminución de las MMs producida con la inclusión del IPA es pequeña. Además, al contrastarla con RG16, se nota claramente menos efecto que el obtenido con el MA. Este resultado era

esperable porque el IPA es un CTA más débil que los tioles previamente utilizados. Sin embargo, el IPA presenta la ventaja de no afectar la conversión.

**Tabla 3.3.** Condiciones, recetas de reacción y características de los productos obtenidos en los experimentos de polimerización de AA con iniciador disociativo e isopropanol (IPA).

<b>Recetas</b>				
<b>Reacciones</b>	RG6	RG18	RG19	RG21*
<b>T<sub>r</sub> (°C)</b>	70	70	70	70
<b>T<sub>reacción</sub> (min)</b>	150	150	150	150
<b>T<sub>alim</sub> (min)</b>	120	120	120	120
<b>AA (g)</b>	79.50	79.50	79.50	79.50
<b>KPS (g)</b>	4.90	4.90	4.90	4.90
<b>IPA (g)</b>	0.00	1.06	10.60	10.60
<b>Agua (g)</b>	315.60	314.54	305.00	305.00
<b>Masa total</b>	400.00	400.00	400.00	400.00
<b>Características del producto final</b>				
<b>x<sub>f</sub> (%)</b>	100.00	100.00	100.00	100.00
<b>M<sub>n</sub> (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	21000	18000	15000	26000
<b>M<sub>w</sub> (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	59000	53000	37000	77000
<b>M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub></b>	2.8	2.9	2.5	3.0
<b>pH</b>	1.56	1.53	1.43	1.38
<b>BD (%)</b>	2.66	3.77	5.19	0.80

\* En RG21 el IPA no se dosifica, cargándose totalmente al inicio de la reacción.

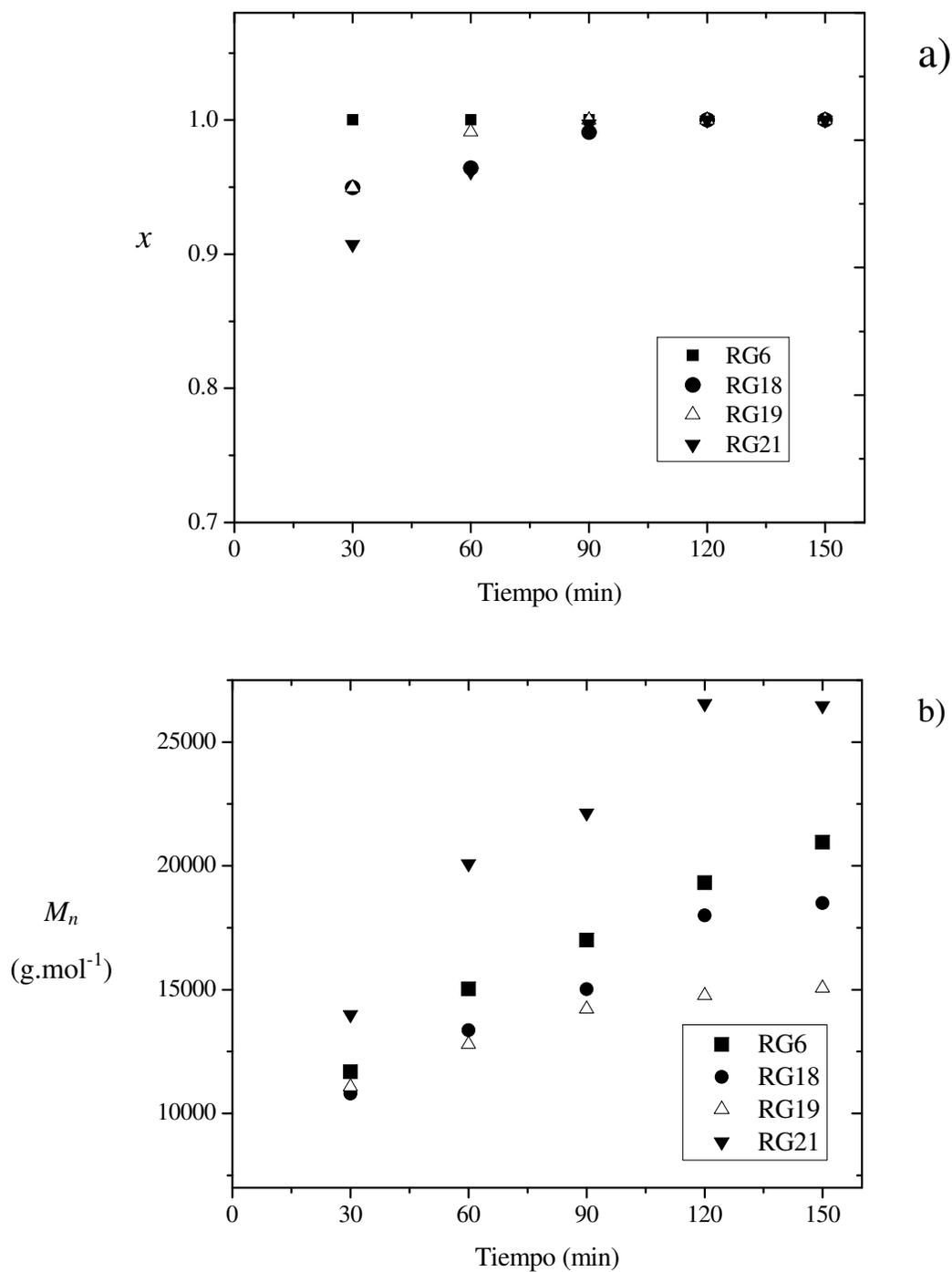
Para lograr una reducción más significativa de las MMs, se utilizó una cantidad 10 veces superior de IPA (RG19). De esta manera se alcanzaron MMs cercanas a las obtenidas en RG23 (con MA). Además, en RG21 se cargó inicialmente todo el IPA en el reactor y solamente se dosificó el AA. Bajo estas condiciones, el IPA causó un aumento de las MMs finales con respecto a la RG6, probablemente debido a que la mezcla de agua e IPA en el reactor (4.05% de IPA expresado en masa) se comporta como otro solvente el que reduce

significativamente la eficiencia del iniciador ( $f$ ) al incrementarse el efecto jaula (O dian, 2004).

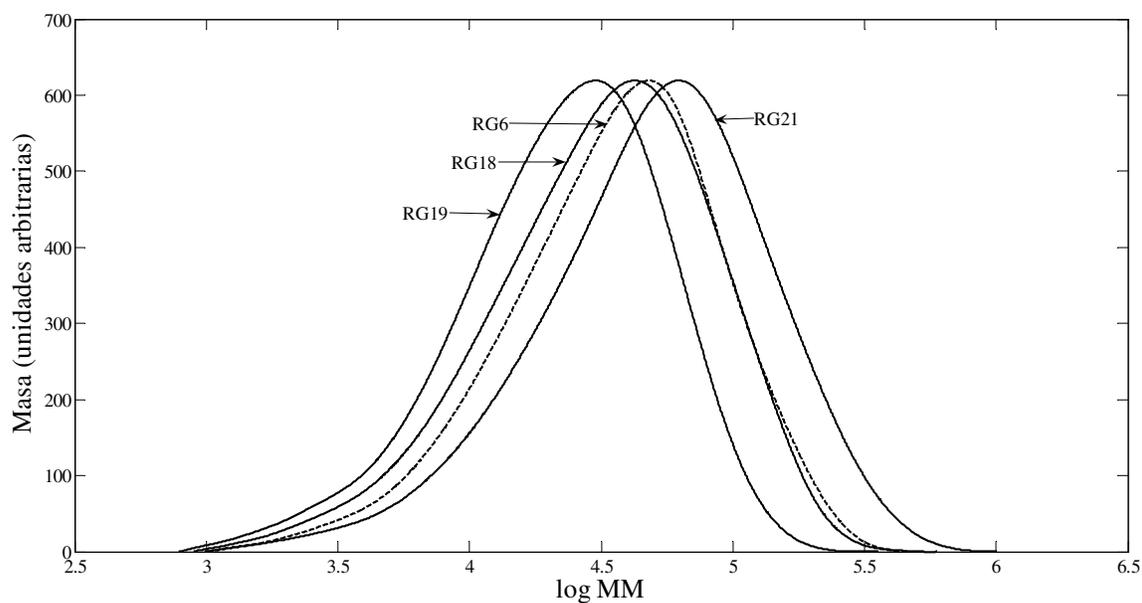
En la Fig. 3.10 se muestran las evoluciones de  $x$  y  $M_n$  en el curso de las reacciones. Nótese que en todos los experimentos se alcanzó el 100% de conversión final. Sin embargo, las tres reacciones con IPA mostraron un retardo inicial, pero luego de la primera hora de polimerización, las tres reacciones alcanzaron el 100% de conversión fraccional. En la Fig. 3.11 se muestran las MMDs de los productos obtenidos. En este grupo de reacciones, la polidispersidad y el ancho de las distribuciones disminuyó al dosificar una alta concentración de IPA (comparar RG6 y RG19). Sin embargo, al cargar todo el IPA al comienzo de la reacción (RG21) se observa un ensanchamiento de la MMD.

Los pH de los productos finales obtenidos al utilizar IPA son menores que los resultantes del empleo de los otros dos CTA. Esto se debe a la gran cantidad de IPA libre que se encuentra en la mezcla reactiva (RG19 y RG21 tienen 10 veces más moles de CTA, que RG33 y RG16), que tiene un efecto importante no sólo en la iniciación, sino también en el pH debido a su interacción con el KPS. Las moléculas de IPA son más grandes que las de agua y también son capaces de formar enlaces del tipo puente de hidrógeno. Entonces, es probable que en la solución logren atrapar más radicales iniciadores (efecto jaula) y estos se combinen más fácilmente con el agua que con el monómero, generando de esta forma un excedente adicional de ácido sulfúrico en la mezcla reactiva [Ecs. (3-25) y (3-26)]. En la Fig. 3.7 se comparó la evolución del pH durante la reacción RG19, frente a la de experimentos equivalentes realizados con otros CTAs.

Los  $BD$  obtenidos en las reacciones RG18 y RG19 son mayores que en RG6. Sin embargo, el  $BD$  de RG21 es menor a casi todas las reacciones realizadas. Liang *et al.* (2011) demostraron que el n-butanol, utilizado como solvente en la polimerización en solución del acrilato de n-butilo, contribuye a la disminución del  $BD$  en comparación con otros solventes como el tolueno. Esto se debe a que el n-butanol forma enlaces puente de hidrógeno con los grupos carbonilo a lo largo de la cadena propagante apantallándola, lo que dificulta el “backbiting” y la transferencia al polímero.



**Figura 3.10.** Polimerizaciones “semibatch” de AA realizadas con KPS e IPA a 70 °C (RG18, RG19, RG21). Evoluciones de: a) la conversión fraccional ( $x$ ) y b) la masa molar promedio en número ( $M_n$ ). Comparación con la reacción equivalente (RG6) realizada en ausencia de CTA.



**Figura 3.11.** Distribuciones de masas molares (en masa) correspondientes a las muestras finales de PAA obtenidos en los experimentos realizados a 70 °C, y con IPA como CTA. Comparación con la reacción equivalente (RG6) realizada en ausencia de CTA.

Las conclusiones del estudio de Liang *et al.* (2011) pueden aplicarse al caso particular de RG21, en que el IPA es un componente abundante en la mezcla reactiva desde el inicio de la reacción, por lo cual tendría un efecto de apantallamiento, similar al n-butanol, sobre las cadenas propagantes de PAA, disminuyendo la probabilidad que se formen MCR.

Utilizando  $^1\text{H}$  NMR y  $^{13}\text{C}$  NMR se pudo cuantificar los porcentajes de extremos de cadena de los PAA con terminaciones provenientes del CTA ( $T_{CTA}$ ), moles de CTA consumidos durante la reacción ( $n_{CTA}$ ) y fracción de moles de CTA consumidos en la polimerización sobre el total de CTA alimentado ( $Y_{CTA}$ ), en los diferentes experimentos (Tabla 3.4). Para los cálculos, se utilizó la Ec. (2-13) en los experimentos con MA e IPA, la Ec. (2-16) en los experimentos con ME, y la Ec. (2-14) para estimar los moles de CTA que reaccionaron durante la polimerización. En términos generales, se observa que un incremento en la cantidad de CTA utilizado en los experimentos (con los mismos tiempos de alimentación) se traduce en un aumento del porcentaje de  $T_{CTA}$  y  $n_{CTA}$  en el producto de reacción (comparar RG5 y RG8 con RG33; y RG18 con RG19 y RG21). En cuanto al CTA que reacciona más con las cadenas propagantes, al analizar los valores de  $Y_{CTA}$ , se observa que el MA resultó ser el más reactivo de los tres, seguido por el ME, y el menos reactivo

resultó ser el IPA (comparar los  $Y_{CTA}$  de experimentos equimolares RG16, RG33 y RG18). El CTA puede unirse a la cadena propagante de dos maneras: i) por medio de la reacción de transferencia al CTA [Ec. (3-7)] o ii) por medio de la reacción de reiniciación [Ec. (3-8)]. Por lo tanto, se puede inferir que los parámetros cinéticos del MA deben ser muy similares a los del ME y muy superiores a los del IPA.

El tiempo de alimentación también influyó en el  $Y_{CTA}$ . Al comparar la RG16 con RG23, se observa que esta última alcanza un valor menor de  $Y_{CTA}$  debido a que su tiempo de alimentación es la mitad.

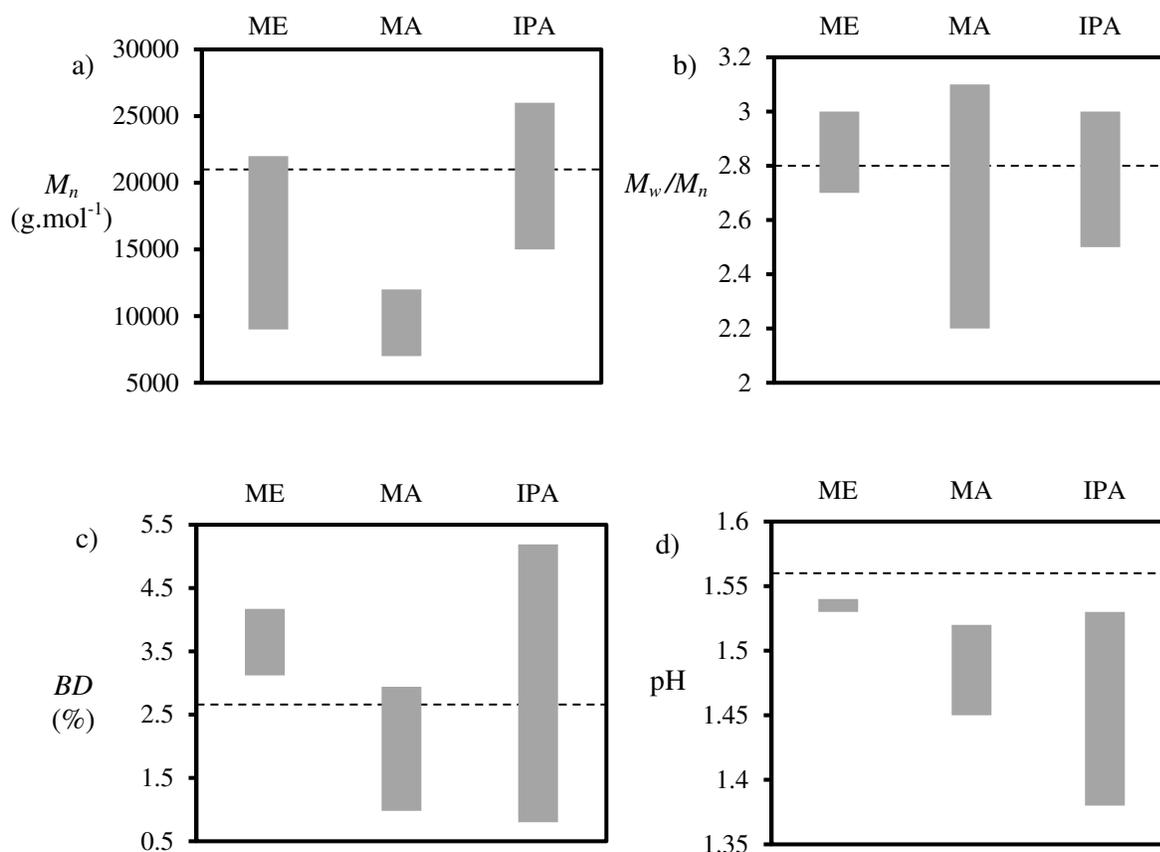
**Tabla 3.4.** Porcentajes de extremos de cadenas asociados a los diferentes CTAs ( $T_{CTA}$ ), moles de CTA consumidos durante la reacción ( $n_{CTA}$ ) y fracción de moles de CTA consumidos en la polimerización con relación al total de CTA alimentado ( $Y_{CTA}$ ), para los diferentes experimentos.

Reacción	CTA	$T_{CTA}$ (%)	$n_{CTA}$ (mol $\times 10^{-3}$ )	$Y_{CTA}$ (%)
RG6	-	-	-	-
RG5	ME	15.0	1.03	17.8
RG8	ME	20.4	2.95	25.5
RG33	ME	20.5	2.67	15.1
RG16	MA	31.0	6.20	35.2
RG17	MA	27.8	4.01	22.7
RG23	MA	32.9	4.34	24.6
RG27	MA	28.0	3.75	17.0
RG18	IPA	14.4	1.27	7.20
RG19	IPA	36.1	3.80	2.17
RG21	IPA	29.2	1.79	1.01

Finalmente, al comparar los valores de  $T_{CTA}$  y  $n_{CTA}$  del experimento en que se cargó inicialmente todo el IPA (RG21), con la de dosificarlo (RG19), se comprobó que en este último caso se obtuvo una mejor transferencia al CTA.

En la Fig. 3.12 se compara la variabilidad de cuatro características importantes de los PAA obtenidos con los distintos CTAs con relación al experimento RG6. En general, se

observa que con el MA se obtienen menores valores de  $M_n$ ,  $M_w/M_n$  y  $BD$ , indicando ser mejor CTA de los tres utilizados, bajo las condiciones de operación usadas en esta Tesis.



**Figura 3.12.** Gráficos comparativos de las principales características de los PAA obtenidos con diferentes CTAs: a)  $M_n$ ; b)  $M_w/M_n$ ; c)  $BD$ ; y d) pH. Las líneas horizontales que atraviesan cada uno de los gráficos representa el valor de la propiedad para RG6 (sin CTA) en cada caso. Las bandas verticales representan la variabilidad de valores finales obtenidos de la característica para cada CTA, en los distintos experimentos.

### 3.2.2 Conclusiones

Se estudió la polimerización “semibatch” del AA en condiciones isotérmicas (70 °C) con 3 CTAs diferentes (ME, MA e IPA), con el objetivo de producir PAA de MMD controladas, y lograr reducir  $M_n$  y  $M_w/M_n$  (manteniendo una  $x_f$  elevada) con respecto de las

obtenidas en operaciones convencionales sin CTA. Los principales resultados se detallan a continuación:

- a. Utilizando la estrategia de polimerización “semibatch”, con KPS como iniciador y en ausencia de CTA a 70°C, es posible obtener PAA de masa molar intermedia ( $M_n = 21000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) y MMD no muy estrecha ( $M_w/M_n \approx 3$ ).
- b. En los experimentos donde se dosificó el ME a caudal constante, fue posible reducir las MM y la polidispersidad del PAA respecto del obtenido en ausencia de CTA. Sin embargo, el aumento de la concentración de ME dio lugar a conversiones finales  $x_f < 100\%$ . Esto se debe a que el ME (y el MA) además de funcionar como CTA, también reacciona con parte del KPS (vía redox), por lo cual se forman y se consumen más rápidamente los radicales iniciales. Por lo tanto, bajo las condiciones experimentales de este trabajo hay un sistema mixto de iniciación.
- c. Cuando se dosificó el MA a caudal constante, pero se varió el tiempo de alimentación, se observó que al reducir los tiempos de dosificación (mayores caudales) se obtenían  $x_f$  cada vez más cercanas al 100%. En cuanto a las MMs obtenidas, el efecto fue en el mismo sentido, es decir, que a menores tiempos de dosificación se obtuvieron MMs más elevadas. Esto vuelve a confirmar la generación y consumo de radicales iniciales más rápidamente, debido al sistema redox KPS/MA (o KPS/ME). Además, se observó que el MA controla un poco mejor la evolución de las MMs durante las polimerizaciones.
- d. La dosificación del IPA, como se esperaba, produjo efectos menores como CTA sobre las MMs. Así, para obtener MM similares a las resultantes del uso de los tios, fue necesario aumentar 10 veces la cantidad adicionada (con respecto al MA). Además, si todo el IPA se incluye en la carga inicial del reactor, se obtienen MM altas, inclusive superiores a las que resultan de realizar la reacción sin CTA. Esto podría deberse a que el IPA forma parte de la composición del solvente (mezclado con el agua del reactor), el cual modifica la efectividad de la iniciación. Lo anterior puede inferirse al comparar los valores de consumidos durante la reacción ( $n_{CTA}$ ) para RG18 y RG21, el que es un poco superior para RG21, lo que debería tener como consecuencia menores MMs que las de RG18.

Sin embargo las MMs obtenidas en este experimento son superiores a las de RG18. El IPA no afecta sustancialmente la  $x_f$  de las reacciones. Sin embargo, las tres reacciones con IPA muestran un retardo inicial, lo que causa que la conversión fraccional, en las tres reacciones, alcance el 100% después de la mitad del tiempo total de polimerización.

- e. Los pH de todos los productos de la polimerización del AA son más bajos de lo esperado para una solución de PAA al 20% aproximadamente (es decir,  $\text{pH} < 2.15$ ). Esto se debe a la conversión de parte de la solución acuosa de KPS en ácido sulfúrico, por reacciones paralelas. Además, en las reacciones con MA también influye en la disminución del pH la contribución de los hidrogeniones de este CTA al medio de reacción.
- f. La dosificación del ME o del IPA no muestran tener un efecto positivo en la disminución del  $BD$  de los PAA obtenidos. Sin embargo, si el IPA se adiciona de forma “batch” y en alta concentración al reactor se observa una marcada disminución del  $BD$ , debido al efecto de apantallamiento producido por los enlaces puente de hidrógeno entre el IPA y el radical propagante de PAA, lo que evita la formación de MRC, que dan lugar a ramificaciones. El MA disminuye el  $BD$  en las reacciones posiblemente debido al efecto de los grupos carboxilos del MA que no haya reaccionado. Además, puede formar enlaces puentes de hidrógeno con los grupos carboxilos a lo largo del macroradical propagante, lo que dificulta el “backbiting” o la transferencia al polímero. También se observa que el  $BD$  decrece con el aumento de la velocidad de alimentación del AA (es decir, disminuye el tiempo de alimentación, y por lo tanto hay una mayor cantidad de AA disponible) debido a la menor probabilidad de que ocurran las reacciones de transferencia al polímero y de “backbiting”, con respecto a la reacción de propagación (reacción dominante), mientras se mantenga constante el flujo de radicales.
- g. Por medio de la espectroscopía NMR se pudo cuantificar los porcentajes de extremos de cadena con terminaciones provenientes del CTA ( $T_{CTA}$ ) y los moles de CTA consumidos durante la reacción ( $n_{CTA}$ ). El análisis de estos resultados,

confirmó que el MA resulta ser el mejor CTA, para los propósitos buscados y en las condiciones de reacción utilizadas en esta Tesis.

- h. Con la estrategia de dosificación simultánea del AA y del MA, es posible obtener PAA con  $M_n = 12000 \text{ g.mol}^{-1}$  y  $M_w / M_n = 2.2$ ; con el IPA se puede obtener  $M_n = 15000 \text{ g.mol}^{-1}$  y  $M_w / M_n = 2.5$ , en ambos casos a conversiones finales superiores al 99%.

## CAPÍTULO 4

# SÍNTESIS DE POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) UTILIZANDO INICIADORES REDOX

## 4.1 Introducción

La iniciación de las polimerizaciones radicalarias puede llevarse a cabo mediante distintos procedimientos. En todos los casos, la producción de radicales libres, que después inducirán la polimerización, suele ser la etapa determinante de la iniciación. Por lo general, la iniciación transcurre en dos etapas: la primera es la formación de algún radical libre y la segunda es la adición del radical libre a un monómero o “prepolímero” para formar una cadena radical. A partir de aquí podrá continuar la propagación y el crecimiento de las cadenas mediante reacciones radicalarias.

El procedimiento por el cual se forma un radical libre en la primera etapa de la iniciación variará según el tipo de iniciación que tenga lugar. Los radicales pueden ser producidos por métodos térmicos, químicos (por ejemplo, mediante iniciadores redox) y fotoquímicos. A continuación, se discute el proceso de iniciación química que involucra a las denominadas reacciones redox.

### 4.1.1 Iniciación redox

Se conocen muchas reacciones de oxidación-reducción que producen radicales libres que pueden ser utilizados como iniciadores de polimerización. Este tipo de iniciación suele llamarse iniciación redox o iniciación por descomposición química del iniciador. Generalmente, en estos procesos intervienen dos especies químicas, el iniciador propiamente dicho, que es la fuente de radicales libres, y el promotor o activador. El iniciador actúa como oxidante y, por tanto, se reduce durante el proceso reactivo. El promotor actúa como reductor y, por tanto, se oxida durante el proceso redox, reduciendo al iniciador con la formación de radicales libres. Una primera ventaja de este tipo de iniciación es que la producción de radicales libres ocurre a una velocidad razonable y en un amplio rango de temperaturas, dependiendo del sistema redox utilizado. En algunos casos, la iniciación redox puede tener lugar a temperaturas moderadas (0-50 °C ó incluso más

bajas), posibilitando trabajar en un rango de temperaturas de polimerización no apto para la descomposición térmica del iniciador. Otra ventaja de la iniciación redox es que tiene un tiempo de inducción breve y baja energía de activación (40-85 kJ/mol). En algunos de estos sistemas redox tiene lugar la transferencia directa de electrones entre reductor y oxidante. En otros casos, tiene lugar la formación de un complejo oxidante-reductor (Yagci y Yildiz, 2005).

Existen múltiples sistemas de iniciación redox que pueden incluir simultáneamente compuestos orgánicos e inorgánicos, como por ejemplo:

- La combinación de un reductor inorgánico con un oxidante inorgánico. Por ejemplo, algún ion de metal de transición ( $Fe^{+2}$ ,  $Cr^{+2}$ ,  $V^{+2}$ ,  $Ti^{+3}$ ,  $Co^{+2}$  y  $Cu^{+}$ ) o una sal reductora ( $NaHSO_3$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $Na_2S_2O_5$ ,  $NaH_2PO_2$ ), con algún persulfato o  $H_2O_2$ .
- La combinación de un compuesto orgánico con uno inorgánico, donde habitualmente el compuesto orgánico se oxida y el inorgánico se reduce. Por ejemplo, la oxidación de un alcohol o un peróxido orgánico con un catión de algún metal de transición ( $V^{+5}$ ,  $Cr^{+6}$ ,  $Mn^{+3}$ ,  $Ce^{+4}$ ).
- En algunos sistemas de iniciación redox el monómero actúa como uno de los componentes del sistema redox. Por ejemplo, acrilamida o ácido metacrílico con tiosulfato, o metacrilato de metilo con N, N-dimetilanilina (Sarac, 1999).

La cinética de las polimerizaciones iniciadas por reacción redox, por regla general, sigue el mismo comportamiento que las polimerizaciones radicalarias iniciadas por descomposición térmica del iniciador, en cuanto que incluyen a las etapas posteriores de propagación y terminación. En ese sentido, la única diferencia reside en la iniciación misma. Para la mayoría de iniciadores redox, se admite que la iniciación sigue una reacción bimolecular entre el iniciador (generalmente un agente oxidante, *Ox*, como algún peróxido) y el promotor (usualmente un agente reductor, *Red*). En términos generales, la reacción de iniciación redox se puede representar como:



donde los superíndices  $n$  y  $m$  son los números de oxidación de cada una de las especies y  $k_r$  es la constante redox de iniciación.

La Ec (4-1) permite expresar la velocidad de iniciación,  $R_i$ , y la velocidad de polimerización,  $R_p$ , como:

$$R_i = k_r [Ox][Red] \quad (4-2)$$

$$R_p = k_p [M] \sqrt{\frac{k_r [Ox][Red]}{2k_t}} \quad (4-3)$$

Es interesante notar que en un alto porcentaje de las polimerizaciones iniciadas por reacciones redox (sobre todo aquellas que involucran iones de metales de transición como agentes reductores), se forman la mitad de radicales que en las iniciadas por homólisis térmica del iniciador (por ello, la expresión de la velocidad de iniciación no lleva el factor 2, como en la iniciación térmica), lo cual debe influir necesariamente en el inicio de la reacción y en la posterior polimerización (O'dian 2004).

Existen consideraciones adicionales en relación con las polimerizaciones iniciadas por sistemas redox que son de aceptación general:

- Cuanta más cantidad de iniciador ( $Ox$ ) exista en el medio, mayores serán las velocidades de iniciación y de polimerización.
- Cuanta más cantidad del promotor ( $Red$ ) exista en el medio, mayores serán las velocidades de iniciación y de polimerización.
- A mayor temperatura, mayores velocidades de iniciación y de polimerización, y mayor valor de  $k_r$ . La temperatura puede afectar al mecanismo de iniciación, ya que podría darse el caso que a partir de un dado incremento de la temperatura, comience simultáneamente a presentarse la iniciación por descomposición térmica.

- Los solventes y especies existentes en el medio de reacción pueden afectar a la velocidad de reacción entre *Ox* y *Red*.
- La cupla redox sólo afecta a la etapa de iniciación y en ningún caso a la propagación y a la terminación de la polimerización.
- El control difusivo de las reacciones y el agotamiento del *Ox* o del *Red* (debido a la presencia de contaminantes que los consuman) pueden ser causa de que las polimerizaciones no sean completas.
- Por regla general, se acepta que las polimerizaciones iniciadas por cuplas redox siguen un mecanismo de segundo orden, si bien existen situaciones y sistemas donde los mecanismos son diferentes.

Estas afirmaciones son de carácter general y deben ser tomadas con cierta precaución, pues se han referenciado sistemas donde no siempre son exactamente ciertas (Moad y Solomon, 2006).

#### **4.1.2 Los persulfatos como iniciadores de la polimerización redox del ácido acrílico (AA)**

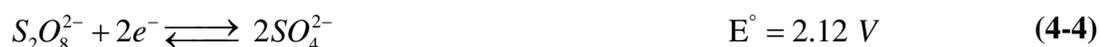
Los persulfatos (de sodio, potasio y amonio, principalmente) se utilizan como iniciadores en una variedad de procesos llevados a cabo en solución o dispersión acuosa, que incluyen la polimerización de acrilatos y la copolimerización de acrilatos con estireno.

La polimerización radicalaria de acrilatos en solución acuosa a temperatura ambiente o relativamente baja se efectúa utilizando sistemas o cuplas redox de iniciación tales como:  $\text{NaHSO}_3/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ;  $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ; Trietilamina/ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Omidian *et al.*, 2003).

Los persulfatos de amonio, potasio y sodio tienen solubilidades (a temperatura ambiente) de  $850 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $60 \text{ g.L}^{-1}$  y  $730 \text{ g.L}^{-1}$ , respectivamente (UNEP, 2005). La velocidad de descomposición en soluciones al 4% en masa a  $50^\circ\text{C}$  es menor para el persulfato de potasio que para los otros dos, resultando la mayor velocidad de descomposición para el persulfato de amonio (FMC, Información Técnica sobre Persulfatos, 2001).

El mecanismo de iniciación del persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ) es por descomposición térmica (a temperaturas mayores a los 50 °C) o mediante el empleo de una cupla redox (a temperaturas inferiores a los 40 °C).

El potencial normal de oxidación–reducción ( $E^\circ$ ) del persulfato es superior a la mayoría de otros agentes oxidantes reconocidos, como se muestra a continuación (Huang *et al.*, 2002):



Como el  $E^\circ$  es una medida de la actividad de los electrones, y el persulfato posee el mayor, esto indica claramente que es la especie que se reduce con mayor facilidad. En consecuencia, el persulfato tiene también una gran capacidad para formar radicales libres cuando se reduce.

Kolthoff y Miller (1951) estudiaron el mecanismo y la cinética de descomposición de los iones persulfato en medio acuoso, utilizando el ion  $Fe^{+2}$  como agente reductor:



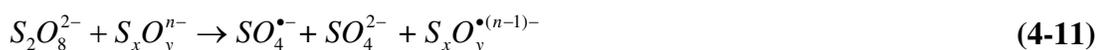
En presencia de un agente reductor y a temperatura ambiente, los  $SO_4^{\bullet-}$  producidos pueden reaccionar con agua para dar protones que acidifican el medio de reacción (Matyjaszewski *et al.*, 2012). Los  $SO_4^{\bullet-}$  también pueden producir radicales hidroxilos  $OH^\bullet$  ( $E^\circ = 2.7 \text{ V}$ ), según las siguientes reacciones (Huang *et al.*, 2002):





La distribución de los dos radicales libres ( $SO_4^{\bullet-}$  y  $OH^{\bullet}$ ) es dependiente del pH. A  $pH < 7$ , el  $SO_4^{\bullet-}$  es el radical más abundante, mientras que el  $OH^{\bullet}$  lo es a  $pH > 9$ . A  $pH$  entre 7 y 9 ambos radicales tienen una abundancia importante (Liang y Su, 2009).

Las sales de los oxácidos de azufre, tales como sulfitos, bisulfitos, bisulfatos, tiosulfatos, metabisulfitos y ditionatos pueden formar sistemas redox eficientes en conjunción con los persulfatos. Las reacciones de iniciación de estos sistemas se pueden representar como:



Las tres especies radicales generadas en estas reacciones pueden iniciar la polimerización. La presencia o preponderancia de alguno de estos grupos en el extremo de cadena del polímero obtenido dependerá de las condiciones de reacción, tales como el  $pH$  y la naturaleza del monómero y de la sal que se utilicen.

El sistema persulfato-bisulfito se ha utilizado ampliamente para las polimerizaciones de acrilonitrilo, acrilato de metilo, estireno, entre otros monómeros polimerizados principalmente por emulsión (Mishra y Yagci, 2009). El KPS y el metabisulfito de sodio (NaMBS) constituyen un par redox comúnmente utilizado para la polimerización del AA y para la síntesis de copolímeros de AA. El mecanismo de iniciación de las cuplas redox basadas en  $S_2O_8^{2-} / S_2O_5^{2-}$  no parece ser aún muy claro (Bokias *et al.*, 1998). A pesar de que hay diversas opiniones sobre las etapas de la reacción del par redox KPS/NaMBS, la mayoría de los investigadores consideran que el KPS es el iniciador en el sistema y que el NaMBS es el agente reductor. De tal modo, la reacción es a menudo descrita como:



Usualmente se considera que los radicales sulfato producidos en esta reacción, inician la polimerización (Hunkeler *et al.*, 1991). Esto se basa en que los persulfatos por sí solos son buenos generadores de radicales a altas temperaturas, por lo que el NaMBS y otras sales de óxidos de azufre similares (de bajos niveles de oxidación), son consideradas únicamente como aceleradores que contribuyen a la producción de radicales sulfato. Otros investigadores, como Ebdon *et al.* (1994a), explican las reacciones de iniciación de manera diferente, según:



La descomposición del NaMBS en presencia de agua genera dos aniones de bisulfito [en la Ec. (4-14) se hace notar que la velocidad de reacción directa es superior a la reacción inversa], que reaccionan con el KPS produciendo los radicales. Ebdon *et al.* (1994b) encontraron evidencias de la presencia de grupos sulfato y sulfonato (además de hidroxilo) como grupos terminales del polímero obtenido en la polimerización del acrilonitrilo en fase acuosa a pH = 5 y 40 °C. Esto confirmaría el mecanismo de iniciación redox de las Ecs. (4-12), (4-14) y (4-15) para el monómero estudiado. Además, a pH bajo y con un exceso de NaMBS en solución, éste puede participar en el control de las MMs como CTA según:



Otra reacción que se verifica durante la polimerización en medio ácido, es la descomposición del BS con liberación de dióxido de azufre, según:



La evidencia de esta reacción es el característico olor “picante” de las soluciones acuosas de NaMBS y NaBS concentradas.

Por otra parte, muchos compuestos de fósforo pueden ser inducidos a formar radicales directamente por termólisis o fotólisis de enlaces del tipo  $P-P$ ,  $P-H$ ,  $P-Cl$ ,  $P-O-C$ , o  $P-C$  por la ganancia o pérdida de un electrón para dar iones radicales. También se pueden formar iones radicales cuando compuestos con enlaces  $P-H$  o  $P-Cl$  reaccionan con iniciadores tales como peróxidos o azo-compuestos.

La fosfina y las fosfinas sustituidas, como los hipofosfitos (llamados también fosfinatos) y fosfitos, pueden tener uno o dos enlaces  $P-H$  fácilmente homolizables. En presencia de iniciadores como el KPS, los enlaces  $P-H$  de estos compuestos se rompen fácilmente y reaccionan con alquenos. La generación de los radicales de fósforo y las reacciones con olefinas se han explorado ampliamente para la preparación de compuestos de fósforo orgánicos desde hace muchos años (Sosnovesky, G., 1964; Harris y Stacey, 1963).

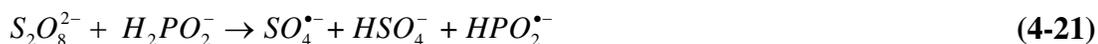
El mecanismo más comúnmente aceptado para la reacción de la fosfina con las olefinas es el siguiente:



Por lo tanto, la fosfina participa activamente en la iniciación de la polimerización y como CTA. El polímero muerto que tenga enlaces  $P-H$  disponibles en grupo terminal puede eventualmente reiniciar (dependiendo de la intensidad de la radiación ultravioleta, UV, o la concentración del iniciador). El ácido hipofosforoso (o ácido fosfínico) y los hipofosfitos pueden generar radicales libres y reaccionar con olefinas en forma similar a la fosfina para producir mono o di- $n$ -alquilo de ácido hipofosforoso.

La abstracción de un átomo de hidrógeno a partir del ácido hipofosforoso ( $H_3PO_2$ ) para obtener  $H_2PO_2^\bullet$  como iniciador de una cadena radical, es el paso clave en la ampliamente utilizada reacción entre compuestos de diazonio y  $H_3PO_2$ . Por lo tanto, el hipofosfito puede reaccionar con el KPS para producir el radical  $HPO_2^{\bullet-}$ , el cual puede

comenzar la polimerización por radicales libres. La reacción de este sistema redox en solución acuosa se representa a través de la siguiente ecuación:



De manera similar a lo mostrado en Ec. (4-15), la cupla persulfato de potasio/hipofosfito de sodio (KPS/NaHP) produce dos radicales que son capaces de iniciar la polimerización en solución.

Otra posibilidad es la polimerización iniciada por el fosfito ( $PO_3^{3-}$ ), que se puede producir por una reacción secundaria: la oxidación del hipofosfito por el persulfato. El fosfito en solución acuosa puede tener un protón unido directamente al átomo de fósforo y al separarse es capaz de producir un radical fosfito,  $PO_3^{2\bullet-}$ .

## 4.2 Trabajo experimental

### 4.2.1 Polimerización “semibatch” en solución de AA

El esquema general del equipo experimental utilizado es el mismo que se mostró en la Fig. 3.3. Para la alimentación de los diferentes reactivos, se utilizaron dos o tres bombas, según el procedimiento de operación y las condiciones elegidas. Se utilizaron 2 bombas cuando se dosificaron el AA y el iniciador, y tres bombas cuando se alimentaron el AA, el iniciador y el agente reductor (NaMBS o NaHP).

En todos los experimentos se utilizó agua destilada y desionizada, y AA inhibido con monometil éter de hidroquinona (MEHQ) en una concentración 200 ppm (Aldrich). Además, se empleó persulfato de potasio (Anedra), metabisulfito de sodio anhidro (Cicarelli) e hipofosfito de sodio monohidratado (Sigma-Aldrich). Todos los reactivos presentaron una pureza mínima del 99%.

Utilizando la estrategia “semibatch” para la alimentación de los reactivos, se llevaron a cabo diez polimerizaciones isotérmicas a 45 °C: i) cinco reacciones utilizando NaMBS como agente reductor y CTA; y ii) cinco reacciones utilizando el NaHP como agente reductor y CTA. En estas diez reacciones se utilizó la misma concentración de KPS. La velocidad de agitación durante todas las polimerizaciones se mantuvo constante en 220

rpm. Las recetas y condiciones de polimerización utilizadas y las características finales de los PAA obtenidos con NaMBS y con NaHP se muestran en las Tablas 4.1 y 4.2, respectivamente.

La metodología utilizada para realizar las reacciones fue la siguiente:

- a. Se cargó en el reactor aproximadamente el 40% del agua con el agente reductor requerido disuelto y luego se estabilizó la temperatura a  $T_r = 45\text{ }^\circ\text{C}$ .
- b. Se comenzó a alimentar el reactor con la solución de AA al 65% m/m en agua, la solución del iniciador y la solución del agente reductor (en los casos en que se la debió dosificar). Todas las alimentaciones se efectuaron a caudal constante y a temperatura ambiente, durante un tiempo de alimentación previamente establecido.
- c. Después de finalizadas las adiciones, se mantuvo  $T_r$  y la agitación durante al menos 30 minutos, para procurar polimerizar todo el monómero agregado.

A lo largo de cada polimerización se extrajeron muestras cada 30 minutos, con una masa de aproximadamente 4 gramos cada una, que fueron posteriormente inhibidas con dos gotas de una solución de hidroquinona al 1%. Estas muestras se caracterizaron como se explicó en 3.2.1.

#### 4.2.1.1 Reacciones con la cupla redox KPS/NaMBS

En la parte inferior de la Tabla 4.1 se muestran las propiedades de los productos de las reacciones en las que se empleó NaMBS como agente reductor y CTA. Se utilizaron las siguientes relaciones molares KPS/NaMBS [(los moles de NaMBS expresados como moles de bisulfito, según la Ec. (4-14)]: 1/1, 1/2, 1/4 y  $\sim 1/8$ , para RG35, RG36, RG37 y RG28 (RG26), respectivamente. En RG35 se utilizó la cantidad estequiométricamente necesaria de agente reductor solamente para la iniciación, por lo que se esperaría que prácticamente no haya la transferencia al CTA. Se observa que al duplicar la cantidad de NaMBS en la receta, las MMs resultantes disminuyen de manera significativa (comparar RG35 y RG36 en la Tabla 4.1), debido a que en esta última reacción se adiciona un exceso de NaMBS, que participa en la reacción de transferencia al CTA. Nótese que a partir de RG36, el efecto

de duplicar la cantidad de NaMBS no es tan significativo sobre las MMs (Tabla 4.1 y Figs. 4.1 y 4.2b).

Todas las reacciones alcanzaron conversiones finales superiores al 94%. Asimismo, las conversiones fraccionales mantuvieron valores altos durante las polimerizaciones y no se observaron retardos de las mismas (Fig 4.2a).

**Tabla 4.1.** Condiciones y recetas de reacción para los experimentos de polimerización de AA con el sistema redox KPS/NaMBS; y características de los productos obtenidos.

<b>Recetas</b>						
<b>Reacciones</b>	RG6	RG35	RG36	RG37	RG28	RG26
<b>T<sub>r</sub> (°C)</b>	70	45	45	45	45	45
<b>t<sub>reacción</sub> (min)</b>	150	150	150	150	150	150
<b>t<sub>alim</sub> (min)</b>	120	120	120	120	120	120
<b>AA (g)</b>	79.50	79.50	79.50	79.50	79.50	79.50
<b>KPS (g)</b>	4.90	4.90	4.90	4.90	4.90	4.90
<b>NaMBS (g)</b>	0.00	1.71	3.42	6.84	13.00	13.00
<b>Agua (g)</b>	315.60	313.89	312.18	308.76	302.60	302.60
<b>Masa total</b>	400.00	400.00	400.00	400.00	400.00	400.00
<b>Características del producto final</b>						
<b>x<sub>f</sub> (%)</b>	100.00	100.00	100.00	99.04	94.62	100.00
<b>M<sub>n</sub> (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	21000	21000	5200	3200	2100	2400
<b>M<sub>w</sub> (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	59000	63000	10000	7900	3400	6700
<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b>	2.8	3.0	1.9	2.5	1.6	2.8
<b>pH</b>	1.56	1.58	1.72	1.80	2.05	1.74
<b>BD (%)</b>	2.66	0.65	0.03	0.02	~0	~0

En RG28, RG35, RG36 y RG37 se alimentaron los tres reactivos (con tres caudales independientes).

En RG26 todo el NaMBS se cargó inicialmente.

Al comparar la reacción RG35 con RG6 es sorprendente notar que ambas reacciones dan lugar a productos finales que presentan prácticamente las mismas características. Esto podría deberse a que en RG35 se dispone solamente de la cantidad

estequiométricamente necesaria de NaMBS para iniciar por vía redox la polimerización del AA. Tanto el KPS como el NaMBS se agotan en la producción de radicales y muy poco NaMBS queda disponible para funcionar como CTA.

Nótese que las reacciones RG26 y RG28 difieren en la forma en que se adiciona el NaMBS. En RG26 se carga en el reactor la totalidad del NaMBS desde el inicio, mientras que en RG28 se lo adiciona a caudal constante, como en las demás reacciones. El método de adición del NaMBS parece tener un efecto importante en la polidispersidad del producto final, observándose que el  $M_w$  obtenido en RG26 es prácticamente el doble del RG28. Otra observación interesante de la Fig. 4.2b es que la evolución de las MMs depende de la forma de adición del agente reductor. En efecto, cuando se lo dosifica como a los otros reactivos, tanto  $M_n$  como  $M_w$  disminuyen a lo largo de la reacción; en cambio, cuando se lo carga totalmente al inicio, las MMs van incrementándose hasta el final de la polimerización.

La evolución de los valores de pH de las reacciones RG28, RG35, RG36 y RG37 se muestra en la Fig. 4.3. Los pH finales obtenidos son mayores que los obtenidos en las reacciones realizadas con CTA a 70 °C, con diferencias que van desde 0.04 hasta 0.36 unidades de pH (ver Tablas 3.1, 3.2 y 3.3). Esto era de esperar porque las reacciones se realizan a una temperatura mucho más baja, por lo tanto el efecto de disminución del pH causado por las Ecs. (3-25) y (3-26) es menor. Por otro lado, se observa que a menor concentración de NaMBS en la receta, menor es el pH de la reacción; lo que puede deberse a que a menor cantidad dosificada de NaMBS aumenta la probabilidad de que una pequeña fracción del KPS adicionado reaccione según las Ecs. (3-25) y (3-26), produciéndose  $H_2SO_4$ , el cual disminuye el pH del medio.

Los grados de ramificación de cadena promedio ( $BD$ ) obtenidos para los productos finales resultan mucho menores a los de las reacciones realizadas a 70 °C (comparar Tabla 4.1 con Tablas 3.1, 3.2 y 3.3). Este resultado puede deberse principalmente a tres causas: i) las velocidades de transferencia intramolecular (“backbiting”) e intermolecular al polímero a 45 °C son inferiores que a 70 °C; ii) la relativamente alta concentración de sales en el medio a lo largo de la reacción, que puede impedir el plegamiento del macroradical propagante, y dificultar el “backbiting” y la transferencia al polímero por la atmósfera altamente iónica; y iii) la menor longitud de las cadenas poliméricas obtenidas (debido a la

transferencia al CTA), puede reducir la probabilidad que se formen ramas cortas a lo largo de la polimerización (Ballard *et al.*, 2015).

En la Tabla 4.2 se muestra, para las reacciones en que se dosificó el agente reductor, la relación entre la concentración total de NaMBS adicionado, [NaMBS], y las masas molares promedio finales de los PAA obtenidos en los experimentos: RG28, RG35, RG36 y RG37 (en los cuales se dosificaron los tres reactivos). Al analizar la probable correlación entre estas variables por distintos modelos de regresión, se concluyó que los  $M_n$  finales son directamente proporcionales a  $[\text{NaMBS}]^{-2}$ . En la Fig. 4.1 se presenta la regresión lineal obtenida. Esta relación implica que el efecto de [NaMBS] sobre la reducción de la MM es mayor a bajas concentraciones del CTA (comparar RG35 y RG36). En cambio, al ir incrementando más la [NaMBS] en la receta de polimerización, cada vez es menos notorio su efecto sobre la disminución de la MM (comparar RG37 y RG28). Esto puede deberse a que el valor de la constante de velocidad de transferencia al NaMBS (el cual debe tener un valor importante) es inferior al valor de la constante de propagación del AA. Por ello, para que la reacción de transferencia pueda competir más efectivamente con la reacción de propagación y lograr MMs cada vez más pequeñas, habría que adicionar agente de transferencia en una cantidad cada vez más grande.

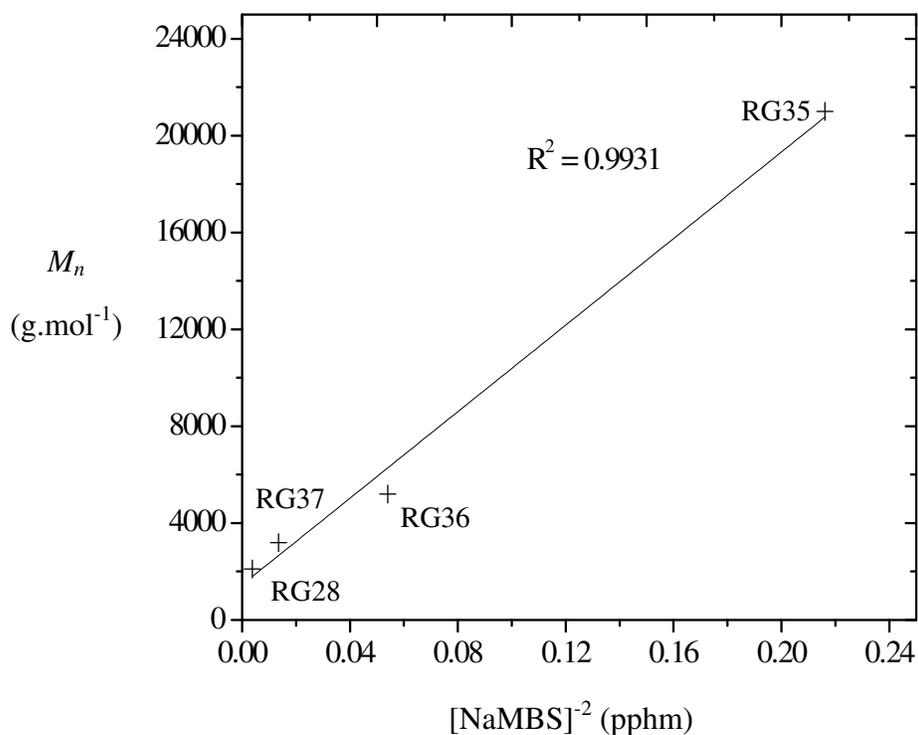
Esta relación de proporcionalidad también se observó en las reacciones, que se discuten más adelante, en las que se utilizó NaHP.

En la Fig. 4.4 se muestran las MMDs (en masa) correspondientes a las muestras finales de los PAA obtenidos. En RG35 se obtuvo una MMD aproximadamente unimodal y un poco más ancha que las correspondientes a RG36, RG37 y RG28. Esta distribución prácticamente unimodal sugiere que el NaMBS adicionado solamente participa en la iniciación y su efecto como CTA es escaso o nulo. Las reacciones RG36, RG37, RG28 y RG26 muestran una bimodalidad progresivamente más marcada, alcanzándose a percibir en RG26 hasta tres poblaciones o modos. Por lo tanto, es evidente el importante efecto como CTA que tiene el NaMBS durante la reacción. Este efecto sobre la forma de la MMD es más notorio cuanto mayor es la cantidad dosificada de NaMBS. Al comparar sus efectos al dosificarlo a lo largo de la reacción o cargarlo inicialmente, observamos que este último método afecta de manera más importante a la MMD (comparar RG26 con RG28).

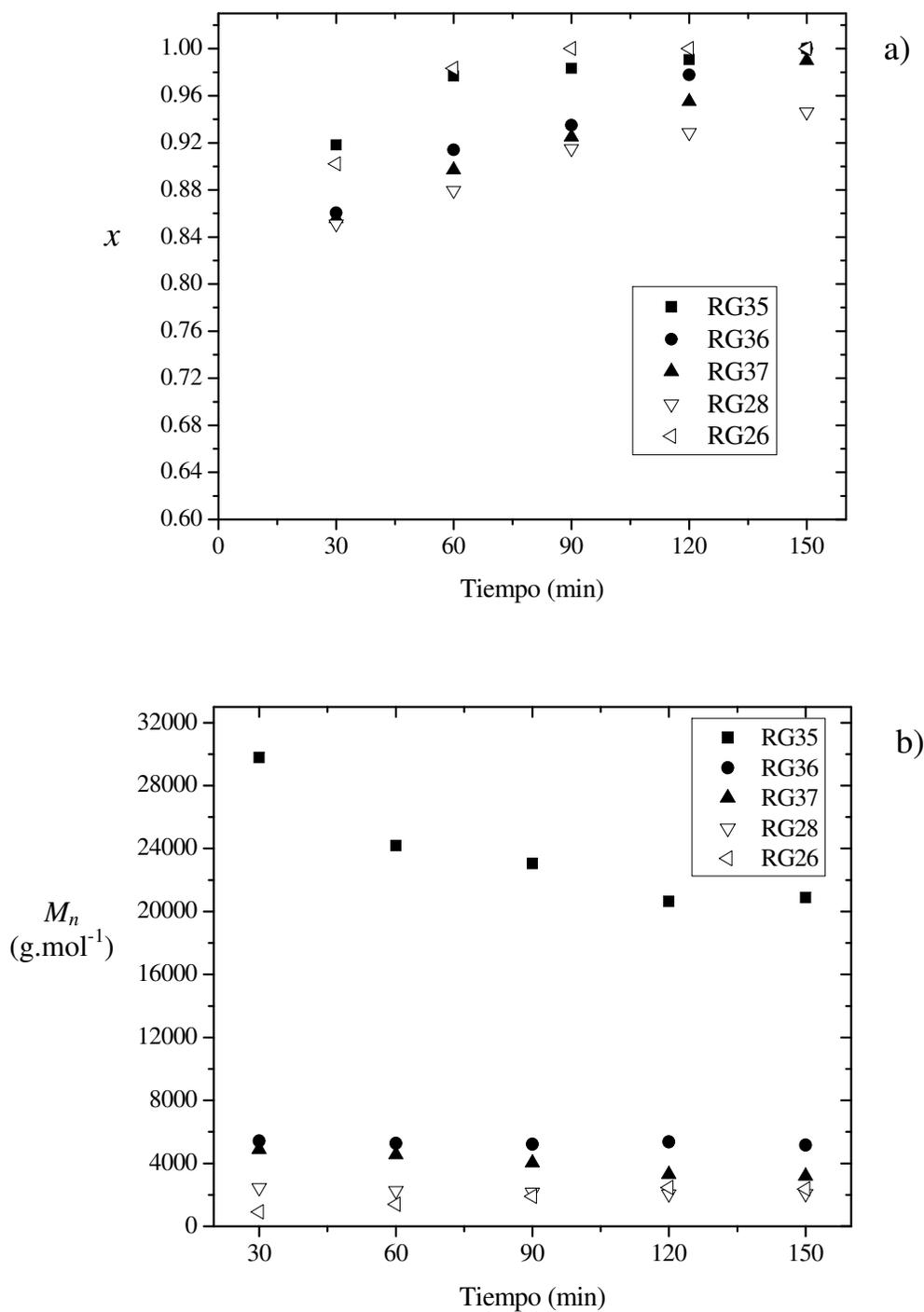
**Tabla 4.2.** Efecto de la concentración total de NaMBS sobre las masas molares promedio finales del PAA producido a 45 °C, para las reacciones en las que se dosificó el NaMBS.

Reacción	[NaMBS] (pphm)*	$M_n$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_w / M_n$ (-)
RG35	2.15	21000	63000	3.0
RG36	4.30	5200	10000	1.9
RG37	8.60	3200	7900	2.5
RG28	16.35	2100	3400	1.6

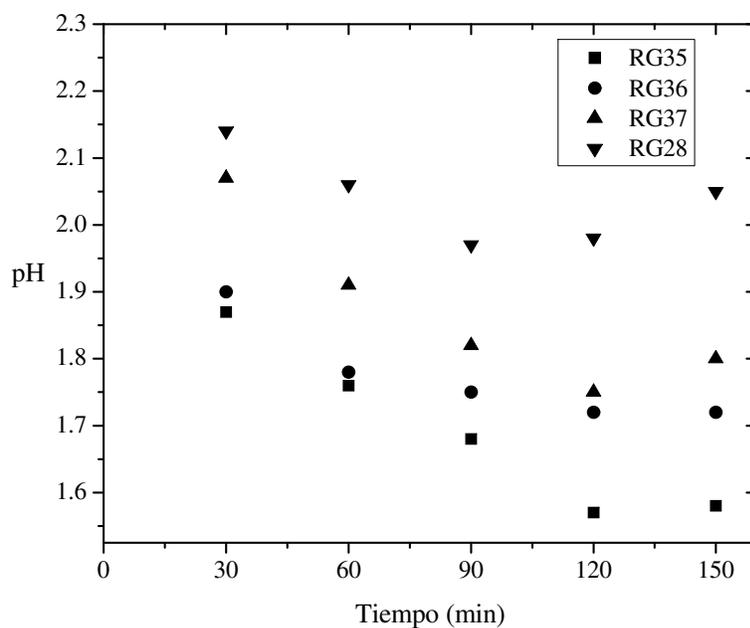
\* Partes de NaMBS totales alimentadas (en masa) por cada 100 partes de AA alimentadas durante la reacción.



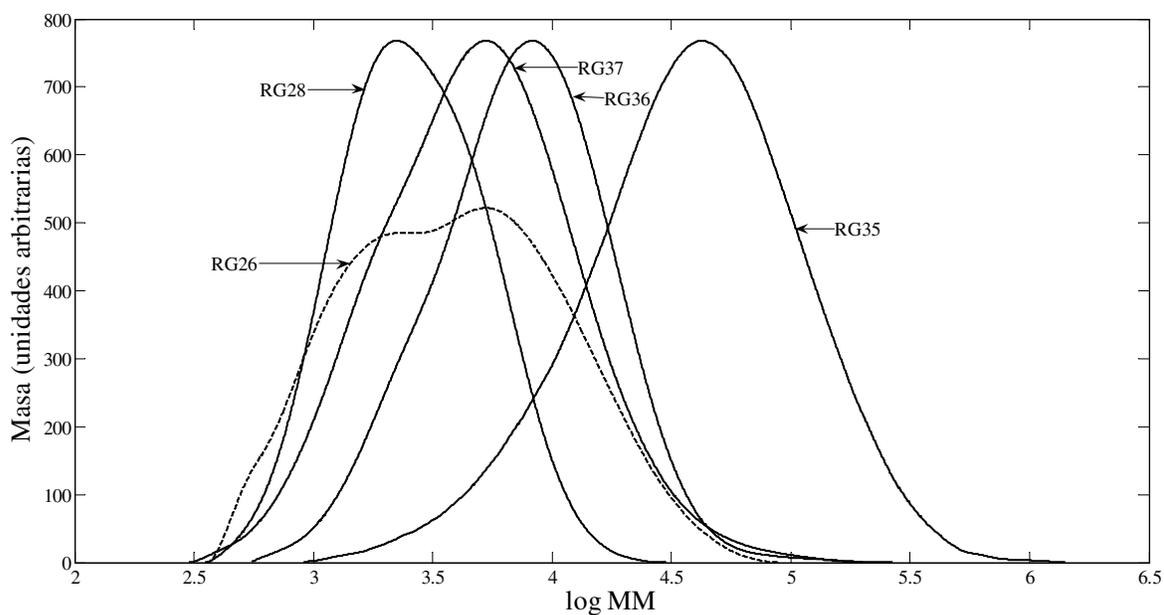
**Figura 4.1.** Efecto de la concentración total de NaMBS sobre el  $M_n$  final del PAA para las reacciones en las que se lo dosificó.



**Figura 4.2.** Polimerizaciones “semibatch” de AA realizadas con la cupla redox KPS/NaMBS a 45 °C (RG35, RG36, RG37, RG28, RG26). Evoluciones de: a) conversión fraccional y b)  $M_n$ .



**Figura 4.3.** Evolución de los valores de pH para las reacciones RG35, RG36, RG37 y RG28 en las que se utilizó la cupla KPS/NaMBS como sistema de iniciación.



**Figura 4.4.** MMDs (en masa) correspondientes a las muestras finales de PAA obtenidas en los experimentos realizados con KPS/NaMBS a 45 °C.

### 4.2.1.2 Reacciones con la cupla redox KPS/NaHP

Con el objeto de explorar la posibilidad de disminuir aún más las MMs y las polidispersidades alcanzadas en 4.2.1.1, se investigó la incorporación de un agente reductor diferente en las recetas de polimerización. Para ello, se trabajó con el NaHP. Este agente reductor y CTA también es muy soluble en agua.

Para el trabajo de síntesis controlada en presencia de NaHP, se utilizó el procedimiento general descrito en 4.2.1. Las recetas, condiciones de polimerización y características finales de los PAA obtenidos con NaHP se presentan en la Tabla 4.3. En la Fig. 4.5 se presentan las evoluciones de las conversiones fraccionales y de  $M_n$  y en la Fig.4.6 se muestran las evoluciones del pH.

**Tabla 4.3.** Condiciones y recetas de reacción para los experimentos de polimerización de AA con el sistema redox KPS/NaHP; y características de los productos obtenidos.

<b>Recetas</b>					
<b>Reacciones</b>	RG29	RG30	RG32	RG34	RG38
<b>T<sub>r</sub> (°C)</b>	45	45	45	45	45
<b>t<sub>reacción</sub> (min)</b>	150	150	150	240	120
<b>t<sub>alim</sub> (min)</b>	120	120	120	210	60
<b>AA (g)</b>	79.50	79.50	79.50	79.50	79.50
<b>KPS (g)</b>	4.90	4.90	4.90	4.90	4.90
<b>NaHP (g)</b>	7.25	14.50	14.50	14.50	14.50
<b>Agua (g)</b>	308.35	301.10	301.10	301.10	301.10
<b>Masa total</b>	400.00	400.00	400.00	400.00	400.00
<b>Características del producto final</b>					
<b>x<sub>f</sub> (%)</b>	100.00	96.51	100.00	96.95	100.00
<b>M<sub>n</sub> (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	3200	1700	2100	2200	5400
<b>M<sub>w</sub> (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	7100	2700	4200	4600	15000
<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b>	2.2	1.6	2.0	2.1	2.8
<b>pH</b>	1.84	2.06	2.14	2.03	1.69
<b>BD (%)</b>	0.23	~0	~0	~0	0.01

En RG29, RG32, RG34 y RG38 se alimentaron los tres reactivos (con tres caudales independientes). En RG30 todo el NaHP se cargó inicialmente.

En la Tabla 4.3 y en la Fig 4.5a, se observa que todas las reacciones alcanzaron conversiones mayores al 96%. Al incrementar el tiempo de dosificación (comparar RG32 con RG34) se produjo una leve caída en la conversión fraccional y al disminuirlo (comparar RG32 con RG38) la evolución de la conversión se acercó más rápidamente al 100%. La caída en la conversión de RG34 puede deberse a la relativamente baja concentración de los dos reactivos de la cupla redox en el reactor. En cambio, si se alimenta rápidamente todos los reactivos (RG38), habrá una mayor disponibilidad tanto de radicales como de AA, a lo largo del tiempo de reacción, por lo cual al final se alcanzará una conversión más elevada.

Cuando el NaHP se cargó totalmente al principio de la reacción (RG30), se observó una leve caída de la conversión alcanzada. Esta reducción de la conversión final, puede deberse a que la reacción de transferencia al CTA está compitiendo con la propagación, por lo tanto se ve mermada la incorporación de unidades de AA en las cadenas crecientes, quedando en el reactor un remanente de AA sin reaccionar. Además, las MMs (ver Tabla 4.3 y Fig. 4.5b) disminuyeron al incrementarse la cantidad de agente reductor, de forma similar a lo ocurrido en las reacciones con NaMBS (comparar RG29 y RG32). Un incremento en el tiempo de dosificación no tuvo efecto apreciable sobre las MMs (RG32 y RG34). Sin embargo, al disminuirse el tiempo de dosificación a aproximadamente la mitad, las MMs y la polidispersidad se incrementaron notablemente (comparar RG32 con RG38). Dichos incrementos pueden deberse a la mayor disponibilidad de AA en el reactor, lo que favorece principalmente a la reacción de propagación.

Los pH finales obtenidos resultaron similares a los del sistema KPS/NaMBS (ver Tabla 4.3 y Fig. 4.6). Los pH inferiores se obtuvieron en la reacción con menor cantidad de NaHP (RG29) y en la que el tiempo de alimentación fue menor (RG38). Al igual que en el sistema KPS/NaMBS, esto puede deberse a que en esas condiciones aumentan las probabilidades de que una pequeña fracción del KPS adicionado reaccione según las Ecs. (3-25) y (3-26).

Los grados de ramificación de cadena de los productos finales de todas las reacciones fueron similares a los obtenidos en las reacciones con NaMBS. Por lo tanto las consideraciones realizadas en 4.2.1.1 al respecto, también son válidas en estos experimentos, en el sentido que los valores pequeños de *BD* medidos pueden deberse a: i) los valores de la velocidad transferencia intramolecular (“backbiting”) y la velocidad de

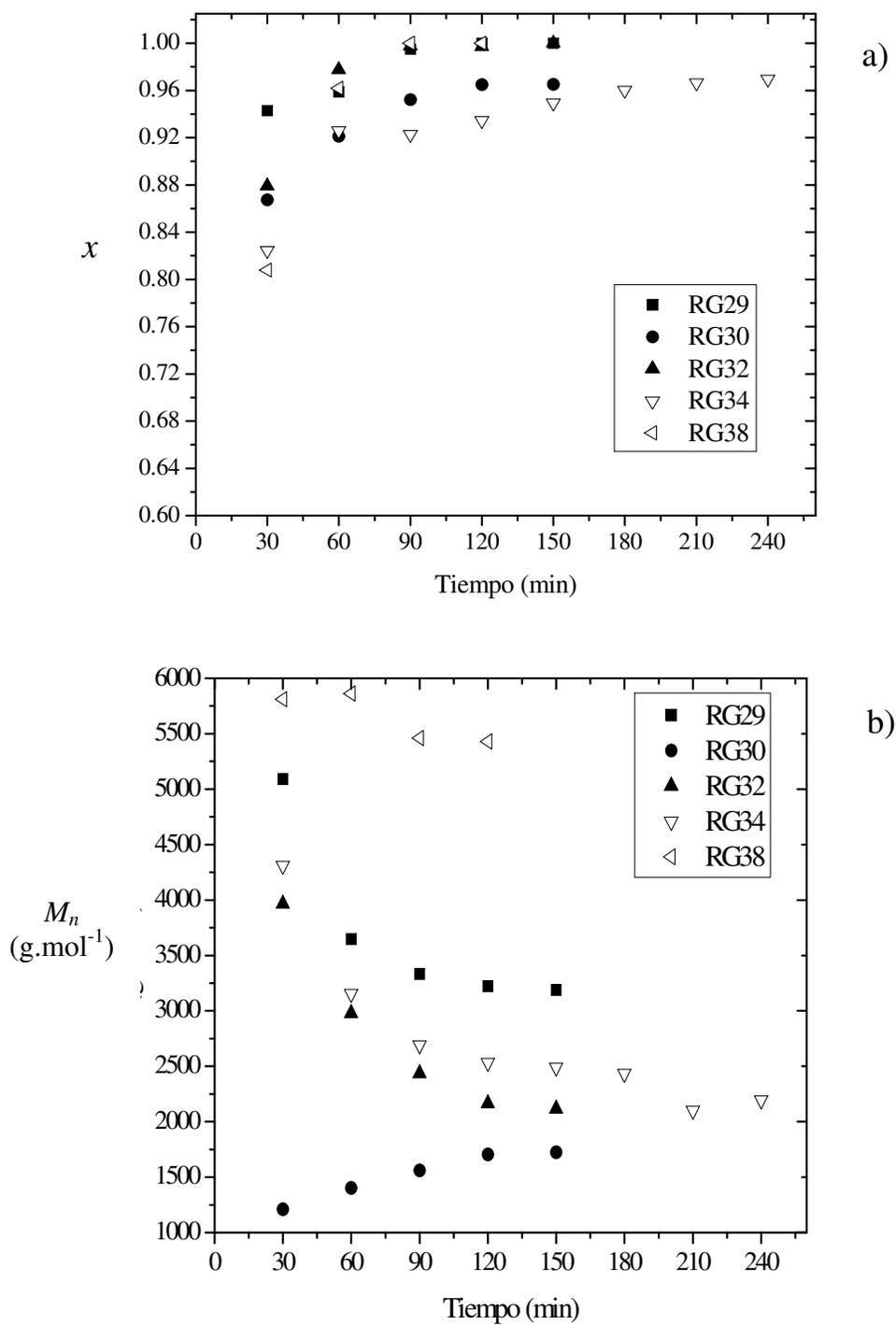
transferencia intermolecular al polímero a 45 °C son inferiores que a 70 °C; ii) la atmósfera iónica en el medio de reacción que dificulta el “backbiting” y la transferencia al polímero; y iii) la menor longitud de las cadenas poliméricas obtenidas (debido a la transferencia al CTA), lo que reduce la probabilidad que se formen ramas cortas a lo largo de la polimerización.

En la Fig. 4.7 se muestran las MMD de los PAA obtenidos en los experimentos con NaHP. Si bien, todas las MMD tienen notoria bimodalidad, estas son menores que en los experimentos con NaMBS, más aún en las reacciones en las que el agente reductor fue agregado totalmente al inicio [comparar RG26 (Fig. 4.4), con RG30 (Fig. 4.7)].

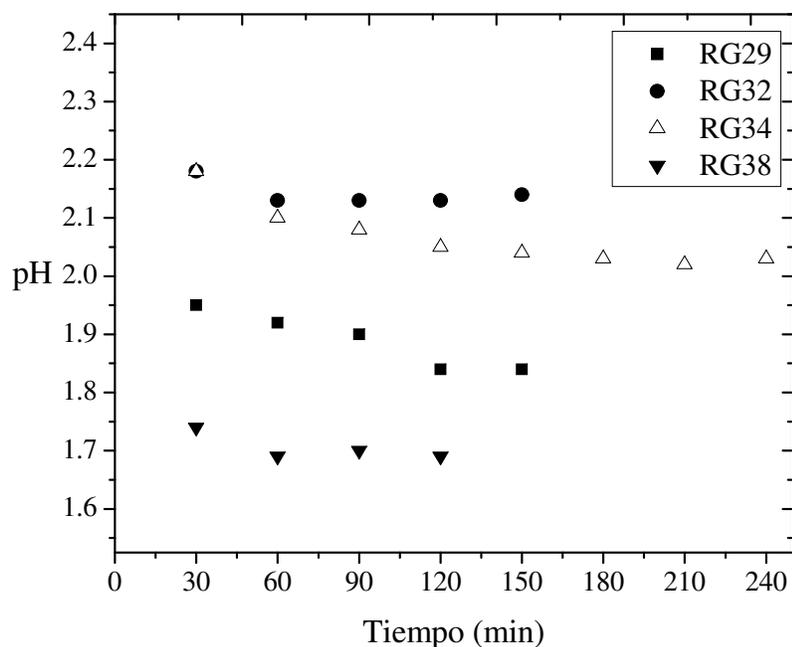
Al comparar los resultados de los experimentos realizados utilizando NaMBS con las reacciones equivalentes con NaHP (es decir, con igual cantidad de moles alimentados de ambas especies, y con el mismo tiempo de reacción) en las que se dosificaron los tres reactivos (RG37 con RG29 y RG28 con RG32) se observa que las reacciones con NaHP alcanzan conversiones finales un poco mayores y MMs muy similares a las reacciones con NaMBS.

No obstante, al comparar las reacciones equivalentes en las que se cargó el agente reductor totalmente al inicio (RG26 con RG30) se obtuvieron MMs y polidispersidades menores en la reacción con NaHP, pero la conversión final no alcanzó el 100%. Esto es un indicio de una ligera mayor reactividad del NaHP.

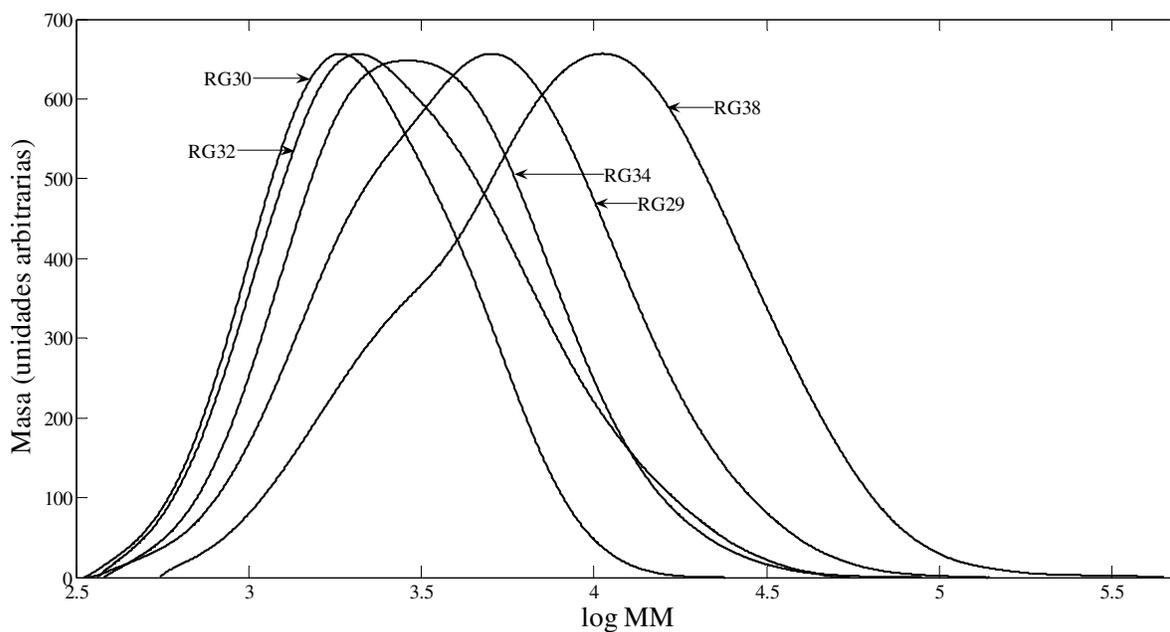
En ambas series de experimentos se logró disminuir los  $M_n$  hasta aproximadamente  $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , con  $M_w/M_n \approx 2$  y alcanzar conversiones finales altas (con NaMBS, la reacción RG28; con NaHP, las reacciones RG30 y RG32). En cuanto al comportamiento del NaMBS y del NaHP como agentes reductores y como CTAs para el control de la MMD, se observó que si se comparan las reacciones realizadas en igualdad de condiciones (temperatura, concentraciones molares de KPS, agente reductor y tiempos de dosificación), ambos actúan de manera muy similar durante la evolución de las reacciones y en sus efectos sobre las propiedades finales de los productos. Sin embargo, el NaHP parece ser levemente superior, (como agente reductor y/o como CTA) que el NaMBS en las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, debido a que permite alcanzar conversiones finales mayores y MMs menores.



**Figura 4.5.** Polimerizaciones “semibatch” de AA realizadas con la cupla redox KPS/NaHP a 45 °C (RG29, RG30, RG32, RG34, RG38). Evoluciones de: a) conversión fraccional y b)  $M_n$ .



**Figura 4.6.** Evolución de los valores de pH para las reacciones RG29, RG32, RG34 y RG38 en las que se utilizó la cupla KPS/NaHP como sistema de iniciación.



**Figura 4.7.** MMDs (en masa) correspondientes a las muestras finales de PAA obtenidas en los experimentos realizados con KPS/NaHP a 45 °C.

### 4.2.2 Conclusiones

Se estudió la polimerización “semibatch” del AA a 45 °C, utilizando sistemas de iniciación redox con dos tipos diferentes de agentes reductores (NaMBS y NaHP), con el objetivo de producir PAA con menores  $M_n$  y  $M_w/M_n$  con respecto a las obtenidas en operaciones “semibatch” utilizando iniciadores disociativos y CTAs. Además, se trabajó a menor temperatura de reacción, evitando mayores riesgos de seguridad durante la polimerización. Los principales resultados obtenidos muestran que:

- a. La estrategia de polimerización “semibatch” con las cuplas redox KPS/NaMBS y KPS/NaHP, permite producir PAA de relativa baja masa molar ( $M_n \approx 2000 \text{ g.mol}^{-1}$ , a 45 °C) y MMD relativamente estrecha ( $M_w/M_n \approx 2$ ), elevadas conversiones finales ( $\geq 94\%$ ), bajos  $BD$  ( $\ll 1\%$ ) y con menos del 4.5% de sólidos inertes (no poliméricos) en el producto final.
- b. Ambos sistemas redox presentan una gran flexibilidad para la producción de PAA de medianas y bajas masas molares. Así, con sólo manipular algunas variables (como la cantidad de agente reductor utilizado y/o la velocidad de alimentación de los reactivos), se pueden obtener PAA con diferentes propiedades finales.
- c. Al utilizar la política “semibatch” que involucra la dosificación de los tres reactivos (AA, el agente oxidante y el agente reductor), en general se obtiene PAA con características finales más uniformes, y se controla mejor la polimerización (es más fácil evitar saltos térmicos, se obtiene una conversión más alta y menor polidispersidad en el producto).
- d. A diferencia de los CTAs y las estrategias utilizadas en las reacciones del Capítulo 3, tanto el NaMBS como el NaHP tienen una gran incidencia en la disminución de las MMs, permitiendo obtener altas conversiones finales. Sin embargo, el costo adicional de los reactivos de la cupla redox puede incrementar el costo de producción de los PAA obtenidos por esta vía en más de un 15%.
- e. Bajo las mismas condiciones experimentales utilizadas, la cupla redox KPS/NaHP, parece en general ser levemente superior cuando se comparan las propiedades finales de los productos obtenidos (MMs,  $x_f$ ,  $M_w/M_n$  y  $BD$ ).

---

Además, el sistema KPS/NaHP resulta más adecuado desde el punto de vista de seguridad durante la síntesis, presentando la ventaja que el producto no desprende SO<sub>2</sub>, el cual posee un alto poder irritante.

---

---

## **CAPÍTULO 5**

# **MODELADO MATEMÁTICO DE LA POLIMERIZACIÓN EN SOLUCIÓN DEL ÁCIDO ACRÍLICO CON INICIADORES DISOCIATIVOS O REDOX Y AGENTES DE TRANSFERENCIA DE CADENA.**

## **5.1 Introducción**

En ciencias aplicadas, un modelo matemático es uno de los tipos de modelos científicos que emplea algún formulismo matemático para expresar relaciones. Estas relaciones son un conjunto de ecuaciones que relaciona las variables de entrada de un dado sistema con sus variables de salida, utilizando una serie de parámetros.

Los modelos que se fundamentan en las cinéticas de polimerización se basan basados en los mecanismos fundamentales de la reacción. En estos modelos, las variables de entrada son normalmente las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción: temperatura, presión, concentración de monómeros, catalizadores, iniciadores, agentes de transferencia y cualquier otro componente que se encuentre en el medio de reacción o que se alimente al mismo. Las variables de salida pueden ser singulares, como velocidad de polimerización, conversión, composición de copolímeros, masa molar promedio, entre otras; o pueden ser distribuciones, como distribución de masa molar, de longitudes de cadena, de composición química, distribución de ciertas estructuras como díadas, tríadas o de longitudes de secuencias, distribución de grupos funcionales, estructuras isotácticas o sindiotácticas, entre otras. Los parámetros del modelo son los coeficientes de velocidad de cada etapa de reacción, las constantes de equilibrio y cualquier otra constante u otro coeficiente que defina al problema en estudio.

Desde hace varias décadas, en los sistemas de polimerización se presta mucha atención a la adquisición de los datos experimentales, al desarrollo y validación de los esquemas cinéticos, y a la identificación de los parámetros fisicoquímicos. La importancia del conocimiento de la cinética de la polimerización considerada y de contar con un adecuado modelado matemático del proceso, radica en que permite implementar estrategias

---

de control del proceso más refinadas, como por ejemplo los perfiles óptimos de la adición del iniciador, de los monómeros, y/o de la temperatura de reacción, para obtener las propiedades deseadas del polímero en un tiempo mínimo, y alcanzar la máxima productividad (Congalidis, 2006).

La simulación numérica de un modelo provee una representación aproximada del comportamiento del sistema real; y la comparación de los resultados de la simulación con los datos experimentales permite verificar los mecanismos postulados. Sólo después de la validación adecuada de los modelos y sus parámetros contra datos experimentales reales, es posible utilizar dichos “modelos representativos” para simular, analizar, diseñar, construir, poner en marcha, controlar y optimizar procesos industriales.

La operación de reactores en modo “semibatch” es muy útil en la práctica de la ingeniería de reacciones de polimerización. Por lo general, una forma de controlar la composición de copolímero (durante una copolimerización) o las masas molares (durante una homopolimerización) por polimerización de radicales libres (FRP) es operar el reactor bajo la política de adición del monómero bajo condiciones de inanición. En el caso particular del control de composición, la velocidad de alimentación de los monómeros se ajusta para mantener una velocidad de reacción constante y pequeña, sin acumulación de ninguno de los comonómeros, por lo que la composición del copolímero obtenido en cada instante es igual a la composición de la mezcla de monómeros en la alimentación del reactor. Sin embargo, una desventaja de este tipo de operación puede ser el elevado tiempo de reacción, con sus costos asociados.

En este capítulo se presenta un modelo matemático que permite interpretar los resultados experimentales obtenidos en los Capítulos 3 y 4 de esta Tesis. A tales efectos, el modelo desarrollado por Minari *et al.* (2011) utilizado para interpretar la polimerización “semibatch” del AA en solución, con iniciación por descomposición térmica del KPS a 60 °C, se extendió para la homopolimerización del ácido acrílico con KPS como iniciador, en presencia de CTA, o con las cuplas redox KPS/NaMBS y KPS/NaHP como sistemas de iniciación.

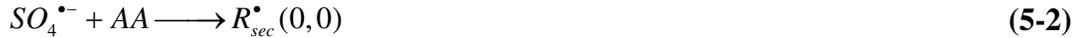
## 5.2 Esquema cinético de la homopolimerización del ácido acrílico con KPS como iniciador, en presencia de CTA, o con las cuplas redox KPS/NaMBS y KPS/NaHP como sistemas de iniciación

Se propuso un esquema cinético general para la homopolimerización “semibatch” del AA por FRP en solución acuosa, en condición isotérmica (70 ó 45 °C) e iniciada por i) KPS en presencia de los CTAs; ii) o cuplas redox. En ambos casos denominamos como CTA a los agentes de transferencia utilizados (ME, MA e IPA), o a las sales que funcionan como agentes reductores y como CTA (NaMBS y NaHP), previamente descritos en los Capítulos 3 y 4 respectivamente. El esquema cinético considera las siguientes reacciones elementales, en las que por razones de simplicidad no se ha incluido el largo de las cadenas de radicales:

- a. Descomposición térmica homolítica del KPS:



- b. Generación de un radical centrado en un carbono secundario ( $R_{sec}^{\bullet}$ ):

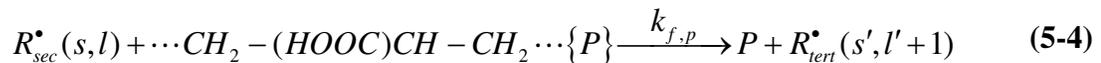


donde los dos índices dentro de los paréntesis ( $s, l$ ) indican el número de carbonos cuaternarios unidos a cadenas cortas ( $s$ ) y a cadenas largas ( $l$ ).

- c. Propagación de la cadena radical  $R_{sec}^{\bullet}$  con el monómero AA:



- d. Transferencia intermolecular al polímero:



donde en este caso  $R_{tert}^{\bullet}$  se forma a partir de la abstracción de un H de un carbono terciario de una molécula de PAA, conteniendo  $s'$  ramificaciones cortas y  $l'$  ramificaciones largas.  $R_{tert}^{\bullet}$  dará origen a una nueva ramificación larga que puede alcanzar un largo de cadena similar al de la cadena principal.

- e. Transferencia intramolecular (o “backbiting”):



donde  $R_{tert}^{\bullet}$  se forma a partir de la abstracción intramolecular de un H de un carbono terciario del  $R_{sec}^{\bullet}$ . El radical  $R_{tert}^{\bullet}$  formado presenta una nueva ramificación corta con menos de 6 átomos de carbono.

- f. Propagación del radical  $R_{tert}^{\bullet}$  con el monómero AA, generando un  $R_{sec}^{\bullet}$ :



- g. Transferencia de cadena entre el radical secundario y el CTA:



- h. Descomposición redox entre el KPS y los CTAs (excepto el IPA que, según lo visto en 3.2.1.3, no reacciona con el KPS por esta vía):



- i. Generación de radicales de CTA ( $R_{CTA}^{\bullet}$ ) por la reacción entre los radicales sulfato y las moléculas de CTA:



j. Propagación del radical CTA:



k. Terminación por combinación entre radicales secundarios crecientes:



l. Terminación por combinación entre radicales secundarios y terciarios crecientes:



A continuación se presentan algunos comentarios adicionales con respecto a la selección del conjunto de reacciones elementales (5-1) a (5-12): i) el KPS se descompone térmicamente según (5-1) y por descomposición redox con todos los CTAs (excepto el IPA, como se vio en el Cap. 3) según (5-8); ii) los radicales terciarios se forman por transferencia intermolecular según (5-4) y por transferencia intramolecular al polímero según (5-5), pudiendo posteriormente propagar y generar una rama corta o una rama larga, respectivamente; iii) existe la posibilidad de la reacción inversa (de  $R_{tert}^{\bullet}$  a  $R_{sec}^{\bullet}$ ) vía adición de un monómero según (5-6) y, probablemente, debido al mayor impedimento estérico y la mayor estabilidad del macroradical durante la propagación de  $R_{tert}^{\bullet}$ , la constante de velocidad de propagación de  $R_{tert}^{\bullet}$  sea menor que la constante de velocidad de propagación de  $R_{sec}^{\bullet}$  (Buback *et al.*, 2007); iv) los radicales formados por transferencia al CTA (5-7), por la reacción redox (5-8) y por la reacción del CTA con los radicales sulfato (5-9) pueden también propagarse según (5-10) con un valor de  $k_{p,CTA}$  que puede ser distinto al de  $k_{p,sec}$ ; v) los valores de las  $k_{f,x}$  para las reacciones (5-7) y (5-9) se consideran iguales; y vi) la terminación por combinación puede producirse entre dos radicales  $R_{sec}^{\bullet}$  según (5-11) o por combinación de radicales secundarios y terciarios según (5-12).

---

### 5.3 Hipótesis y ecuaciones del modelo matemático

En esta Tesis se desarrolló un modelo matemático para la polimerización “semibatch” del AA en base al esquema cinético previamente propuesto con el objetivo de intentar explicar los resultados experimentales obtenidos en los Capítulos 3 y 4. Se consideraron las siguientes hipótesis: i) condiciones de polimerización en solución e isotérmicas ideales; ii) terminación por combinación y ausencia de transferencias al monómero, al solvente y al iniciador; iii) el AA se consume solamente por la propagación (hipótesis de cadena larga); iv) generación de  $R_{tert}^{\bullet}$  y de una nueva ramificación larga por la abstracción intermolecular de un H perteneciente a un C terciario de una cadena de polímero muerto; v) generación de  $R_{tert}^{\bullet}$  y de una nueva ramificación corta por la abstracción intramolecular de un H perteneciente a un C terciario de un radical propagante; vi) diferente reactividad en la propagación de los radicales  $R_{sec}^{\bullet}$ ,  $R_{tert}^{\bullet}$  y de los radicales de los CTAs ( $R_{CTA}^{\bullet}$ ); vii) aplicación de la hipótesis de estado pseudo-estacionario para todas las especies radicalarias; viii) terminación entre dos radicales  $R_{tert}^{\bullet}$  y abstracciones intramolecular e intermolecular de H en los  $R_{tert}^{\bullet}$  despreciables; ix) el KPS se consume por ruptura térmica homolítica y por reacción redox con los CTAs (excepto con el IPA), y se considera un factor de efectividad variable para las reacciones con IPA (efecto jaula) para la descomposición térmica; x) las constantes de velocidad no dependen del largo de la cadena propagante, ni se ven controladas por difusión y xi) para la estimación del pH en el medio de polimerización, se considera la reacción de una fracción del persulfato disuelto con el agua, que produce ácido sulfúrico (a 70 °C) y una mezcla de ácidos débiles.

Las ecuaciones resultantes del esquema cinético y de las hipótesis asociadas al modelo, se detallan a continuación:

- a. Los balances del número de moles ( $N$ ) del monómero AA, del iniciador KPS y del CTA se describen respectivamente como:

$$\frac{dN_{AA}}{dt} = F_{AA} - R_p V \quad (5-13)$$

$$\frac{dN_{KPS}}{dt} = F_{KPS} - (k_d[KPS] + k_r[KPS][CTA])V \quad (5-14)$$

$$\frac{dN_{CTA}}{dt} = F_{CTA} - (k_{fs}[CTA][R^\bullet] + k_r[KPS][CTA])V \quad (5-15)$$

donde  $F_{AA}$ ,  $F_{KPS}$  y  $F_{CTA}$  son los caudales molares de AA, KPS y CTA en la alimentación.

b. La variación del volumen de reacción en el tiempo se calcula como:

$$\frac{dV}{dt} = F_w v_w + F_{AA} v_{AA} + F_{CTA} v_{CTA} \quad (5-16)$$

donde  $F_w$  es el caudal molar total del agua en la alimentación y  $v_w$ ,  $v_{AA}$  y  $v_{CTA}$  son los volúmenes molares del agua, del AA y el CTA a la temperatura de reacción, respectivamente. Con cambio de volumen por contracción volumétrica despreciable.

c. Los balances de los momentos de orden cero y uno de la distribución de longitudes de cadena,  $Q_0$  y  $Q_1$  son:

$$\frac{d(Q_0 V)}{dt} = (\tau + \frac{\beta}{2}) R_p V \quad (5-17)$$

$$\frac{d(Q_1 V)}{dt} = R_p V \quad (5-18)$$

donde  $\beta$  y  $\tau$  se definen como:

$$\beta = \frac{k_{tc}[R^\bullet]^2}{k_{p,sec}[R_{sec}^\bullet][AA] + k_{p,tert}[R_{tert}^\bullet][AA] + k_{p,CTA}[R_{CTA}^\bullet][AA]} \quad (5-19)$$

$$\tau = \frac{k_{td}[\mathbf{R}^\bullet]^2 + k_{f,m}[\mathbf{R}^\bullet][AA] + k_{f,x}[\mathbf{R}^\bullet][CTA]}{k_{p,sec}[\mathbf{R}_{sec}^\bullet][AA] + k_{p,tert}[\mathbf{R}_{tert}^\bullet][AA] + k_{p,CTA}[\mathbf{R}_{CTA}^\bullet][AA]} \quad (5-20)$$

$R_p$  se calcula como:

$$R_p = \left( k_{p,sec}[\mathbf{R}_{sec}^\bullet] + k_{p,tert}[\mathbf{R}_{tert}^\bullet] + k_{p,x}[\mathbf{R}_{CTA}^\bullet] \right) [AA] \quad (5-21)$$

- d. El segundo momento de la distribución de longitudes de cadena del PAA, para el caso en que las cadenas largas lineales de polímero muerto puedan reactivarse por transferencia intermolecular al polímero y dar origen a ramificaciones largas en cantidades significativas (Dubé, *et al.*, 1997), a partir del esquema cinético planteado, queda definido por medio de:

$$\frac{d(Q_2 V)}{dt} = \left[ 1 + C_{f,x} \frac{[CTA]}{[AA]} + 2 \left( \frac{A}{B} \right) + \beta \left( \frac{A}{B} \right)^2 \right] R_p V \quad (5-22)$$

donde:

$$A = 1 + \frac{k_{f,m}[\mathbf{R}_{sec}^\bullet][AA] + k_{f,p}Q_2[\mathbf{R}^\bullet] + k_{f,x}[\mathbf{R}^\bullet][CTA]}{k_{p,sec}[\mathbf{R}_{sec}^\bullet][AA] + k_{p,tert}[\mathbf{R}_{tert}^\bullet][AA] + k_{p,CTA}[\mathbf{R}_{CTA}^\bullet][AA]} \quad (5-23)$$

$$B = \tau + \beta + \frac{C_{f,p}[\mathbf{R}_{sec}^\bullet]Q_1}{k_{p,sec}[\mathbf{R}_{sec}^\bullet][AA] + k_{p,tert}[\mathbf{R}_{tert}^\bullet][AA] + k_{p,CTA}[\mathbf{R}_{CTA}^\bullet][AA]} \quad (5-24)$$

$$C_{f,x} = \frac{k_{f,x}}{k_{p,sec}} \quad (5-25)$$

$$C_{f,p} = \frac{k_{f,p}}{k_{p,sec}} \quad (5-26)$$

- e. Las concentraciones de las especies radicalarias se calculan como:

$$[R_{tert}^{\bullet}] = \frac{k_{bb}[R_{sec}^{\bullet}]}{k_{p,tert}[AA]} \quad (5-27)$$

$$[R_{sec}^{\bullet}] = [R^{\bullet}] - [R_{CTA}^{\bullet}] - [R_{tert}^{\bullet}] \quad (5-28)$$

$$[R_{CTA}^{\bullet}] = \frac{k_{f,x}[R^{\bullet}][CTA] + k_r[KPS][CTA]}{k_{p,CTA}[AA]} \quad (5-29)$$

donde  $[R^{\bullet}]$  representa la concentración total de radicales, que se calcula por medio de:

$$[R^{\bullet}] = \sqrt{\frac{fk_d[KPS] + k_r[KPS][CTA]}{k_{tc}}} \quad (5-30)$$

- f. Las frecuencias de ramificaciones de cadena corta ( $BD_s$ ) y de cadena larga ( $BD_l$ ) se obtienen respectivamente a partir de:

$$\frac{d(BD_s Q_1 V)}{dt} = k_{bb}[R_{sec}^{\bullet}]V \quad (5-31)$$

$$\frac{d(BD_l Q_1 V)}{dt} = k_{f,p}[R_{sec}^{\bullet}]Q_1 V \quad (5-32)$$

- g. Las conversiones fraccional ( $x$ ) y total ( $x_f$ ) se estiman respectivamente por medio de:

$$x(t) = \frac{N_{AA}^0 + \int_0^t F_{AA} dt - N_{AA}(t)}{N_{AA}^0 + \int_0^t F_{AA} dt} \quad (5-33)$$

$$x_f(t) = \frac{N_{AA}^0 + \int_0^{FT} F_{AA} dt - N_{AA}(t)}{N_{AA}^0 + \int_0^{FT} F_{AA} dt} \quad (5-34)$$

donde  $N_{AA}^0$  es la carga inicial de AA en el reactor (cuyo valor es 0 en nuestros experimentos) y  $FT$  es el tiempo total de alimentación del AA.

- h. Las masas molares medias ( $M_n, M_w$ ) se calculan respectivamente por medio de:

$$M_n = M_{AA} \frac{Q_1}{Q_0} \quad (5-35)$$

$$M_w = M_{AA} \frac{Q_2}{Q_1} \quad (5-36)$$

- i. El grado de ramificación total ( $BD$ ) se calcula mediante:

$$BD = BD_l + BD_s \quad (5-37)$$

- j. La  $[H^+]$  se calculó considerando que durante la polimerización se forma una mezcla de ácidos débiles y la descomposición de una fracción del KPS en ácido sulfúrico durante la polimerización. Por lo tanto, se tomaron en cuenta las contribuciones de todas las especies que presentes (KPS, AA, PAA y cada CTA utilizado):

$$[H^+] = \left[ \frac{2.32 \times 10^{-2} (1 - e^{-0.025t}) +}{\sqrt{K_{AA}[AA] + K_{PAA}[PAA] + K_{CTA}[CTA] + 1 \times 10^{-14}}} \right] \quad (5-38)$$

donde el primer término de la ecuación corresponde a la contribución de  $H^+$  por la reacción de una fracción del KPS con el agua a lo largo del tiempo de reacción,  $t$ , (aplica cuando la reacción se lleva a cabo a 70 °C, a 45 °C es despreciable) y el término radical corresponde a la contribución de  $H^+$  por el balance de la mezcla de ácidos débiles.

- k. Finalmente, el pH se obtiene mediante:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (5-39)$$

## 5.4 Ajuste de parámetros y resultados de simulación

### 5.4.1 Polimerización de AA utilizando iniciadores disociativos y agentes de transferencia de cadena (ME, MA, IPA)

Los parámetros del modelo determinados a 70 °C utilizando los tres diferentes CTAs se presentan en la Tabla 5.1. Algunos de ellos se ajustaron en esta Tesis, debido a que los parámetros cinéticos de la polimerización acuosa del AA reportados en la literatura corresponden a temperaturas de reacción diferentes a la utilizada en esta Tesis y/o al AA parcialmente neutralizado.

Para predecir adecuadamente los datos experimentales de las reacciones en que se utilizó ME (RG5, RG8 y RG33), MA (RG16, RG17, RG23 y RG27) e IPA (RG18, RG19 y RG21) se ajustaron los siguientes parámetros cinéticos: i) propagación de los radicales provenientes de los CTAs ( $k_{p,CTA}$ ); ii) la constante de transferencia ( $C_{f,CTA}$ ) del MA y del IPA; iii) la descomposición del iniciador y CTA (ME y MA) vía redox ( $k_r$ ); y iv) transferencia intermolecular al polímero ( $k_{f,p}$ ). A este efecto, se minimizó el error absoluto entre los valores experimentales y simulados por medio del empleo de una rutina de optimización basada en un algoritmo genético (GA de Matlab).

#### 5.4.1.1 Polimerización “semibatch” en presencia de ME

En la Fig. 5.1 se presentan la evolución de  $x$ , pH,  $M_n$  y  $M_w$  (en kilodaltons, kDa) de los datos experimentales (símbolos) y resultados de simulación (curvas) de la reacción base (RG6, sin CTA) y las reacciones con ME (RG5, RG8 y RG33), todas llevadas a cabo a 70 °C. En RG6 o reacción base, la MM está controlada principalmente por la terminación bimolecular. La incorporación del ME contribuye a la reducción de la MM si comparamos las reacciones en la que se incorpora el CTA frente a la reacción sin CTA.

Con el modelo se confirma que la transferencia de cadena contribuye de manera importante al control de MM y que el radical que se forma por la transferencia ( $R_{CTA}^\bullet$ ) también es capaz de propagar.

**Tabla 5.1.** Parámetros del modelo a 70 °C, utilizando CTAs

Parámetro	CTA	Valor	Referencia
$f(-)$		0.50	Minari <i>et al.</i> (2011)
$f(-)$ para RG21		0.10	esta Tesis
$k_d$ (min <sup>-1</sup> )		$8.83 \times 10^{-3}$	Minari <i>et al.</i> (2011)
$k_{p,sec}$ (L . mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )		$3.51 \times 10^7$	Lacík <i>et al.</i> (2003)
$k_{ic}$ (L . mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )		$4.48 \times 10^{11}$	Barth <i>et al.</i> (2012)
$k_{p,CTA}$ (L . mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	ME	$3.51 \times 10^7$	esta Tesis
	TGA	$1.57 \times 10^7$	esta Tesis
	IPA	$3.51 \times 10^7$	esta Tesis
$C_{f,CTA}$ (-)	ME	0.28	Wittenberg <i>et al.</i> (2015)
	TGA	0.19	esta Tesis
	IPA	$3.10 \times 10^{-4}$	esta Tesis
$k_r$ (L . mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	ME	$5.00 \times 10^2$	esta Tesis
	TGA	$1.96 \times 10^2$	esta Tesis
$k_{bb}$ (min <sup>-1</sup> )		$9.58 \times 10^4$	Wittenberg <i>et al.</i> (2015)
$k_{f,p}$ (L . mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )		$5.50 \times 10^2$	esta Tesis
$k_{p,tert}$ (L . mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )		$k_{p,sec} \times 0.007$	esta Tesis
Constantes de disociación de H <sup>+</sup>			
$k_{AA}$ (mol . L <sup>-1</sup> )	AA	$5.5 \times 10^{-5}$	Harris (2007)
$k_{PAA}$ (mol . L <sup>-1</sup> )	PAA	$1.0 \times 10^{-5}$	Harris (2007)
$k_{TGA}$ (mol . L <sup>-1</sup> )	TGA	$2.3 \times 10^{-4}$ (COOH)	Harris (2007)
		$2.5 \times 10^{-11}$ (SH)	
$k_{ME}$ (mol . L <sup>-1</sup> )	ME	$1.9 \times 10^{-10}$	Harris (2007)
$k_{IPA}$ (mol . L <sup>-1</sup> )	IPA	$1.1 \times 10^{-18}$	Mackay, <i>et al.</i> (2006)

En RG8 se logra una disminución de alrededor de 50% de las MMs, con una conversión final del 100%. Sin embargo, un mayor incremento en la concentración de ME (RG33) no produce una significativa reducción de MM, además se produce una importante caída de la conversión, la que no se recuperó más durante el tiempo de reacción. Como se vio anteriormente en el Cap. 3, esta caída se debe al incremento en el consumo de KPS por

el mecanismo de iniciación redox, lo que causa su agotamiento antes del final del tiempo de reacción. Según lo visto en el Cap. 3 en RG5 se redujo la cantidad de KPS en un 50% con respecto a RG6 y se adicionó el 50% de ME con respecto a RG33. Así se obtuvieron valores de MMs similares a los obtenidos en RG6, debido a que la concentración de radicales y la velocidad de terminación decrecen, lo cual es compensado por la reducción de las MMs originada por el ME.

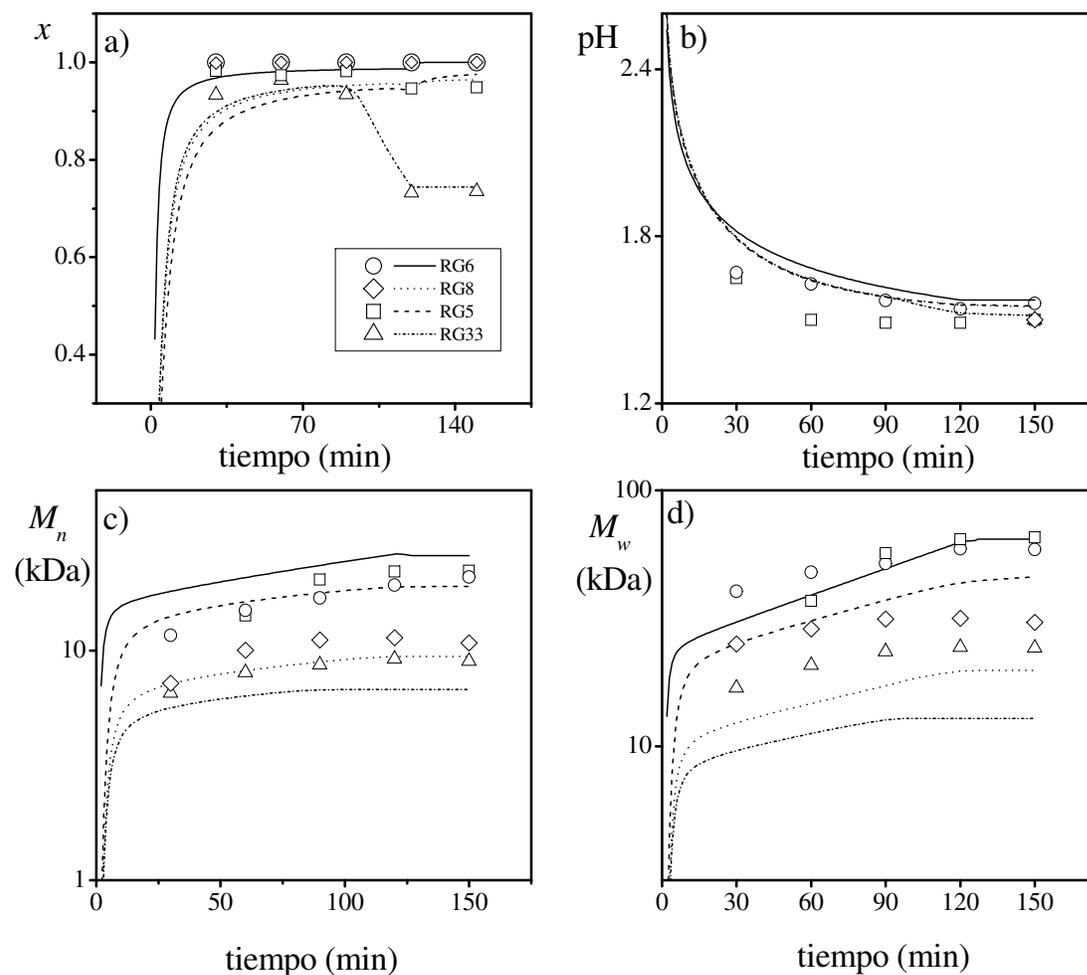
El modelo matemático predice de manera razonable la evolución de las variables principales (Fig. 5.1). La iniciación redox no solamente promueve una mayor producción de radicales primarios, sino también incrementa el consumo de KPS con la posible consecuencia de la caída de la conversión (RG33, Fig. 5.1a). En la Fig. 5.2 se comparan las predicciones del modelo de [KPS] en la reacción RG6 frente a las reacciones con ME (RG5, RG8 y RG33). Nótese que el KPS está siempre presente durante la RG6, pero se consume antes del final del tiempo de reacción en la reacciones con ME. Esto produce una importante caída en la velocidad de polimerización observada en RG33 (Fig. 5.1a).

Como el AA es continuamente alimentado durante la polimerización, el tiempo en el cual el KPS es totalmente consumido determina la conversión final del AA. De acuerdo con la simulación, en RG33 el KPS se agota en el minuto 80 (66.7% del tiempo de alimentación utilizado) alcanzándose una conversión final del 73.5%. En cambio, en RG5 y RG8, hubo KPS disponible durante todo el tiempo de alimentación del AA; por lo tanto no se observó una apreciable inhibición.

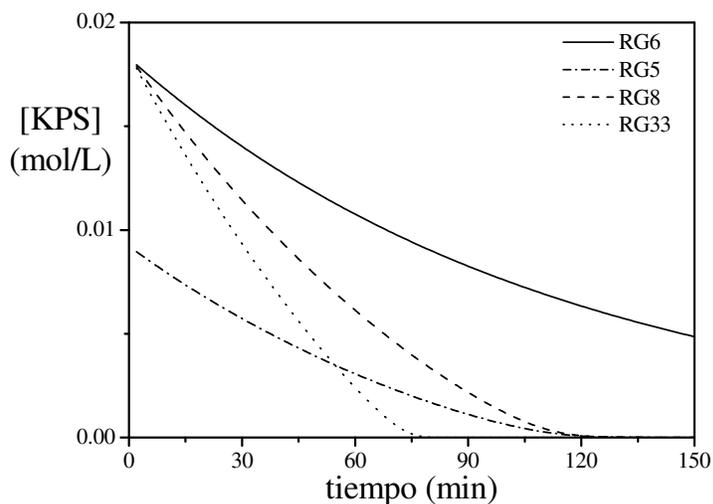
Según el modelo, las constantes de propagación del CTA y del ME con respecto a los radicales secundarios, son iguales. Esta predicción se complementa con los resultados obtenidos en 2.2.3.2, donde se confirmó la presencia y posterior propagación de  $R_{CTA}^{\bullet}$ .

Los grados de ramificación total ( $BD$ ) determinados por los  $^{13}\text{C}$  NMR y los valores predichos por el modelo  $BD_s$  y  $BD_t$ , para todos los experimentos, se resumen en la Tabla 5.2. De acuerdo a las predicciones del modelo, el principal mecanismo por el cual se producen las ramificaciones es el “backbiting” (la relación de cadenas cortas a cadenas largas resulta 100-200 veces mayor), en concordancia con lo previamente reportado por Minari *et al.* (2011) y Wittenberg *et al.* (2015). Como se puede observar, la incorporación de ME causa un incremento en el  $BD$ . El principal mecanismo por el cual se incrementa el  $BD_s$  (Ec. 5-31) en presencia de ME es la alta generación de radicales como consecuencia

del mecanismo de iniciación redox entre el ME y KPS (**Ec. 5-8**). La Fig. 5.2 muestra claramente el rápido consumo del KPS cuando el ME está presente, respecto a la reacción sin CTA (RG6).



**Figura 5.1.** Comparación de los resultados experimentales y de las simulaciones de la polimerización “semibatch” de AA en presencia de ME. Evoluciones de: a)  $x$ , b) pH, c)  $M_n$ , d)  $M_w$ .

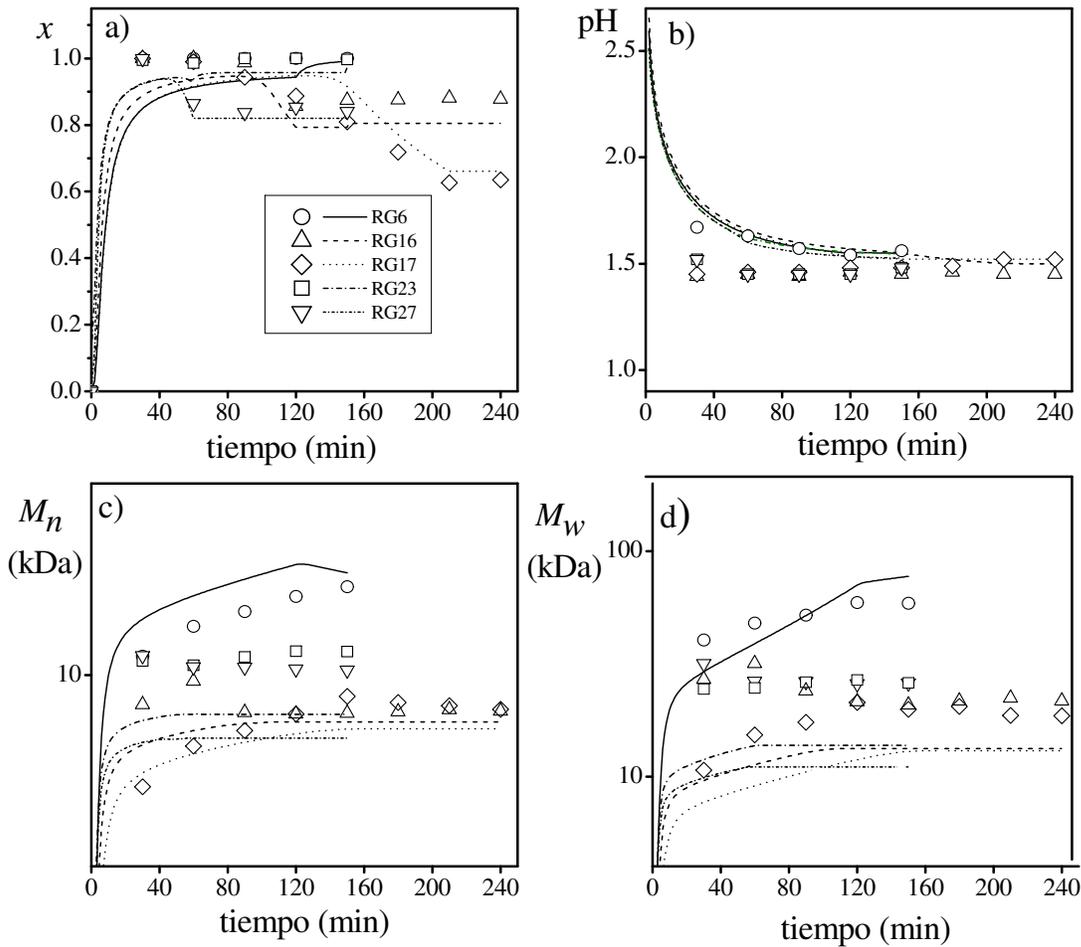


**Figura 5.2.** Predicción de la evolución de [KPS] en las reacciones RG6 (sin CTA) y RG5, RG8 y RG33 (con ME).

El modelo propuesto predice aceptablemente la evolución del pH en RG6 (Fig. 5.1b), sugiriendo que una fracción del KPS efectivamente genera ácido sulfúrico de acuerdo a las Ecs. (3-25) y (3-26). Además, se observa que los valores finales de pH de las reacciones con ME son bastante cercanos al valor de la reacción RG6, debido a que la contribución de  $H^+$  provenientes del ME es muy pequeña.

#### 5.4.1.2 Polimerización “semibatch” en presencia de MA

Como se determinó en 3.2.1.2 y también se observa en la Fig. 5.3c y d, la incorporación de MA produce una reducción de las MMs con respecto a la reacción control RG6. Además, la conversión y la MM alcanzada no solamente dependen de la concentración de CTA, sino también de los tiempos de alimentación del AA (comparar RG16, RG17 y RG23 en la Fig. 5.3).

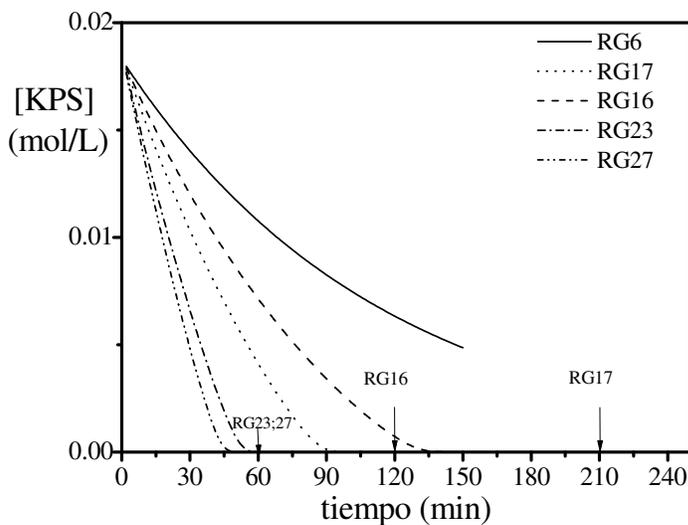


**Figura 5.3.** Comparación de los resultados experimentales y de las simulaciones de la polimerización “semibatch” de AA en presencia de MA. Evoluciones de: a)  $x$ , b) pH, c)  $M_n$ , d)  $M_w$ .

Cuando se reducen los tiempos de alimentación de AA, la concentración de AA en el reactor se incrementa, por lo cual el proceso de polimerización ocurre a mayor velocidad y la inhibición es menos importante y apreciable (RG23). El efecto contrario ocurre al aumentar el tiempo de alimentación (RG16 y más marcado el efecto en RG17). Todas estas observaciones experimentales fueron pronosticadas por el modelo propuesto (Fig. 5.3a).

La Fig. 5.4 muestra las predicciones del modelo con respecto a la evolución de [KPS] en las diferentes reacciones con MA, frente a RG6. En cada polimerización se indica el correspondiente tiempo de alimentación por medio de una flecha en la abscisa. En los

experimentos con MA, el KPS se agota cuando se comienza a observar la inhibición (Fig. 5.3a) debido a la reacción de iniciación entre el MA y el KPS (Ec. 5-8).



**Figura 5.4.** Predicción del modelo de la evolución de la concentración de KPS en las reacciones RG6 (sin CTA) y las reacciones RG16, RG17, RG23 y RG27 (con MA). Las flechas de cada experimento indican el tiempo final de alimentación.

En los experimentos con MA (Tabla 5.2), el  $BD$  decrece con el aumento de la velocidad alimentación o la disminución del tiempo de alimentación del AA (comparar RG17 con RG16 y RG23) debido a la menor probabilidad de que ocurran las reacciones de transferencia al polímero y de “backbiting” con respecto a la reacción de propagación, mientras se mantenga constante el flujo de radicales. En conclusión, cuando la velocidad de alimentación se incrementa, la propagación es la reacción dominante, sin prácticamente cambios en las reacciones de terminación y de transferencias.

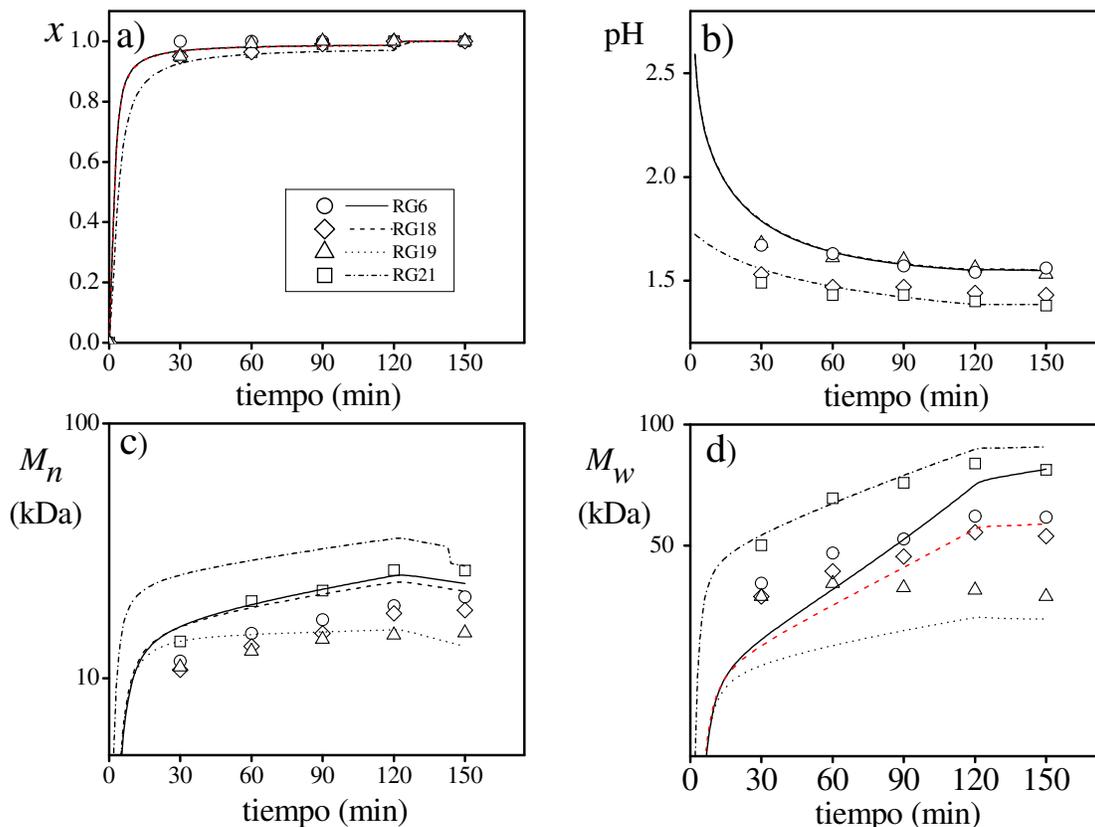
Como se observó en el Cap. 3 sobre las reacciones equimolares con respecto al CTA, [RG33 (con ME) y RG16 (con MA)], con la reacción RG16 se obtuvo menor inhibición y MMs menores. Estas observaciones fueron pronosticadas por el modelo cuando se ajustaron los valores de los parámetros  $k_r$  y  $k_{p,CTA}$ . El  $k_r$  del MA es menor que el del ME, contribuyendo a que la inhibición por agotamiento del KPS en las reacciones que utilizan MA ocurra después de un mayor tiempo de reacción. El  $k_{p,CTA}$  del MA es

ligeramente inferior al del ME, lo que puede influenciar en las menores MMs obtenidas con MA, a pesar de que la  $C_{f,CTA}$  del ME es ligeramente superior a la del MA, según las condiciones experimentales utilizadas en esta Tesis.

Finalmente, en los experimentos que utilizaron MA, los pH resultantes fueron inferiores a los obtenidos en RG6 y en las reacciones con ME. Esto se debe a que el MA es un ácido ligeramente más fuerte que el AA y el PAA (ver la parte final de la Tabla 5.1 y Figs. 5.1b y 5.3b). Estos resultados fueron adecuadamente pronosticados por el modelo, el cual toma en cuenta el balance total de los hidrogeniones provenientes de las diferentes especies implicadas en la polimerización.

#### 5.4.1.3 Polimerización “semibatch” en presencia de IPA

En las Fig. 5.5 se presentan la evolución de  $x$ , pH,  $M_n$  y  $M_w$  de los datos experimentales y resultados de simulación de la RG6 y las reacciones con IPA (RG18, RG19 y RG21). Como se describió en 3.2.1.3, la incorporación del IPA contribuye a la reducción de las MMs de manera mucho menos significativa que el MA y el ME. Sin embargo, aun utilizándose en alta concentración (como en las reacciones RG19 y RG21) tiene poco efecto sobre la evolución de la conversión (en todas las reacciones se alcanza el 100%). Estos resultados sugieren que la única fuente de consumo del CTA durante el tiempo de reacción es la transferencia al CTA, por lo que el IPA prácticamente no reacciona con el KPS, como sí lo hacen el MA y el ME. Es importante notar que la forma en que se agrega el IPA al medio de reacción también afecta a las MMs obtenidas. En RG19 se dosifica el IPA a lo largo de la reacción, obteniendo MMs finales menores que en RG6. Sin embargo, al adicionarlo todo al inicio (RG21), las MMs resultantes son mayores que en RG6. Como la cantidad adicionada de IPA al reactor en RG21 es proporcionalmente alta con respecto al agua, el mecanismo de la descomposición térmica del KPS (que también se incorporó totalmente en la carga inicial) se ve afectado. El modelo predice adecuadamente este incremento de las MMs de RG21 ajustando solamente el valor de  $f$ , el cual está muy relacionado con el tipo de solvente utilizado.



**Figura 5.5.** Comparación de los resultados experimentales y de las simulaciones de la polimerización “semibatch” de AA en presencia de IPA. Evoluciones de: a)  $x$ , b) pH, c)  $M_n$ , d)  $M_w$ .

Como el IPA es un ácido muy débil, no se observa una disminución significativa de este juego de reacciones frente a RG6. Sin embargo, en las reacciones en que se agrega una cantidad apreciable de IPA (RG19 y RG21) se verifican pH menores. El modelo predice aceptablemente la evolución del pH de las distintas reacciones.

Finalmente, como el IPA carece de un grupo muy reactivo como el tiol del ME y MA, entonces no interfiere en la generación de radicales. Por lo cual el modelo no predice un efecto significativo del IPA sobre el  $BD$  para RG18 y RG19 (comparar los valores experimentales y teóricos del  $BD$  en la Tabla 5.2). En RG21, como se planteó en 3.2.1.3, todo el IPA es agregado al inicio de la reacción. Esta operación contribuye a una moderada disminución del  $BD$  debido a que los enlaces puente de hidrógeno que se forman con los

grupos carbonilo a lo largo de la cadena propagante produce un efecto de apantallamiento. Por ello, se dificulta el “backbiting” y la transferencia al polímero.

**Tabla 5.2.** Comparación entre los valores experimentales y simulados de los grados de ramificación de las reacciones con CTAs.

Reacciones	Mediciones por $^{13}\text{C}$ NMR	Resultados de las simulaciones		
	$BD$ (%)	$BD$ (%)	$BD_s$ (%)	$BD_l$ (%)
RG6	2.66	1.97	1.96	0.01
RG5	3.12	2.43	2.45	0.02
RG8	3.15	2.05	2.03	0.02
RG33	4.17	2.63	2.61	0.02
RG16	1.50	2.36	2.34	0.02
RG17	2.94	2.79	2.77	0.02
RG23	0.98	1.93	1.91	0.02
RG27	1.41	2.00	1.99	0.01
RG18	3.77	2.00	1.99	0.01
RG19	5.19	1.99	1.98	0.01
RG21	0.80	0.90	0.89	0.01

#### 5.4.2 Polimerización de AA utilizando Iniciadores Redox (KPS/NaMBS y KPS/NaHP)

Los parámetros del modelo utilizando las cuplas redox a 45 °C se muestran en la Tabla 5.3. Cuatro de los trece parámetros cinéticos principales utilizados corresponden a valores reportados en la literatura. Los restantes valores fueron ajustados en esta Tesis ( $k_{p,CTA}$ ;  $C_{f,CTA}$ ;  $k_r$ ;  $k_{tert}$ ;  $k_{f,p}$  y  $k_{bb}$ ). De igual manera que en 5.4.1, los valores de los parámetros fueron optimizados utilizando GA de Matlab.

**Tabla 5.3.** Parámetros del modelo a 45 °C, utilizando cuplas redox

Parámetro	CTA	Valor	Referencia
$f(-)$		0.50	Minari <i>et al.</i> (2011)
$k_d$ (min <sup>-1</sup> )		$5.70 \times 10^{-5}$	Brandrup <i>et al.</i> (1999)
$k_{p,sec}$ (L . mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )		$1.91 \times 10^7$	Lacík <i>et al.</i> (2003)
$k_{tc}$ (L . mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )		$2.95 \times 10^{11}$	Barth <i>et al.</i> (2012)
$k_{p,CTA}$ (L . mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	NaMBS	$1.91 \times 10^7$	esta Tesis
	NaHP	$1.91 \times 10^7$	esta Tesis
$C_{f,CTA}$ (-)	NaMBS	$3.90 \times 10^{-2}$	esta Tesis
	NaHP	$1.14 \times 10^{-2}$	esta Tesis
$k_r$ (L . mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	NaMBS	1.22	esta Tesis
	NaHP	4.24	esta Tesis
$k_{bb}$ (min <sup>-1</sup> )		$k_{bb_0} \times e^{-54.36z}$	esta Tesis
$k_{f,p}$ (L . mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )		$0.074 \times k_{bb}$	esta Tesis
$k_{p,terr}$ (L . mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )		$0.007 \times k_{p,sec}$	esta Tesis
Constantes de disociación de H <sup>+</sup>			
$k_{AA}$ (mol . L <sup>-1</sup> )	AA	$5.62 \times 10^{-5}$	Harris (2007)
$k_{PAA}$ (mol . L <sup>-1</sup> )	PAA	$1.90 \times 10^{-5}$	Harris (2007)
$k_{NaMBS}$ (mol . L <sup>-1</sup> ) *	NaMBS	$6.20 \times 10^{-8}$	Harris (2007)
$k_{NaHP}$ (mol . L <sup>-1</sup> )	NaHP	0	Harris (2007)

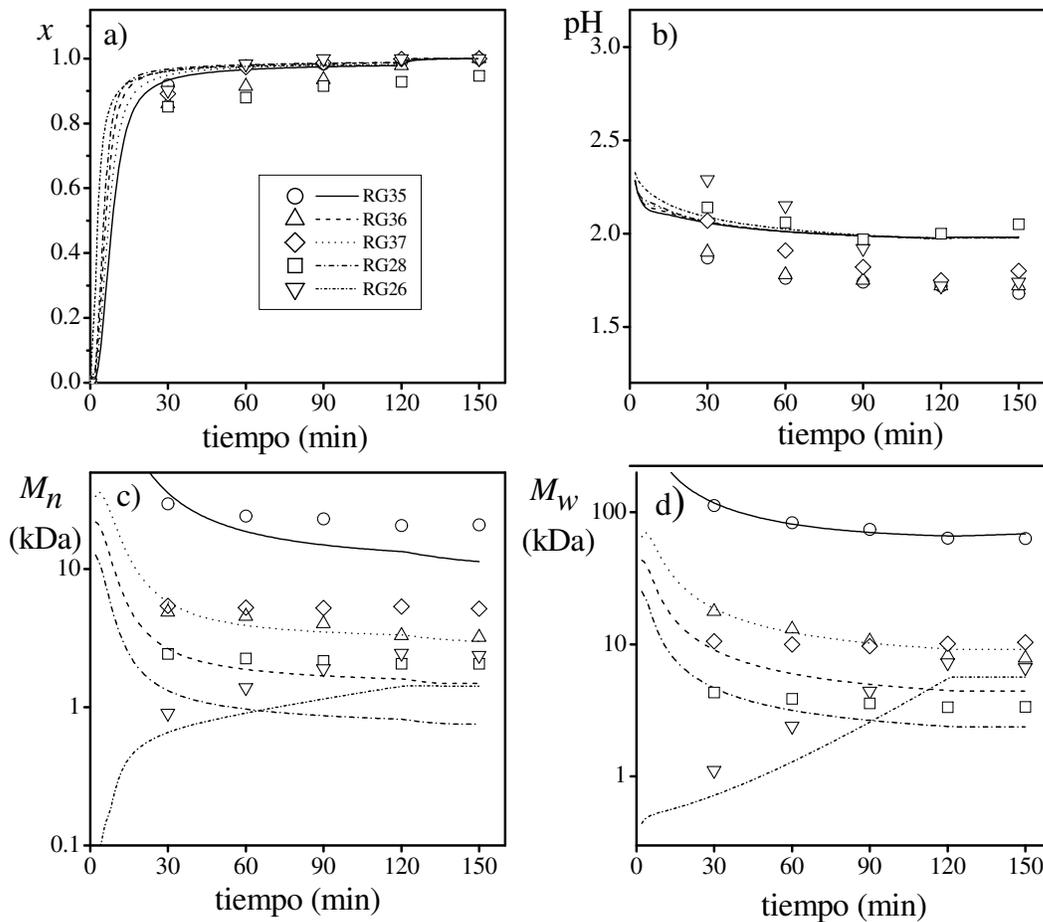
\* Este valor corresponde al anión bisulfito, que se considera la especie activa resultante de la reacción del NaMBS con el agua [Ec. (4-13)].

Según Wittenberg *et al.* (2015), el valor de  $k_{bb}$  correspondiente a la temperatura de polimerización de 45 °C es de  $3.36 \times 10^{-4}$  min<sup>-1</sup>. Sin embargo, las evidencias experimentales y de modelado matemático de esta Tesis demostraron que tanto el  $k_{bb}$  y  $k_{f,p}$  disminuyen con el incremento de sales utilizadas en la receta de reacción (principalmente debido al efecto de la atmósfera iónica sobre el “backbiting” y la transferencia al polímero). Por lo anterior se obtuvo una expresión que relaciona el valor para  $k_{bb}$  de Wittenberg *et al.* (2015), que denominamos  $k_{bb_0}$ , con la relación de moles de sales con los moles de AA de la receta (z).

De igual manera, se obtuvo una expresión que relaciona el valor de  $k_{f,p}$  con  $k_{bb}$  para cada reacción (Tabla 5.3).

### 5.4.2.1 Polimerización “semibatch” utilizando la cupla KPS/NaMBS

Las Fig. 5.6 presentan la evolución de  $x$ , pH,  $M_n$  y  $M_w$  de los datos experimentales y resultados de simulación de las reacciones que utilizan NaMBS (RG35, RG36, RG37, RG28 y RG26). En general, la utilización de la cupla redox con NaMBS logra una mayor reducción de las MMs (comparar estas reacciones con las descritas en 5.4.1).



**Figura 5.6.** Comparación de los resultados experimentales y de las simulaciones de la polimerización “semibatch” de AA utilizando la cupla redox KPS/NaMBS. Evoluciones de: a)  $x$ , b) pH, c)  $M_n$ , d)  $M_w$ .

Con el modelo se confirmó que en las reacciones iniciadas por cuplas redox, el efecto de iniciación por descomposición térmica del iniciador a 45 °C es despreciable sobre las propiedades de los PAA obtenidos, debido a que en dichas condiciones el valor de  $k_d$  es mucho menor que el de  $k_r$ .

Nótese que un incremento en la cantidad de NaMBS en la receta se traduce en una disminución de las MMs obtenidas. Sin embargo, esta tendencia a la disminución es cada vez menos notoria a altas concentraciones del NaMBS como se había descrito previamente en 3.2.1.1. El valor de  $C_{f,NaMBS}$  obtenido es aproximadamente 7 veces inferior a la  $C_{f,ME}$ , pero debido a la alta concentración de NaMBS utilizada en la mayoría de las reacciones, se obtienen MMs más bajas. El modelo confirma que la transferencia de cadena es el mecanismo que contribuye principalmente a la obtención de MMs bajas, en las condiciones experimentales utilizadas en el sistema con NaMBS.

Aunque el valor de  $k_r$  de la cupla KPS/NaMBS es aproximadamente dos órdenes de magnitud inferior a los valores de  $k_r$  obtenido para los tioles a 70 °C, sigue siendo un valor bastante elevado, máxime cuando se considera que la temperatura utilizada en este caso es de solamente 45 °C. De lo anterior se desprende que a lo largo de las reacciones se producen cantidades importantes de radicales iniciales, los cuales también impactan de manera importante sobre las MMs finales y las conversiones alcanzadas (Fig. 5.6).

El valor de  $k_{p,NaMBS}$  resultó del mismo orden de magnitud de los  $k_{p,CTA}$  de los tioles utilizados debido a que el radical formado por la transferencia ( $R_{CTA}^{\bullet}$ ) también es capaz de propagar, como en los casos estudiados anteriormente. Los parámetros de propagación resultaron iguales:  $k_{p,NaMBS} = k_{p,sec}$ .

La política de alimentar el KPS al reactor junto con el AA (RG26) o alimentando los tres reactivos (RG28, RG35, RG36, RG37), asegura que durante el tiempo de alimentación siempre se estén generando radicales iniciales lo que evita su agotamiento y por lo tanto, la caída de la conversión fraccional y la velocidad de reacción durante la polimerización. La conversión final alcanzada fue del 100% en casi todos los experimentos. En este caso, también el modelo matemático predice de manera adecuada la evolución de las variables consideradas, aun cuando las metodologías de alimentación de los reactivos o sus concentraciones sean diferentes (Fig. 5.6).

En la Tabla 5.4 se muestran los  $BD$  determinados por los  $^{13}\text{C}$  NMR y los valores predichos por el modelo ( $BD_s$  y  $BD_t$ ) para las reacciones con iniciación redox. Se observa que los  $BD$  experimentales tienden a disminuir al incrementarse la cantidad del agente reductor en la formulación (NaMBS o NaHP, según sea el caso). Esta disminución no se observaba en las predicciones del modelo. Los valores simulados eran hasta 100 veces superiores a los valores experimentales. Esto se debe a que en las Ecs. (5-31) y (5-32) no se consideran los efectos que causa una mayor fuerza iónica en el medio de reacción debido a una alta concentración de sales. Los iones provenientes de las sales en el medio de reacción dificultan el plegamiento de los macroradicales, necesario para que ocurra la reacción de “backbiting”. Además, la mayor fuerza iónica también dificulta la ocurrencia de la transferencia intermolecular al polímero. Como consecuencia de lo anterior, se utilizaron adicionalmente las ecuaciones propuestas en la Tabla 5.3 para obtener los valores de  $k_{bb}$  y  $k_{f,p}$  que al ser incorporadas al modelo explican razonablemente los valores de  $BD$  obtenidos.

El modelo propuesto predice aceptablemente la evolución del pH en las diferentes reacciones (Fig. 5.6b). En general, los valores de pH son mayores a los obtenidos en las reacciones con CTAs a 70 °C. Esto era de esperar, debido a que la temperatura a la que se llevan a cabo estas reacciones es muy inferior a la de las reacciones con CTAs. Esta condición no favorece la generación de ácido sulfúrico [Ecs. (3-25) y (3-26)]. Además, la contribución de  $\text{H}^+$  provenientes del NaMBS es muy pequeña (ver Tabla 5.3).

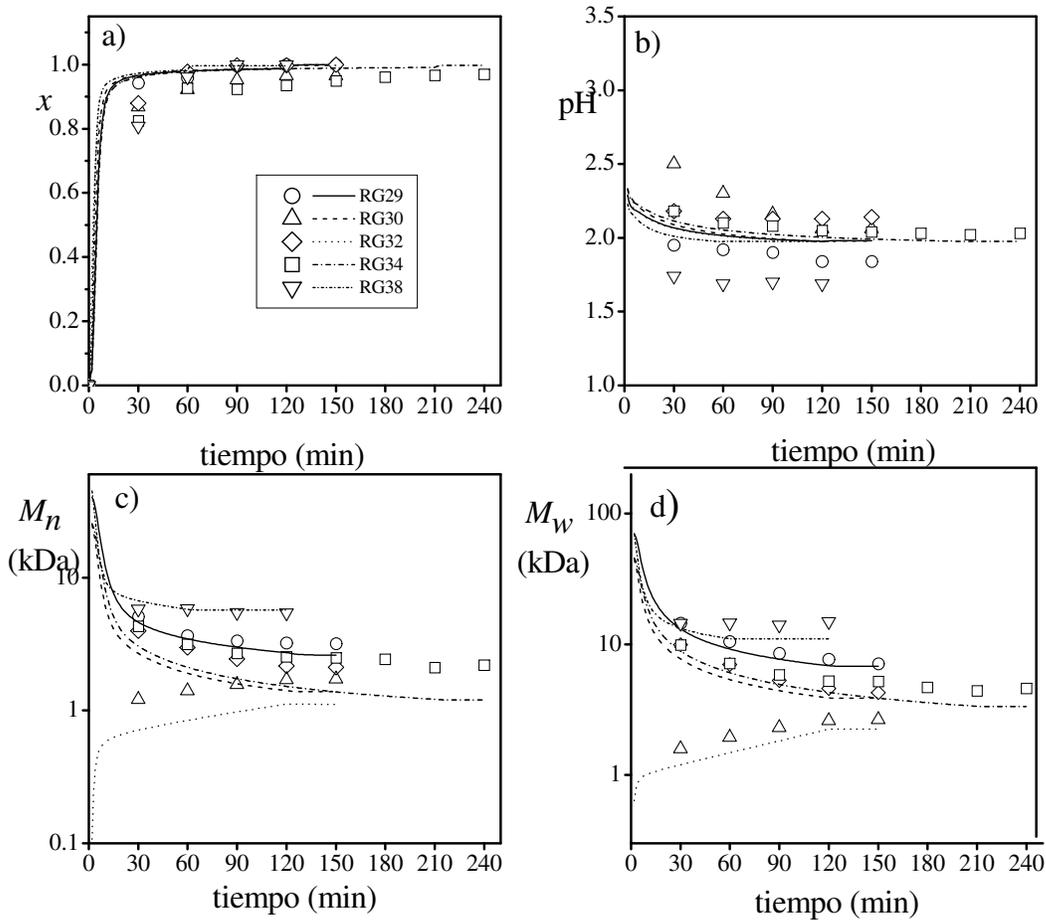
#### 5.4.2.2 Polimerización “semibatch” utilizando la cupla KPS/NaHP

Con la utilización de NaHP en lugar de NaMBS en la cupla redox, también se lograron obtener reducciones importantes en las MMs de los productos, como se demostró en 4.2.1.2. En la Fig. 5.7 se muestran las evoluciones experimentales y simuladas de  $x$ , pH,  $M_n$  y  $M_w$  de las reacciones: RG29, RG30, RG32, RG34 y RG38. Salvo en la RG30 (donde el NaHPS se agrega en su totalidad al inicio de la reacción), en las demás reacciones cada uno de los tres reactivos se alimentaron reactor.

Todas estas evoluciones experimentales fueron pronosticadas adecuadamente por el modelo propuesto, inclusive cuando se realizaron variaciones en los tiempos de alimentación de los reactivos y en las diferentes concentraciones de NaHP.

Al igual que en las reacciones en las que se utilizó NaMBS, la política de alimentar el KPS contribuyó a lograr conversiones del 100%, o muy elevadas, en todos los casos.

El incremento del NaHP en la formulación tiene como efecto una disminución en las MMs, pero como en el caso del NaMBS, esta tendencia a la disminución es menos efectiva a medida que se incrementa la concentración del NaHP.



**Figura 5.7.** Comparación de los resultados experimentales y de las simulaciones de la polimerización “semibatch” de AA utilizando la cupla redox KPS/NaHPS. Evoluciones de: a)  $x$ , b) pH, c)  $M_n$ , d)  $M_w$ .

Los valores de  $k_{p,CTA}$  y de  $C_{f,CTA}$  son del mismo orden de magnitud que los obtenidos para el NaMBS, aunque el valor de  $C_{f,NaMBS}$  es ligeramente inferior. Sin embargo,

el  $k_r$  del NaHP es un poco más del triple del obtenido para el NaMBS. Por lo que podemos inferir que la relación de estos tres parámetros durante la polimerización, puede explicar las propiedades similares de los PAA obtenidos en recetas equivalentes con ambos agentes reductores, tanto experimentalmente, como por medio de las simulaciones realizadas.

Al igual que en las reacciones con NaMBS, el incremento de NaHP en las recetas de polimerización provoca una disminución de los valores experimentales de los *BD*.

En la Tabla 5.4 se muestran los valores experimentales de los *BD* y simulados ( $BD_s$  y  $BD_l$ ) para los PAA obtenidos mediante las polimerizaciones con iniciación por medio de cuplas redox.

**Tabla 5.4.** Comparación entre los valores experimentales y simulados de los grados de ramificación de las reacciones con iniciación redox.

Reacciones	Mediciones por $^{13}\text{C}$ NMR	Resultados de las simulaciones		
	<i>BD</i> (%)	<i>BD</i> (%)	$BD_s$ (%)	$BD_l$ (%)
RG35	0.65	0.43	0.37	0.06
RG36	0.03	0.21	0.18	0.03
RG37	0.02	0.04	0.39	0.01
RG28	0.00	$1.9 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-4}$
RG26	0.00	$1.7 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4}$
RG29	0.23	0.05	0.04	0.01
RG30	0.00	$2.1 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-4}$
RG32	0.00	$2.0 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4}$
RG34	0.00	$2.6 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-4}$
RG38	0.01	$1.5 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4}$

El NaHP es una sal formada a partir de la reacción entre una base muy fuerte (NaOH) y un ácido fuerte (ácido hipofosforoso con  $\text{p}K_a = 1.2$ ). En consecuencia, el NaHP en solución no hidroliza, por lo que no tiene un efecto sensible en el pH del medio, a diferencia del NaMBS. Debido a esto, los PAA obtenidos utilizando NaHP, tienen pH ligeramente superiores a los de todas las reacciones estudiadas anteriormente. Para este juego de reacciones, el modelo predice aceptablemente la evolución del pH (Fig. 5.7b).

## 5.5 Conclusiones

Como resultado del desarrollo de este capítulo se concluyó que el modelo matemático propuesto para la polimerización “semibatch” en solución del ácido acrílico con: i) iniciadores disociativos y agentes de transferencia de cadena; y ii) iniciación con cuplas redox, es adecuado para predecir la evolución de las principales variables de la polimerización (considerando el esquema cinético y las hipótesis planteadas en esta Tesis). Esto se logró utilizando un conjunto de parámetros específicos para cada caso.

El modelo predice adecuadamente las siguientes variables de salida:  $x$ ,  $M_n$ ,  $M_w$ , pH y  $BD$ . Además, los resultados de los análisis de  $^1\text{H}$  NMR y  $^{13}\text{C}$  NMR confirmaron las hipótesis adoptadas para el mecanismo general de reacción propuesto en esta Tesis.

De acuerdo al modelo desarrollado, la mayor proporción de las ramificaciones son cortas y se originan por las reacciones de “backbiting”, produciéndose una proporción menor de ramificaciones largas por transferencia al polímero. En este aspecto, el modelo pudo predecir aceptablemente los  $BD$  de las reacciones en las que se utilizaron CTAs a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Sin embargo, para el juego de reacciones en que se utilizó NaMBS o NaHP, los valores de  $BD$  simulados en un principio fueron superiores a los valores experimentales en casi todos los casos. Esto puede deberse al incremento de la fuerza iónica en el medio de reacción por el efecto de estas sales que impide el plegamiento de los macroradicales, el cual es necesario para que ocurra el “backbiting”. También el incremento de la fuerza iónica en el medio de reacción dificulta la transferencia intermolecular al polímero. Debido a lo anterior, se llevó a cabo un estudio de la evolución de los valores experimentales de  $BD$  obtenidos, respecto a la concentración de las sales en cada caso. De esta manera, se pudieron obtener dos expresiones adicionales que, junto con el modelo, interpretan de manera adecuada las evoluciones de los  $BD$  en los diferentes experimentos.

La política de adición del monómero (buscando alcanzar la condición de inanición), del CTA y del KPS (en los sistemas redox), además de manipular los tiempos de alimentación y reacción, contribuyen a controlar las masas molares, los grados de ramificación y la conversión de manera eficaz.

## **CAPÍTULO 6**

# **SÍNTESIS DE CO/TERPOLÍMEROS ACRÍLICOS EN EMULSIÓN CON ALTO CONTENIDO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS**

## **6.1 Introducción**

Las crecientes exigencias en la legislación ambiental inducen a que los sistemas poliméricos basados en solventes orgánicos vayan perdiendo terreno. Estos sistemas están siendo reemplazados por otros en solución acuosa o en medio disperso (basados en agua), producidos mediante polimerizaciones en emulsión, microemulsión, miniemulsión o dispersión.

La polimerización en emulsión es un proceso que ha sido ampliamente utilizado para la fabricación de una gran variedad de látex y de polímeros en masa para numerosas aplicaciones. Fue utilizada por primera vez durante la segunda guerra mundial en la producción de caucho sintético a partir de butadieno y estireno (Yamak, 2013).

La polimerización en emulsión es actualmente uno de los procesos más utilizados en la síntesis polimérica. Algunos ejemplos de su aplicación son: diversos cauchos sintéticos, adhesivos, masillas y selladores, pinturas comerciales, recubrimientos industriales, tintas de impresión y barnices de sobreimpresión, termoplásticos, reactivos para inmunoensayo basados en partículas de látex, y partículas poliméricas monodispersas para estándares de calibración de instrumentos analíticos (Chern, 2008). La tendencia industrial actual indica claramente que la polimerización en emulsión sigue siendo una importante tecnología.

## **6.2 Antecedentes en la síntesis de polímeros acrílicos en emulsión con alto contenido de ácidos carboxílicos**

Los monómeros carboxílicos se utilizan a menudo como monómeros funcionales en las recetas de polimerización en medio disperso para producir látex carboxilados o polímeros carboxilados. Los monómeros carboxílicos como el ácido acrílico (AA), el ácido metacrílico (MAA) y el ácido itacónico (IA) son muy solubles en agua y no se pueden emplear en procesos de polimerización en emulsión en medio acuoso, a menos que se los

utilice junto con un monómero (o mezcla de monómeros) de reducida solubilidad en agua. La cantidad de monómero carboxílico utilizado es usualmente baja en comparación con la cantidad total de monómero: hasta aproximadamente 10% en masa (Chern, 2008).

El propósito de incorporar grupos carboxílicos es muy variado: i) obtener productos con sitios para reacciones de post-polimerización, en particular reacciones de reticulación; ii) mejorar la estabilidad química y mecánica de las partículas de látex y su adhesión a sustratos polares; y iii) controlar la reología de los látex (Blackley, 1983). Muchas de las ventajas obtenidas con estos polímeros se deben a que, durante la polimerización, las moléculas de copolímeros carboxilados solubles en agua pueden tener alguna actividad superficial y actuar como especies de tensioactivos para las partículas de látex (con su parte rica en carboxilos ubicada preferentemente en la superficie de las partículas).

En polimerizaciones en emulsión, el uso de monómeros miscibles en agua, como los ácidos carboxílicos, es algo contradictorio en lo que respecta al mecanismo de polimerización, por tratarse de un proceso heterogéneo que conduce a la formación de polímeros insolubles en agua. Se han realizado numerosos estudios para investigar cómo los monómeros carboxílicos se incorporan en polímeros en emulsión y para comprender el papel que juegan dichos monómeros (Ceska, 1974; Egusa y Makuchi, 1982; Lu *et al.*, 2012; Tripathi y Sundberg, 2013; Tripathi *et al.*, 2014).

Además de los parámetros típicos que definen una polimerización en emulsión convencional, la naturaleza del monómero carboxílico soluble en agua hace que el curso del proceso y sus resultados sean muy sensibles al pH. No sólo se afecta la estabilidad coloidal, sino también la cinética y el equilibrio de fases. La afinidad del monómero polar con la fase acuosa o la fase de partículas depende del grado de disociación de los grupos carboxílicos (Shoaf y Poehlein, 1990). El número de partículas formadas durante la reacción está estrechamente relacionado con la cantidad y tipo de monómero carboxílico, el pH y la fuerza iónica (Sakota y Okaya, 1976a, b y c). Además, el proceso de crecimiento de partículas también se ve afectado por la presencia de monómeros carboxílicos.

Shoaf y Poehlein (1991a y b) desarrollaron un modelo que describe la cinética de crecimiento de las partículas en los sistemas de copolimerización en emulsión con ácidos carboxílicos; y confirmaron la influencia de los eventos que tienen lugar en la fase acuosa, en los mecanismos básicos que determinan su crecimiento.

Al copolimerizar mediante una política “semibatch” y en emulsión acrilato de n-butilo (BuA) con metacrilato de metilo (MMA), se ha reportado que al incrementarse la proporción de MMA en las recetas desde BuA/MMA = 90/10 hasta 50/50, la conversión fraccional va aumentando, mientras el contenido de gel disminuye; sin embargo las masas molares (MMs) no muestran una tendencia definida (Elizalde *et al.*, 2004). Estas tendencias son importantes cuando se formulan recetas que contienen ambos monómeros, junto con un monómero carboxílico en proporciones mayores al 10%, ya que las relaciones de composición pueden afectar positiva o negativamente a las características del producto.

Corea *et al.* (2004) realizaron un estudio sobre el hinchamiento de partículas poliméricas. Propusieron que el polímero en emulsión es un sistema de tres componentes (agua, la parte hidrofóbica y la parte hidrofílica de la cadena polimérica), al que posteriormente le determinaron sus propiedades molares parciales en el límite de dilución infinita. Para este estudio, sintetizaron un copolímero a base de BuA, MMA y AA y observaron que la expansibilidad de la parte polar de la partícula polimérica dependía de la cantidad de AA. Encontraron un aumento en el radio hidrodinámico del 80% para los látex con 20% en masa de AA, con respecto a los de 0% en masa de AA, debido a que un gran número de moléculas de agua se introducen dentro de la estructura formada.

Abdollahi (2007) utilizó dispersión de luz dinámica (DLS) y observaciones de microscopía electrónica de barrido en muestras secas (SEM “on dry state”) para investigar el efecto de varios monómeros carboxílicos (AA, MAA, IA) en la formación y crecimiento de partículas, al copolimerizarlos con estireno (St). Encontró que el número de partículas por unidad de volumen de fase acuosa ( $N_p$ ) aumenta con el incremento de la hidrofobicidad de los monómeros carboxílicos, con el siguiente orden: IA < AA < MAA. También observó que tanto  $N_p$  como la velocidad de polimerización  $R_p$  disminuyen con el incremento del contenido de monómero carboxílico en la formulación. Sin embargo, no se detectó diferencia significativa en la velocidad de polimerización por partícula ( $R_p/N_p$ ). Los estudios de SEM mostraron que  $N_p$  es casi constante por encima de 10% de conversión (etapa de crecimiento de partículas). Sin embargo, observaron que los diámetros medios de las partículas hinchadas de monómero ( $D_p$ ) de los látex de poliestireno carboxilado variaron con el tipo de monómero ácido utilizado, con valores de 661, 325 y 199 nm para IA, AA y MAA, respectivamente.

Oliviera *et al.* (2006) sintetizaron distintos terpolímeros en emulsión de MMA/BuA/monómero carboxílico [AA, MAA, IA y FA (ácido fumárico)], en relaciones másicas de 50/47/3 y hallaron que los monómeros carboxílicos se distribuyen de forma diferente entre el interior de las partículas, su superficie y la fase acuosa. El más hidrofílico de los monómeros, AA, se distribuye principalmente entre la fase acuosa y la superficie de las partículas. El MAA, con una menor solubilidad que el AA, se encontró en mayor concentración en el interior de las partículas. En el caso del IA, una pequeña fracción de este ácido fue encontrado dentro de las partículas y la parte restante estaba igualmente distribuida entre la superficie de las partículas y la fase acuosa. El FA se encontró en mayor concentración en la fase acuosa, como monómero libre, debido a su baja reactividad (por su estructura química) y su alta solubilidad en agua. Además, se encontraron fracciones muy pequeñas de homopolímeros de los monómeros carboxílicos en la fase acuosa, principalmente de FA y AA.

Se ha demostrado que el fenómeno de hinchamiento de las partículas está directamente relacionado con la proporción del monómero ácido y se rige por dos fenómenos diferentes: i) a bajas concentraciones, el hinchamiento de la partícula se debe a la repulsión de cargas entre los grupos carboxilos de las cadenas del polímero; y ii) a concentraciones relativamente altas, el hinchamiento obedece principalmente a la hidratación de los grupos carboxilos que conlleva la penetración de agua adentro de la partícula (Santillán Pérez, 2009).

Los látex de copolímeros y terpolímeros que contienen grupos carboxilos provenientes de monómeros ácidos como el AA y MAA pueden producirse por procesos de polimerización “batch”, “semibatch” o continua (Chern, 2008). Recientemente, Tjiam (2012) logró copolimerizar en emulsión MAA con St en una relación másica de 66/34, utilizando una política semibatch. Obtuvo una amplia gama de MMs ( $10^4$  a  $10^6$  g.mol<sup>-1</sup>) utilizando n-dodecil mercaptano (n-DDM) o ter-dodecil mercaptano (TDM) como CTAs (de 0 a 3% en relación molar con respecto a los monómeros) y utilizando como iniciadores KPS o persulfato de sodio (NaPS). Se concluyó que tanto el TDM como el KPS proporcionan un mejor control de las masas molares del copolímero obtenido. También comprobó que el copolímero con MM de  $2.6 \times 10^4$  g.mol<sup>-1</sup> presenta buena actividad como agente dispersante de los gránulos del herbicida atrazina (al 92%), el cual es ampliamente

utilizado para el control de malezas de hoja ancha que invaden los cultivos de maíz, sorgo y caña de azúcar.

### 6.3. Caracterización de los Látex Sintetizados

Para caracterizar los látex de P(MAA-BuA-MMA) se emplearon distintas técnicas analíticas que permitieron seguir la evolución de la conversión, la MMD y los  $D_p$  durante la polimerización; y la composición final de los terpolímeros sintetizados y su distribución entre las fases dispersa y continua de los látex.

Para la caracterización de los coloides poliméricos y el seguimiento de las reacciones se utilizaron las siguientes técnicas:

- Gravimetría, para determinar de sólidos y conversión de monómeros.
- Potenciometría, para medir el pH.
- Cromatografía de exclusión por tamaños, utilizando un detector de índice de refracción (SEC-DR) en fase orgánica (con tetrahidrofurano, THF), para estimar las MMs.
- Dispersión de Luz Dinámica (DLS), para determinar el diámetro medio de las partículas de los látex obtenidos y su evolución durante la polimerización.
- NMR de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para identificar y/o medir los grupos funcionales presentes y para determinar la composición del terpolímero de P(MAA-BuA-MMA).
- Extracción Soxhlet con THF para determinar el porcentaje de gel.
- Evaluaciones cualitativas y cuantitativas como agentes defloculantes y dispersantes a los productos que mostraron propiedades estables.

El equipamiento y las condiciones de trabajo de SEC-DR utilizadas para la caracterización de los polímeros obtenidos a partir de los látex producidos se describen a continuación:

- *Cromatógrafo*: Waters, modelo 1525.
- *Columnas*: Juego de 2 columnas Styragel de rango extendido (Waters, 7.8 mm × 300 mm) HR4E y HR5E.

- *Detector*: Refractómetro Diferencial, Waters 2414, Modelo 410.
- *Fase móvil*: THF grado HPLC marca Cicarelli.
- *Condiciones de Trabajo*:
  - i) Caudal: 1.0 mL/min
  - ii) Temperatura de detección: 30 °C
  - iii) Volumen de inyección: 50  $\mu$ L.

Para la calibración lineal se utilizaron 10 patrones estrechos de poliestireno marca SHODEX SM-105 con los siguientes valores de masa molar (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) en el máximo del pico ( $M_p$ ): 1200; 3070; 7210; 19600; 55100; 133000; 275000; 666000; 1320000; 3150000. Los patrones se pesaron y disolvieron en la fase móvil (FM). La concentración de cada uno de los patrones de poliestireno fue de aproximadamente  $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Las soluciones se filtraron con un filtro de  $0.22 \mu\text{m}$  previo a su inyección.

Las muestras secas se prepararon por pesada y se disolvieron en 4 mL de THF de manera de lograr una concentración aproximada de  $2 \text{ mg/mL}$ . Previo a su inyección, las muestras también fueron filtradas ( $0.22 \mu\text{m}$  de diámetro de poro).

En las muestras en que se separó la fase dispersa de la continua por centrifugación, la fase continua se caracterizó por SEC-DR acuoso, bajo las mismas condiciones que las utilizadas para los PAA descritas en **2.2.1**. Las MMs de las muestras obtenidas de la fase dispersa están dadas en base a las curvas de calibración de los estándares de poliestireno; y las obtenidas para la fase continua están reportadas en base a las curvas de calibración de los estándares de PAA.

En los experimentos de NMR se utilizó un espectrómetro NMR Bruker Avance 300 MHz. Las condiciones utilizadas en los experimentos  $^1\text{H}$  NMR se resumen en la Tabla 6.1.

Las muestras a caracterizar fueron previamente secadas en un horno a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta peso constante, para eliminar el agua y los restos de monómeros no polimerizados; o centrifugadas hasta separar la fase dispersa de la continua, según el caso. Las muestras acuosas (fase continua) fueron caracterizadas bajo las mismas condiciones utilizadas para los PAA en **2.2.3.1**. Las muestras secas utilizadas en los experimentos fueron previamente disueltas en dimetilsulfóxido deuterado ( $\text{D}_6\text{-DMSO}$ ).

**Tabla 6.1.** Condiciones utilizadas para los experimentos de  $^1\text{H}$  NMR

Parámetro	Condición
Temperatura	ambiente
Frecuencia	300.13 MHz
Secuencia de pulsos	zg30
Ángulo del pulso	30°
Número de scans	16
Tiempo de adquisición	5.2953 s
Tiempo de relajación	1.0 s

## 6.4 Reacciones de Polimerización

En esta sección se describen los experimentos de polimerización en emulsión llevados a cabo bajo las políticas “batch” o “semibatch”. Para cada política de polimerización utilizada, se describen las principales variables implicadas y el manejo de las mismas, con el objetivo de lograr sintetizar terpolímeros acrílicos en emulsión, que sean estables y con altos contenidos de monómeros carboxílicos. Los látex estables y con mayor proporción de grupos carboxílicos se evaluaron luego como agentes defloculantes y dispersantes.

### 6.4.1 Experimentos de Polimerización “Batch”

Las reacciones “batch” se realizaron en un polimerizador de botellas, el cual consiste fundamentalmente en un tanque con agua termoregulada, que posee un dispositivo circular giratorio con control de las revoluciones (que proveen la agitación), en el que se pueden colocar y asegurar botellas selladas conteniendo los reactivos (Fig. 6.1). Se utilizaron botellas con una capacidad para sintetizar alrededor de 45 gramos de látex en cada una.

En los experimentos se utilizó agua destilada y desionizada, AA, MAA, BuA, MMA y TDM, todos de grado técnico y facilitados por la empresa Noren Plast S.A., Virrey del Pino, Provincia de Buenos Aires. Como iniciador se utilizó KPS marca Anedra, bicarbonato de sodio (buffer) y laurilsulfato de sodio (SLS) marca Cicarelli (emulsificante); los tres reactivos con una pureza mínima del 99%.



**Figura 6.1.** Vista exterior e interior del polimerizador de botellas utilizado en las reacciones “batch” para producir látex de P(MAA-BuA-MMA).

Los experimentos se identifican con las letras “RE” y un número indicativo de su orden correlativo de realización. En las recetas se buscó ir incrementando la proporción de MAA (a costa de la disminución de MMA y BuA) desde un 5% del total de monómero, hasta el contenido máximo posible que permitió obtener látex estables.

En las reacciones “batch” se procedió de la siguiente forma:

- Se pesaron los monómeros en la botella (que funciona como un pequeño reactor) en las proporciones indicadas en cada receta utilizada.
- A la mezcla de monómeros se le agregó la mezcla acuosa que contiene el buffer y el SLS en las proporciones deseadas.
- A la botella con la mezcla, se le burbujeó nitrógeno por al menos 15 minutos, con el objetivo de eliminar el aire del sistema.
- Posteriormente se llevó la temperatura de las botellas a 70 °C dentro del polimerizador de botellas, bajo condiciones de agitación.
- Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se extrajeron las botellas y se les inyectó el iniciador disuelto en suficiente cantidad de agua en cada botella.

- f. Inmediatamente después, se colocaron nuevamente las botellas dentro del polimerizador y se regularon las revoluciones de manera de lograr una buena agitación.
- g. El tiempo de reacción utilizado fue de 120 minutos, en todos los casos.

Del total de las reacciones “batch” realizadas, 12 resultaron en emulsiones estables. Las recetas de éstas se presentan en la parte superior de la Tabla 6.2; mientras que las características de los productos obtenidos se muestran en la parte inferior de la misma tabla. Ninguna de estas reacciones presentó un contenido de gel apreciable.

En las recetas de las reacciones RE1, RE2 y RE3, se incrementó consecutivamente el MAA de un 5 a 10 y a 20% con respecto al total de monómero. Estos porcentajes se incrementaron a partir de la disminución de MMA principalmente y también de BuA en RE3, manteniendo el resto de los componentes de las recetas iguales. Como se observa, dicho incremento redujo la conversión final levemente (de 100 hasta 97.10%); igualmente los  $M_n$  disminuyeron, y las polidispersidades se incrementaron significativamente.

Como era de esperar, el pH del producto disminuyó a medida que se incrementó el MAA. Finalmente, los  $D_p$  fueron disminuyendo (desde 56.7 a 39.2 nm) y la tendencia a formar coágulos se incrementó en RE3. Es importante resaltar que cuando se adiciona un ácido carboxílico en la presencia de otros monómeros hidrofóbicos, del 70 al 80 % de los grupos carboxílicos tienden a situarse en la superficie de las partículas poliméricas formadas (Voorn, *et al.*, 2005).

La polimerización RE4 es similar a la RE3, pero en ella se sustituyó al MAA por AA. Se observa que las MMs resultaron mayores que al utilizar MAA, debido a la mayor reactividad del AA que polimeriza en una fracción importante en la fase acuosa (61% de la masa inicial de AA). También la disminución del pH fue considerable debido a la mayor constante de disociación del AA con respecto a la del MAA. El aspecto más notable de la reacción R4 es que el  $D_p$  es aproximadamente seis veces mayor al  $D_p$  de RE3, debido a la gran hidrofiliidad del AA, lo que a su vez causa la incorporación de agua a las partículas (Corea *et al.*, 2004). Sin embargo, en RE4 la formación de coágulos fue importante y en experimentos posteriores no fue posible producir una emulsión estable con mayor cantidad

de AA en las condiciones experimentales utilizadas. Por ello, en todos los experimentos siguientes se utilizó MAA como monómero fuente de grupos carboxilos.

**Tabla 6.2.** Polimerización “batch” en emulsión en presencia de monómeros carboxílicos. Condiciones, recetas de reacción y características de los látex obtenidos.

Reacción	RE1	RE2	RE3	RE4 <sup>1</sup>	RE5	RE6	RE7	RE8	RE9	RE13 <sup>2</sup>	RE21	RE22
MAA (g)	1.00	2.00	4.00	0.00	8.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
AA (g)	0.00	0.00	0.00	4.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BuA (g)	10.00	10.00	9.00	9.00	7.00	6.00	6.00	6.00	6.00	0.00	6.00	6.00
MMA (g)	9.00	8.00	7.00	7.00	5.00	4.00	4.00	4.00	4.00	0.00	4.00	4.00
SLS (g)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
KPS (g)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.16	0.24	0.48	0.72	0.96	0.96	0.24	0.24
Buffer (g)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.24	0.24	0.24	0.24	0.04	0.04
TDM (g)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.30
Agua (g)	79.24	79.24	79.24	79.24	79.20	79.12	78.68	78.44	78.20	88.20	79.02	78.82
<b>Masa (g)</b>	<b>100.00</b>											
$x_f$ (%)	100.00	97.40	97.10	95.10	97.60	98.30	99.80	99.90	100.00	100.00	96.31	98.56
$M_n$ (g/mol)	$4.0 \times 10^5$	$3.1 \times 10^5$	$3.0 \times 10^5$	$1.1 \times 10^6$	$2.3 \times 10^6$	$2.1 \times 10^5$	$2.3 \times 10^5$	$9.6 \times 10^4$	$1.5 \times 10^5$	$1.2 \times 10^4$	$2.4 \times 10^4$	$5.6 \times 10^4$
$M_w$ (g/mol)	$1.3 \times 10^6$	$1.4 \times 10^6$	$2.3 \times 10^6$	$3.6 \times 10^6$	$4.8 \times 10^6$	$7.6 \times 10^5$	$7.4 \times 10^5$	$6.5 \times 10^5$	$6.0 \times 10^5$	$3.0 \times 10^4$	$5.9 \times 10^5$	$2.0 \times 10^6$
$M_w / M_n$	3.3	4.7	7.7	3.4	2.1	3.6	3.3	6.7	4.0	2.5	24.2	35.9
pH (-)	5.61	5.33	4.70	2.94	4.58	4.50	4.46	4.25	4.15	3.47	4.00	3.83
$D_p$ (nm)	56.7	53.1	39.2	232.1	38.4	167.5	194.2	201.2	234.7	-----	107.8	140.8
Coág. (%)	0.00	0.02	0.10	0.28	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30

<sup>1</sup> Se utilizó AA como monómero carboxílico.

<sup>2</sup> En esta reacción de control se polimerizó solamente MAA en solución bajo las mismas condiciones que RE9.

En RE5 se incrementó el MAA hasta un 40% a costa de la disminución del MMA y del BuA. En este caso, para obtener un látex estable fue necesario incrementar la cantidad de KPS utilizado en un 33.3% con respecto a las reacciones anteriores. Es interesante hacer notar que este aumento de KPS y de MAA en la receta tuvo poco efecto sobre la

disminución del  $D_p$ , pero sí tuvo un efecto importante en la disminución del coágulo con respecto a RE3. Esto puede deberse al incremento de la cantidad de radicales oligoméricos disponibles en la fase continua para la estabilización de las partículas producidas (Chern, 2008). Además, las MMs resultaron muy superiores a las obtenidas en RE3 debido al efecto conjunto que causan la mayor proporción de MAA y su mayor reactividad frente a los otros dos monómeros, pero la polidispersidad del terpolímero final fue mucho menor. Esto podría deberse a que el macroradical creciente al contener mucho más MAA, sería menos afectado por los efectos difusivos que si tuviera una mayor proporción de MMA y de BuA. Estos dos monómeros suelen ser más propensos a los efectos difusivos cuando polimerizan (como la autoaceleración). La reacción de terminación es el proceso que, primordialmente, cesa el crecimiento de la cadena; y por lo tanto, la mayor proporción de MAA en la formulación evita un aumento de la fracción de polímero con peso molecular alto, reduciéndose así la polidispersidad. Además, en las reacciones RE1, RE2, RE3 y RE5 no hay la suficiente cantidad de grupos carboxilos en la superficie de las partículas poliméricas que permitan penetrar agua hacia el interior de estas.

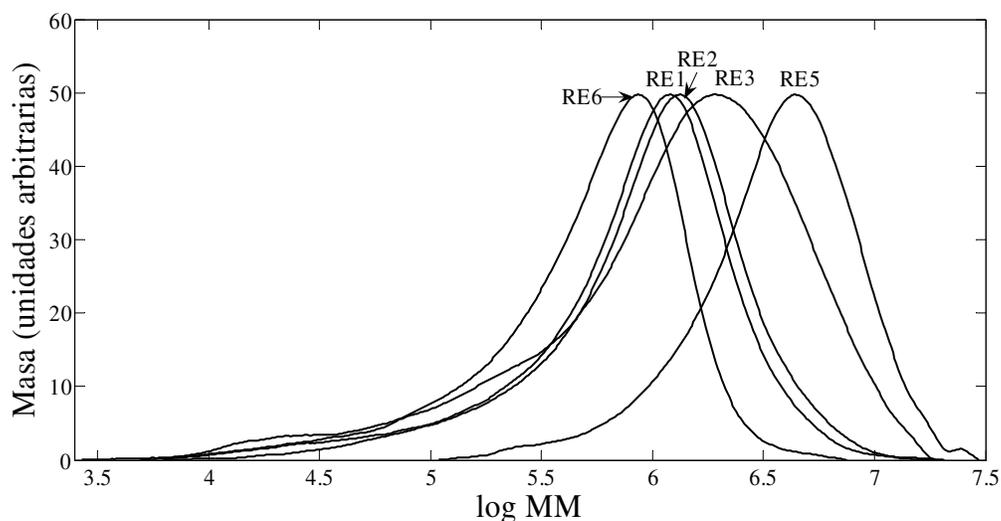
La RE6 se formuló para alcanzar el 50% de contenido de MAA, 30% de BuA, y 20% de MMA. Para obtener un látex estable fue necesario incrementar nuevamente el contenido de KPS en un 50% en la receta. En este caso, las MMs disminuyeron de forma apreciable, pero el cambio más importante del látex se observó en el notable incremento del  $D_p$  (de 38.4 a 167.5 nm). Esto se debe a que en los látex hay los suficientes grupos carboxílicos y/o sulfatos en la superficie de las partículas como para permitir el paso de moléculas de agua hacia el interior de las partículas poliméricas, hidratando de esta manera los grupos carboxílicos que se encuentran situados en el interior de las mismas. A partir de esta formulación, un incremento adicional en la cantidad de KPS en la receta, siempre implicó un aumento de los  $D_p$ . Nótese que la disminución en las MMs lograda con la mayor cantidad de KPS, se debe al aumento de radicales iniciadores que generan rápidamente radicales crecientes con los monómeros disueltos (principalmente el MAA), y el aumento de  $D_p$  posiblemente se debe a la incorporación de agua a la partícula, debido a la formación de puentes de hidrógeno con los grupos carboxilos provenientes del MAA. En la Fig. 6.2 se muestran las MMD de los productos de los experimentos RE1, RE2, RE3, RE5 y RE6.

En las reacciones sucesivas (de RE6 a RE9) se estudió como variable el aumento de KPS, en un 100% de RE6 a RE7, en un 50% de RE7 a RE8 y en un 33.3% de RE8 a R9. Este cambio provocó previsiblemente un aumento en la  $x_f$  y una disminución moderada de las MMs (comparar RE6 con RE9).

En la Fig. 6.3 se muestran las evoluciones de la conversión ( $x$ ) y los  $D_p$  de las reacciones RE6, RE7, RE8 y RE9, observándose que  $x$  a los 10 minutos de reacción supera el 94% en todos los casos, indicando una alta reactividad de los monómeros, alcanzándose el 100% en RE9. Los látex obtenidos no contienen coágulos y tanto el  $M_n$  como el  $M_w$  tienden a disminuir (como se observa en la Tabla 6.2) y los  $D_p$  a aumentar hasta los 30 minutos de reacción para luego disminuir hacia el final; pero el efecto más notable en estos casos es el aumento del  $D_p$  causado por el mayor contenido de KPS, alcanzando un valor de 234.7 nm en RE9. Este aumento está relacionado con el incremento de la fuerza iónica de la fase acuosa debido a las sales en solución, en este caso el KPS. Por lo tanto, la fuerza iónica de la fase acuosa tiene un efecto dominante sobre la nucleación de partículas y sobre el  $D_p$  (Taner *et al.*, 1996). Sin embargo, también es importante recalcar que los  $D_p$  fueron medidos utilizando agua ultra pura lo que pudo hacer variar el diámetro real de las partículas por una mayor inclusión de agua, ya que se ha demostrado que un aumento del pH (en nuestro caso por al agregado del agua ultrapura antes de la medición de los  $D_p$ ) causa un incremento adicional del  $D_p$  medido sobre el valor real (Corea *et al.*, 2004).

Finalmente, el pH de las reacciones fue disminuyendo al aumentar la cantidad de KPS, debido a la reacción paralela de descomposición térmica del KPS que genera ácido sulfúrico como subproducto.

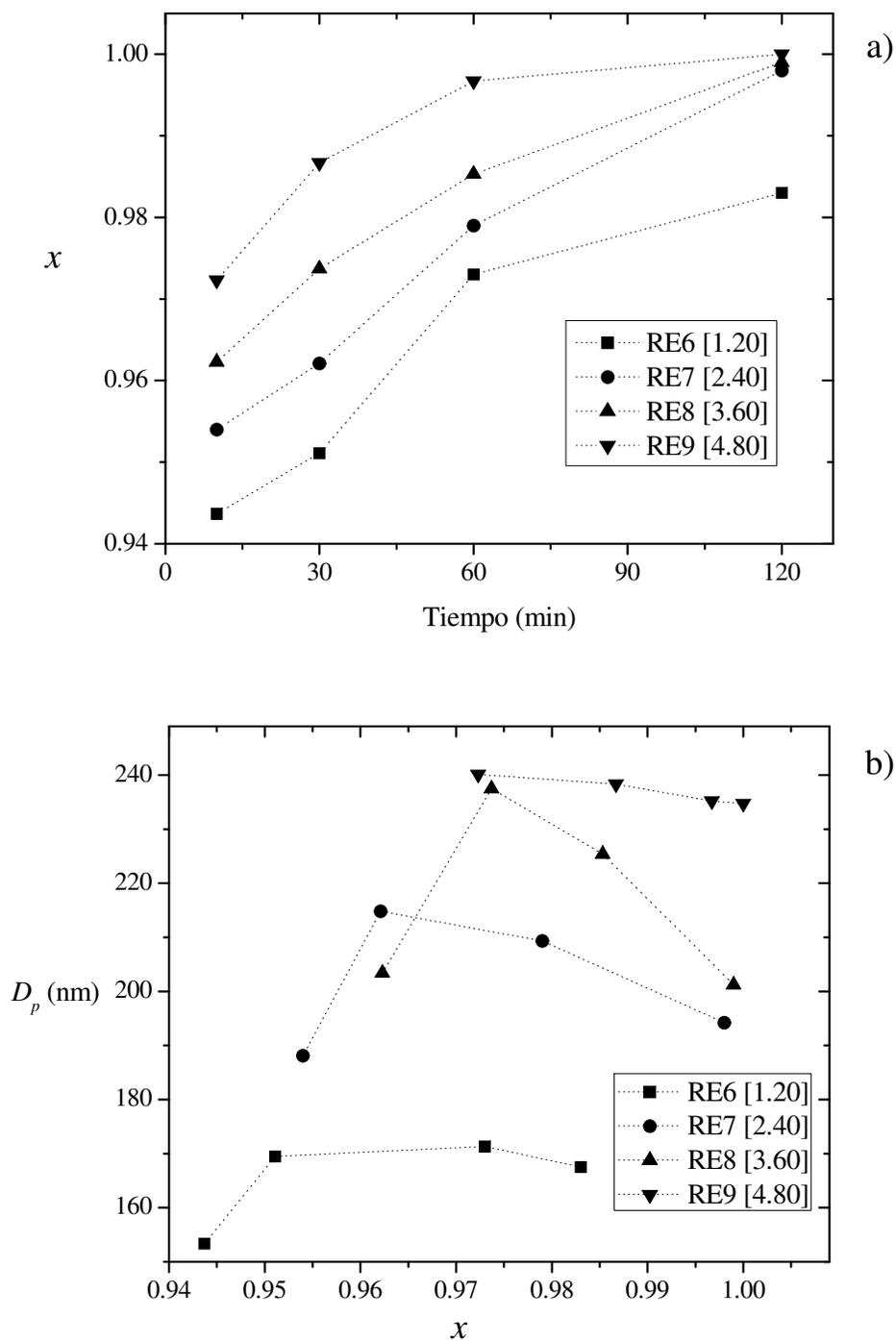
La reacción RE13 (en solución acuosa) tuvo como finalidad medir la diferencia de pH que existe entre la polimerización del MAA en emulsión y en solución. Como se puede ver en la Tabla 6.2, la receta de esta reacción es similar a RE9, salvo que no se adicionan los otros monómeros. El pH final resultó ser inferior en RE13 respecto a R9 (3.47 frente a 4.15), evidenciando que: a) en RE9 hay menor cantidad de grupos carboxílicos libres o en contacto con la fase acuosa y b) se verifica la copolimerización entre el MAA y los otros monómeros. Las MMs obtenidas, resultaron inferiores a las de RE9, debido el efecto de la compartimentalización de los radicales en las polimerizaciones en emulsión de RE9, que reducen la velocidad de terminación.



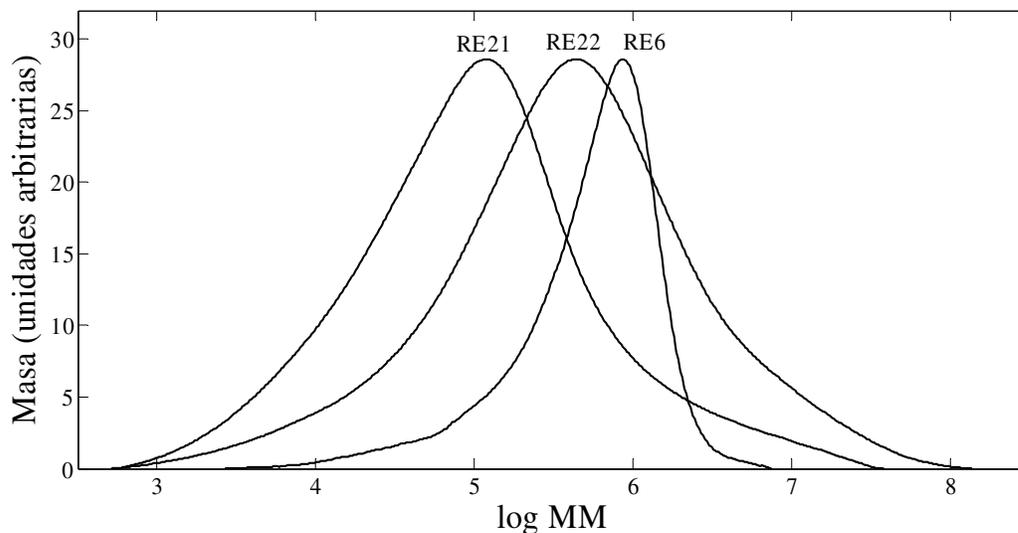
**Figura 6.2.** Comparación de las distribuciones de masas molares (en masa) correspondientes a las muestras finales obtenidas en los experimentos “batch” RE1, RE2, RE3, RE5 y RE6.

En las reacciones RE21 y RE22 se utilizaron recetas similares a RE6, pero se empleó además TDM como CTA. Las relaciones TDM/monómeros fueron de 0.5% y 1.5% en RE21 y RE22, respectivamente, y en ambas se logró una disminución moderada del  $M_n$ , pero la polidispersidad aumentó notablemente (Fig. 6.4) y los  $D_p$  disminuyeron (107.8 y 140.8 nm) respecto a RE6 (167.5 nm). En RE22 se formó una gran cantidad de coágulos. El poco control de las MMs por el CTA puede deberse a su elevada reactividad frente a los monómeros por lo que genera una cola de bajas MMs en la distribución lo que incrementa el valor de la polidispersidad.

El contenido de gel en los productos obtenidos mediante la estrategia “batch” fue nulo o prácticamente nulo, pero mediante esta política no fue posible incrementar la cantidad de MAA en el producto final más allá del 50% ni bajar suficientemente las MMs con el CTA empleado. Por este motivo, posteriormente se utilizó la polimerización “semibatch” para intentar lograr el objetivo de incrementar el porcentaje de grupos carboxílicos en los productos y controlar de mejor manera las MMs.



**Figura 6.3.** Efecto de la concentración de iniciador (en partes por cada cien partes de monómero) en las polimerizaciones “batch” de MAA-BuA-MMA (experimentos RE6, RE7, RE8 y RE9). Evoluciones de: a) la conversión ( $x$ ) y b) el diámetro promedio de las partículas ( $D_p$ ).



**Figura 6.4.** Comparación de las distribuciones de masas molares (en masa) correspondientes a las muestras finales obtenidas en el experimento “batch” RE6 (sin TDM) y en los experimentos “batch” RE21 y RE22 (con 0.5 y 1.5% de TDM, respetivamente, y RE22 con 0.3% de coágulo).

#### 6.4.2 Experimentos de Polimerización “Semibatch”

El sistema de polimerización utilizado es similar al representado en la Fig. 3.3, salvo que en este caso se utilizó un único sistema de dosificación bomba-balanza controlado por computadora. La bomba y la balanza utilizadas están conectadas en lazo cerrado mediante una PC para controlar el tiempo y los caudales de alimentación.

En los experimentos se utilizaron básicamente los mismos reactivos que aquellos empleados en “batch”, pero en las reacciones RE18, R19 y RE20 se utilizó dimetilacrilato de etilenglicol (EGDMA) marca Sigma Aldrich al 99%, como agente entrecruzante.

Con las reacciones realizadas utilizando la estrategia “semibatch” se buscó incrementar aún más la proporción de MAA en la formulación de los látex de P(MAA-BuA-MMA), y a su vez que fueran estables y con bajo contenido de coágulos. Con esta estrategia se realizaron diez polimerizaciones isotérmicas a 70 °C: i) una reacción de control (RE10, similar a RE6) y dos reacciones más incrementando la cantidad de MAA (a 60 y 70%) y KPS (0.96%) en las recetas (RE11 y RE12); ii) cuatro reacciones en las que se utilizó TDM como CTA en diferentes condiciones (RE14 a RE17); y iii) tres reacciones con cantidades crecientes de EGDMA (RE18 a RE20). La velocidad de agitación durante

todas las polimerizaciones se mantuvo constante e igual a 220 rpm, en el reactor y en el Erlenmeyer utilizado como fuente de la alimentación.

Las recetas, condiciones de polimerización y características finales de los terpolímeros de P(MAA-BuA-MMA) se presentan en la Tabla 6.3. En las reacciones se utilizó la siguiente metodología:

- a. Se incorporó al reactor el 50% de la solución de emulsificante o jabón (formada por el agua, SLS y el buffer) y el 20 ó 10% de la mezcla de monómeros, según el caso. Se estabilizó la mezcla a la temperatura de reacción ( $T_r$ ), manteniendo una agitación adecuada del sistema.
- b. Se adicionó el iniciador disuelto en suficiente cantidad de agua. La solución resultante, a la temperatura de trabajo, asegura la ruptura homolítica del KPS en dos radicales libres.
- c. Simultáneamente con “b”, se comenzó a alimentar el reactor con el resto de la solución de emulsificante, la mezcla de monómeros y otros aditivos contenidos en el Erlenmeyer y según la receta en cada caso.
- d. La alimentación se efectuó a caudal constante y a temperatura ambiente, durante el tiempo establecido previamente. La agitación fue permanente asegurando que no se produzca separación de fases durante el proceso.
- e. Después de finalizada la adición de la mezcla de la solución de emulsificante y monómeros, se mantuvo la  $T_r$  y la agitación durante 30 minutos, para terminar de polimerizar el monómero remanente.

A lo largo de cada polimerización se extrajeron muestras a los 10, 20 minutos y luego cada 30 minutos del tiempo de reacción, con una masa de aproximadamente 4 gramos cada una. Estas muestras fueron posteriormente inhibidas con dos gotas de una solución de hidroquinona al 1%. A estas muestras, se les determinó: el pH, la conversión fraccional ( $x$ ), la conversión final ( $x_f$ ), y el porcentaje de coágulos formados (Coág.) mediante gravimetría; la MMD,  $M_n$  y  $M_w$  mediante SEC,  $D_p$  mediante DLS, el porcentaje de gel por extracción soxhlet con tetrahidrofurano (THF), y la composición del terpolímero por  $^1\text{H}$  NMR.

Las propiedades de los productos finales obtenidos mediante la estrategia “semibatch” se muestran en la Tabla 6.3 y en la Fig. 6.5 donde se grafican las evoluciones de las  $x$  y los  $D_p$  para las reacciones: RE10, RE11, RE12, RE19 y RE20.

Al comparar RE10 con RE6, su homóloga en “batch” (Tablas 6.2 y 6.3), se observa que la conversión final en RE10 es 2% inferior, pero las disminuciones de las MMs (de  $2.1 \times 10^5$  a  $1.0 \times 10^5$  g.mol<sup>-1</sup>, en  $M_n$ ), y de los  $D_p$  (de 167.5 a 67.7 nm) son importantes. Las menores MMs obtenidas se deben a que la cantidad de monómero presente en las partículas es menor, obteniéndose además distribuciones más anchas. Las MMDs anchas pueden deberse a que en esta condición de mayor concentración de polímero, se favorece la reacción de transferencia al polímero, que da lugar a ramificaciones (las unidades de BuA durante su polimerización son propensas a la reacción de transferencia al polímero).

Estos resultados alentaron a aumentar en RE11 el contenido de MAA hasta un 60%. Los látex obtenidos resultaron con mayores conversiones y menores MMs respecto a RE10 (con 50% de MAA). Sin embargo, la polidispersidades y los  $D_p$  se incrementaron notablemente, produciéndose una pequeña cantidad de coágulos. Tanto en RE10 como en RE11, la conversión fraccional a los 10 minutos de polimerización alcanzó un valor del 90% (ver Fig. 6.5a).

En RE12 se incrementó la cantidad de MAA al 70% y se empleó la siguiente metodología: inicialmente se cargó el 50% de la mezcla de emulsificante y el 10% de la mezcla monomérica, dosificando el resto durante 120 minutos, logrando así una disminución moderada de las MMs y de la conversión final aproximadamente en un 3% respecto a RE11. En cambio,  $D_p$  y la cantidad de coágulos aumentaron apreciablemente debido al incremento del MAA. La conversión fraccional alcanzada en RE12 a los 10 minutos de reacción fue del 75%. Esta menor conversión probablemente se deba a la disminución de los monómeros cargados inicialmente (Fig. 6.5a).

En la Fig. 6.6 se muestran las MMD resultantes de los productos solubles obtenidos en los experimentos RE6, RE10, RE11 y RE12, donde se observa claramente que si bien se logra una importante disminución de las MMs al pasar de la estrategia “batch” a la estrategia “semibatch”, también se produce un ensanchamiento de las MMD y una tendencia hacia la bimodalidad (R12 y R11).

**Tabla 6.3.** Polimerización “semibatch” en emulsión en presencia de monómeros carboxílicos. Condiciones, recetas de reacción y características de los látex obtenidos.

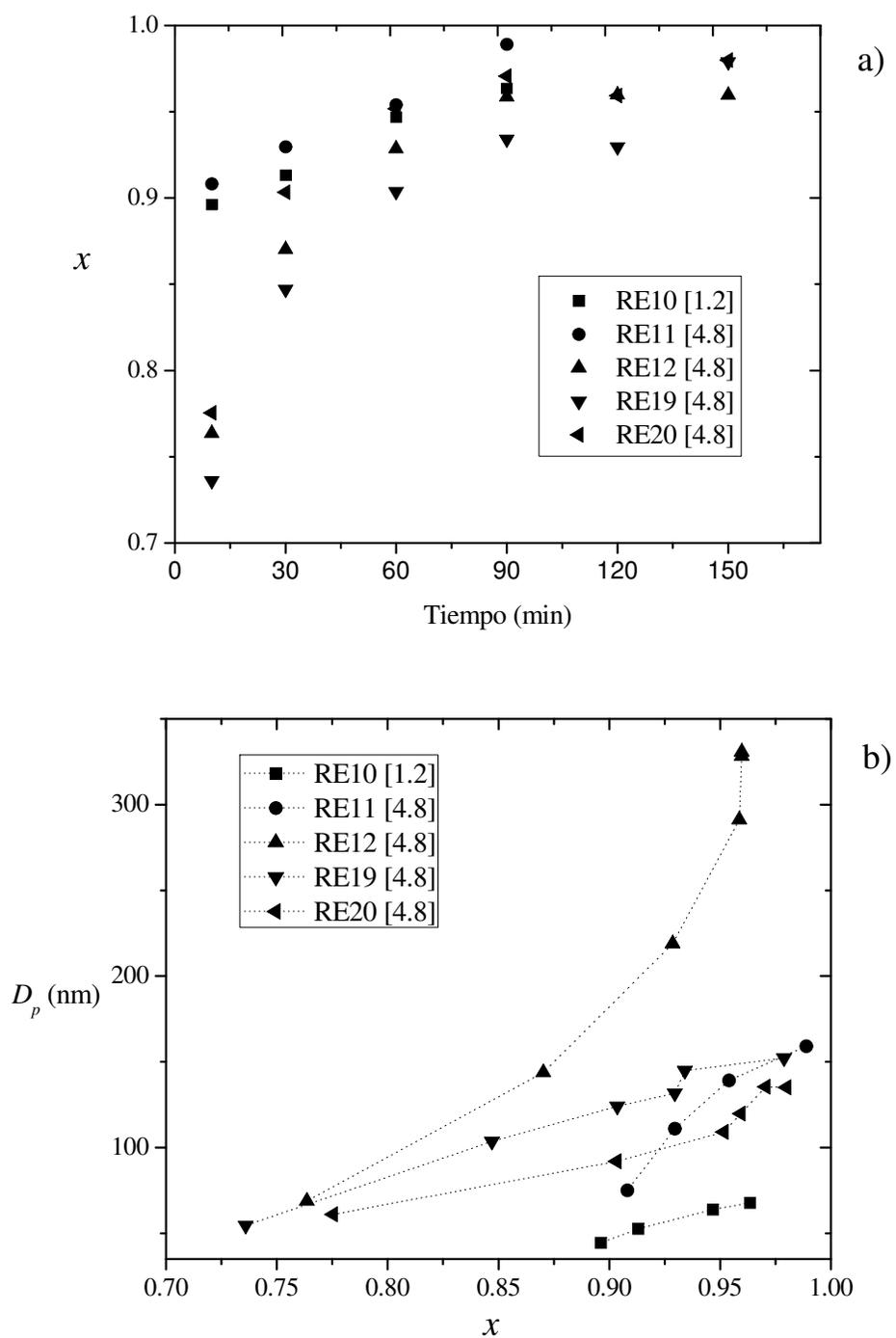
Reacción	RE10 <sup>1</sup>	RE11 <sup>1</sup>	RE12 <sup>2</sup>	RE14 <sup>3</sup>	RE15	RE16	RE17	RE18 <sup>4</sup>	RE19 <sup>4</sup>	RE20 <sup>4</sup>
T <sub>r</sub> (°C)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
t <sub>r</sub> (min)	90	90	150	150	150	150	150	150	150	150
t <sub>alin</sub> (min)	60	60	120	120	120	120	120	120	120	120
MAA (g)	10.00	12.00	14.00	14.00	10.00	12.00	14.00	14.00	12.00	12.00
BuA (g)	6.00	6.00	4.00	4.00	6.00	6.00	4.00	4.00	6.00	6.00
MMA (g)	4.00	2.00	2.00	2.00	4.00	2.00	2.00	1.98	1.94	1.88
EGDMA (g)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.06	0.12
SLS (g)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
KPS (g)	0.24	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96
Buffer (g)	0.04	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
TDM (g)	0.00	0.00	0.00	0.10	0.10	0.10	0.10	0.00	0.00	0.00
Agua (g)	79.12	78.20	78.20	78.10	78.10	78.10	78.10	78.20	78.20	78.20
<b>Masa (g)</b>	<b>100.00</b>									
x <sub>f</sub> (%)	96.34	98.89	95.97	94.66	95.39	95.51	96.15	98.40	97.88	98.00
M <sub>n</sub> (g/mol)	1.0×10 <sup>5</sup>	4.1×10 <sup>4</sup>	2.7×10 <sup>4</sup>	3.5×10 <sup>4</sup>	2.3×10 <sup>4</sup>	3.6×10 <sup>4</sup>	4.5×10 <sup>4</sup>	2.1×10 <sup>4</sup>	1.3×10 <sup>4</sup>	1.4×10 <sup>4</sup>
M <sub>w</sub> (g/mol)	4.5×10 <sup>5</sup>	3.5×10 <sup>5</sup>	1.2×10 <sup>5</sup>	4.6×10 <sup>6</sup>	1.1×10 <sup>6</sup>	2.9×10 <sup>6</sup>	4.1×10 <sup>6</sup>	1.3×10 <sup>5</sup>	1.2×10 <sup>5</sup>	8.9×10 <sup>4</sup>
M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>	4.5	8.6	4.7	131.4	47.4	81.1	90.9	6.3	9.3	6.5
pH (-)	4.51	3.96	3.50	3.37	3.83	3.68	3.41	3.23	3.40	3.23
D <sub>p</sub> (nm)	67.7	159.2	328.2	670.3	99.8	114.3	218.8	367.4	152.2	135.1
Coág. (%)	0.00	0.51	0.67	3.09	0.00	0.00	2.37	2.96	0.00	0.00
Gel (%)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.44	14.95	33.62

<sup>1</sup> En estas reacciones se incorporó el 20% de la mezcla de monómeros en la carga inicial y se dosificó el resto a lo largo de las reacciones.

<sup>2</sup> A partir de esta reacción se incorporó el 10% de la mezcla de monómeros en la carga inicial y se dosificó el resto a lo largo de las reacciones.

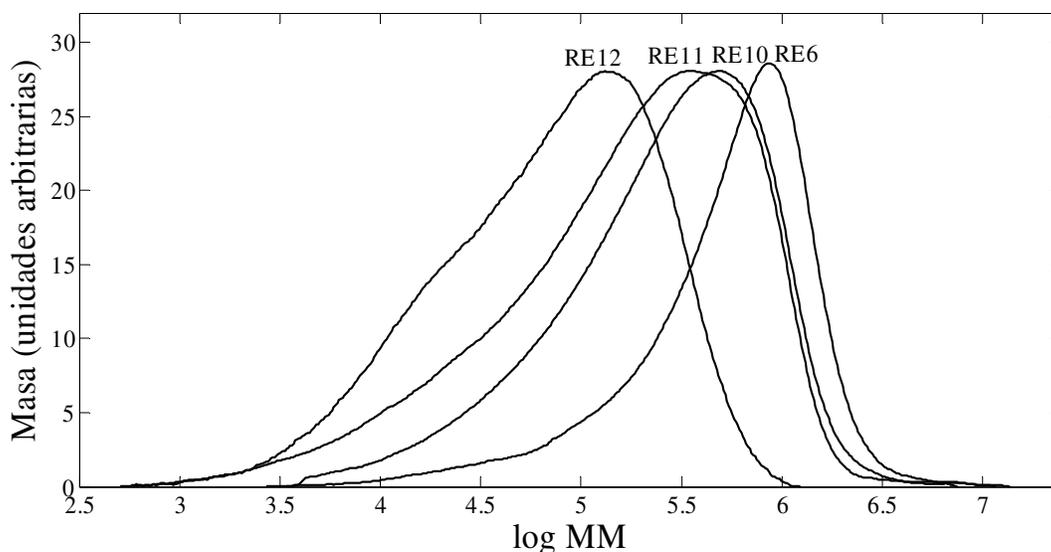
<sup>3</sup> En RE14 se agregó todo el TDM en la carga inicial, en las otras: RE15, RE16 y RE17, 50% del TDM se agregó en la carga inicial y el resto se dosificó a caudal constante.

<sup>4</sup> Las MMs reportadas son las correspondientes a las fracciones obtenidas de los terpolímeros que resultaron solubles (sin gel).



**Figura 6.5.** Efecto de la concentración de iniciador (en partes por cada cien partes de monómero) en las polimerizaciones “semibatch” de MAA-BuA-MMA (experimentos RE10, RE11, RE12, RE19 y RE20). Evoluciones de: a) la conversión fraccional ( $x$ ) y b) el diámetro promedio de las partículas ( $D_p$ ).

La bimodalidad de las MMD de las muestras finales, observadas en la Fig. 6.6, posiblemente se deba a la diferencia en los tiempos de retención de dos diferentes fracciones de polímero, no solo por sus MMs, sino también por sus diferencias en la composición y en los grados de ramificación que se producen a lo largo de los experimentos “semibatch”.



**Figura 6.6.** Comparación de las distribuciones de masas molares (en masa) correspondientes a las muestras finales obtenidas en el experimento “batch” RE6 y en los experimentos “semibatch” RE10, RE11 y RE12.

En las reacciones R14, R15, R16 y R17 se evaluó el efecto del TDM sobre las propiedades de los terpolímeros obtenidos, utilizándose en todas un 0.1% en masa con respecto a la formulación, es decir, 0.5% con respecto a la masa de monómeros utilizadas.

En RE14 se cargaron inicialmente la mezcla de monómeros, la solución de emulsificante y el TDM, el cual no produjo los efectos esperados, porque las MMs y las polidispersidades se incrementaron notablemente. Esto estaría indicando una alta reactividad del TDM respecto de los monómeros, confirmando los resultados obtenidos en los experimento “batch” (RE21 y RE22). Además se alcanzó un  $D_p$  de 670.3 nm y un porcentaje de coágulos considerable (3.1%), confirmando los resultados obtenidos en “batch” (RE21 y RE22) sobre la influencia del TDM en el proceso de nucleación de partículas. Debido a lo anterior, se decidió en RE15 (con 50% de MAA), RE16 (60% de

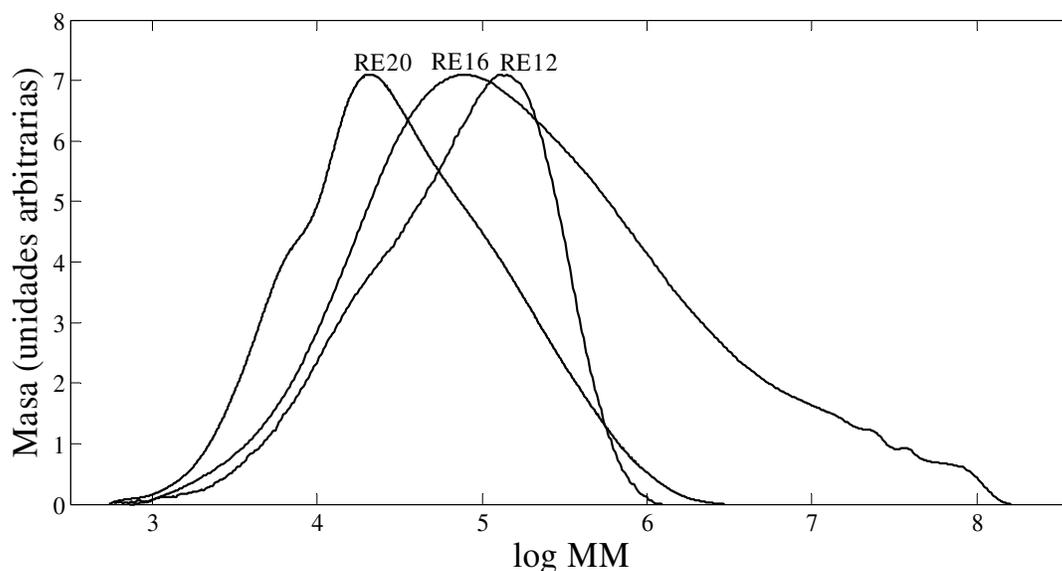
MAA) y RE17 (70% de MAA) adicionar el 50% del TDM inicialmente y el resto alimentarlo junto a la mezcla de monómeros y la solución de emulsificante.

El TDM alimentado a lo largo de la reacción tiene menor impacto sobre el aumento de la polidispersidad que cuando se carga todo al inicio de la reacción (comparar RE14 con RE17). Pero aun así, el efecto que tiene el TDM al dosificarse sobre el aumento de la polidispersidad es notorio frente a las reacciones con recetas similares en las que no se lo utiliza (comparar RE16 con RE11 y RE17 con RE12). En términos generales, el uso de TDM incrementa la polidispersidad, el  $D_p$  y los coágulos en los productos. El incremento en la polidispersidad en las reacciones “semibatch” con CTA puede deberse tanto a la mayor reactividad del TDM con respecto a los monómeros (lo que incrementa la cola de bajos de la MMD), como la ocurrencia de la reacción de transferencia al polímero (Fig. 6.7). De manera similar que en R12, también se observan bimodalidades en RE16 y RE20. Las causas de las bimodalidades de estas dos reacciones pueden ser las mismas que para RE12.

En las reacciones RE18, RE19 y RE20 se incorporó EGDMA como agente entrecruzante para evaluar su efecto sobre las propiedades finales de los látex. La reacción RE18 es similar a RE12, pero contiene un 0.1% de EGDMA en masa respecto a los monómeros. Esta adición de EGDMA dio como resultado un incremento del  $D_p$  y del porcentaje de coágulos (respecto de RE12), por lo que en las siguientes reacciones se decidió bajar de 70 a 60% la cantidad de MAA; lográndose así un contenido nulo de coágulos.

Si se compara R19 (60% de MAA y 0.3% de EGDMA) con R11 (60% de MAA) hay una leve disminución del  $D_p$ , al igual que en R20 (60% de MAA y 0.6% de EGDMA), debido al mayor grado de entrecruzamiento (y de gel) que “compactan” las partículas formadas, disminuyendo su volumen con relación a las partículas sin EGDMA. Es importante destacar que existe una relación lineal directa en cuanto al porcentaje relativo añadido de EGDMA y el porcentaje de gel medido en los tres productos RE18, RE19 y RE20 (4.44, 14.95 y 33.62%, respectivamente). Las MMs y las polidispersidades de los productos de estas tres reacciones aparentemente son menores (de aproximadamente 7, mientras que la de RE11 es 8.8), pero estas MMs corresponden a la fracción soluble del polímero obtenido en cada caso (comparar la MMD de RE20 con las MMD de los

experimentos RE12 y RE16 de la Fig. 6.7). Los polímeros obtenidos en todas las reacciones “semibatch” muestran tendencias a la bimodalidad.



**Figura 6.7.** Comparación de las distribuciones de masas molares (en masa) correspondientes a las muestras finales obtenidas en los experimentos “semibatch” RE12, RE16 (con 0.5% de TDM) y RE20 (con 0.6% de EGDMA).

Finalmente, en la Fig. 6.5b se observa que el incremento del porcentaje de MAA está relacionado con los aumentos de  $D_p$  (RE12 con respecto a las otras reacciones de la Fig. 6.5b). Este aumento es muy marcado al pasar del 60% al 70% del contenido de MAA (RE12, RE14 y RE17, Tabla 6.3), debido a la incorporación de agua dentro de la partícula por su afinidad con los grupos carboxilos, y a la repulsión de cargas que hay entre los grupos carboxilos de las cadenas del polímero. Este último fenómeno guarda proporcionalidad con la cantidad de grupos carboxilos presentes en la cadena del polímero dentro de la partícula (Santillán Pérez, 2009).

#### 6.4.3 Composición de los terpolímeros obtenidos

Para comparar la relación en masa de las formulaciones de los monómeros de las recetas con respecto a la composición másica de varios de los terpolímeros obtenidos, primero se determinaron las composiciones molares de estos últimos por  $^1\text{H}$  NMR en las

condiciones previamente descritas en **6.3**. La composición molar se determinó por comparación entre las áreas de los picos de los grupos metilos provenientes de los tres monómeros A(-CH<sub>3</sub>) entre 0.5-1.2 ppm, del pico entre 3.7-4.2 ppm correspondiente al A(-O-CH<sub>2</sub>-) del BuA y del pico entre 3.5-3.6 ppm correspondiente al A(-O-CH<sub>3</sub>) del MMA. Con los datos anteriores se derivaron las siguientes ecuaciones para obtener la composición molar de los terpolímeros:

$$\% \text{ BuA} = \frac{A(-\text{O}-\text{CH}_2-)/2}{A(-\text{CH}_3)/3} \times 100 \quad (6-1)$$

$$\% \text{ MMA} = \frac{A(-\text{O}-\text{CH}_3)}{A(-\text{CH}_3)} \times 100 \quad (6-2)$$

$$\% \text{ MAA} = \frac{A(-\text{CH}_3)/3 - A(-\text{O}-\text{CH}_2-)/2 - A(-\text{O}-\text{CH}_3)/3}{A(-\text{CH}_3)/3} \times 100 \quad (6-3)$$

Para cuantificar el MAA se utilizó la Ec. (6-3) en lugar de utilizar la A(-COOH) del MAA debido a que la señal del protón asociado al carbonilo es relativamente débil, lo que incrementa el error experimental (Kos *et al.*, 2014).

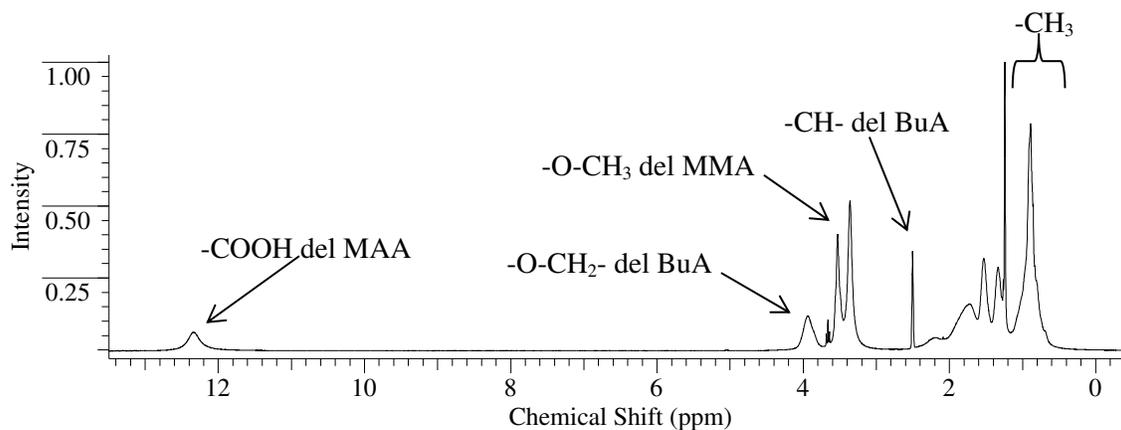
Para el caso de RE4 donde se utilizó AA en lugar de MAA, el porcentaje de AA se determinó por:

$$\% \text{ AA} = \frac{A(-\text{COOH})}{A(-\text{CH}_3)/3 + A(-\text{COOH})} \times 100 \quad (6-4)$$

y los porcentajes de BuA y MMA se calcularon reemplazando el numerador de (6-4) por las áreas de los picos de las estructuras asociadas en cada caso. En NMR la incertidumbre estándar asociada a la integración de cada pico típicamente está entre 1 y 5%, dependiendo de las características de la muestra, la técnica y el espectrómetro utilizado (Bruch, 1996; Soininen, 2008).

Las composiciones molares obtenidas se transformaron luego en composiciones másicas. La Fig. 6.8 corresponde al espectro  $^1\text{H}$  NMR de la muestra final de RE5 y en el se señalan los picos característicos de los monómeros utilizados. En la Fig. 6.9 se muestra el espectro final  $^{13}\text{C}$  NMR de la misma muestra.

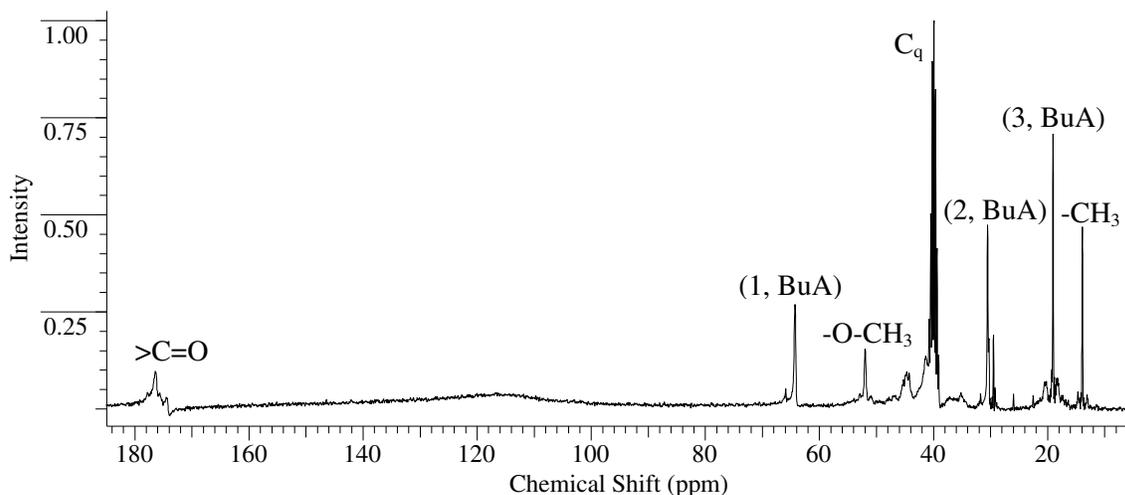
La Tabla 6.4 resume las relaciones de reactividad de los monómeros utilizados en los experimentos (estos valores se utilizaron para calcular las composiciones instantáneas iniciales). En la Tabla 6.5 se comparan las formulaciones utilizadas, las composiciones instantáneas iniciales calculadas (utilizando el modelo de terpolimerización de Alfrey y Goldfinger, explicado en la sección 1.4.2 de esta Tesis) y los resultados de evaluar la composición de varios de los terpolímeros sintetizados utilizando las políticas “batch” y “semibatch”.



**Figura 6.8.** Espectro  $^1\text{H}$  NMR del terpolímero RE5. El pico a 0.89 ppm corresponde a la suma de los protones de  $-\text{CH}_3$  provenientes de los tres monómeros; el pico ubicado a 2.50 ppm corresponde al protón asociado a  $-\text{CH}-$  proveniente del BuA; el pico que está a 3.53 ppm corresponde a los protones del  $-\text{O}-\text{CH}_3$  del MMA; el pico a 3.93 ppm corresponde a los protones del  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  del BuA; y el pico centrado en 12.34 ppm está asociado al protón del grupo  $-\text{COOH}$  del MAA.

Al analizar la parte superior de la Tabla 6.5, se observa que el producto obtenido en la reacción en que se utilizó AA a cambio de MAA (RE4) contiene una baja cantidad de AA en su composición frente a la formulación y a la composición instantánea inicial calculada. Esto se debe a que el AA es un monómero altamente hidrofílico y gran parte de

él reacciona en la fase acuosa con el KPS produciendo PAA, que también es insoluble en fase orgánica. Esta situación también se evidenció en el látex obtenido, el cual resultó mucho más viscoso que los demás (debido al PAA formado que se encuentra en solución).



**Figura 6.9.** Espectro  $^{13}\text{C}$  NMR del terpolímero RE5. El pico a 14 ppm corresponde al carbono de los  $-\text{CH}_3$  provenientes de los monómeros; el pico ubicado a 20 ppm corresponde al  $-\text{CH}_2-$  adyacente al metilo terminal del grupo colgante butilo (3, BuA); el pico que está a 30 ppm (2, BuA) corresponde al  $-\text{CH}_2-$  adyacente al metileno (3, BuA); el pico ubicado entre 40-42 ppm corresponde a los carbonos cuaternarios de la cadena principal proveniente mayoritariamente de la polimerización del MAA y el MMA; el pico ubicado a 52 ppm corresponde al carbono del  $-\text{O}-\text{CH}_3$  del MMA; el pico a 65 ppm corresponde al carbono del  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  del grupo colgante del BuA (1, BuA); y los picos ubicados entre 175-180 ppm están asociados a los carbonilos.

La composición final del experimento RE4 evidencia claramente que menos de la mitad del AA de la formulación se integra al polímero que se obtiene en la fase dispersa. Por lo cual el resto del monómero de la formulación reacciona en la fase acuosa, produciendo PAA. El resto de las composiciones experimentalmente obtenidas de los diferentes terpolímeros con MAA y utilizando la política “batch”, muestran una razonable coherencia con respecto a las formulaciones, si tenemos en cuenta la conversión, el error experimental y la incertidumbre asociada a las estimaciones.

**Tabla 6.4.** Relaciones de reactividad entre los monómeros utilizados (valores seleccionados de Brandrup *et al.*, 1999).

M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>
MAA	MMA	1.1 ± 0.2	0.9 ± 0.1
MAA	BuA	1.2 ± 0.3	0.3 ± 0.1
MMA	BuA	1.9 ± 0.4	0.4 ± 0.1
AA	MMA	1.7 ± 0.1	0.4 ± 0.1
AA	BuA	1.3 ± 0.3	0.9 ± 0.1

**Tabla 6.5.** Composición inicial instantánea calculada y composición final determinada por <sup>1</sup>H NMR de varios de los terpolímeros obtenidos en experimentos “batch” y “semibatch” (parte superior y parte inferior de la Tabla, respectivamente).

Reacción	Formulación			Composición instantánea inicial calculada			Conversión final y Composición final por <sup>1</sup> H NMR			
				MAA	BuA	MMA	x <sub>f</sub>	MAA	BuA	MMA
<b>RE3</b>	20.0	45.0	35.0	26.5	30.6	42.9	97.10	25.2	39.3	35.5
<b>RE4<sup>1</sup></b>	20.0	45.0	35.0	20.4	23.3	56.3	95.10	8.2	46.2	45.6
<b>RE5</b>	40.0	35.0	25.0	47.5	25.4	27.1	97.60	41.5	31.5	24.0
<b>RE21</b>	50.0	30.0	20.0	56.9	22.4	20.7	96.31	49.4	30.6	20.0
<b>RE22</b>	50.0	30.0	20.0	56.9	22.4	20.7	98.56	48.8	32.9	18.3
<b>RE10-2<sup>2</sup></b>	50.0	30.0	20.0	56.9	22.4	20.7	-	42.0	33.5	24.5
<b>RE10</b>	50.0	30.0	20.0	56.9	22.4	20.7	96.34	41.7	36.8	21.5
<b>RE11-2<sup>2</sup></b>	60.0	30.0	10.0	66.9	23.1	10.0	-	60.1	28.3	11.6
<b>RE11</b>	60.0	30.0	10.0	66.9	23.1	10.0	98.89	56.0	37.0	7.0
<b>RE12-2<sup>2</sup></b>	70.0	20.0	10.0	74.6	15.7	9.7	-	65.4	19.9	14.7
<b>RE12</b>	70.0	20.0	10.0	74.6	15.7	9.7	95.97	64.2	21.9	13.9
<b>RE20</b>	60.0	30.0	10.0	66.9	23.1	10.0	98.00	58.2	31.4	10.4

<sup>1</sup> Se utilizó AA en lugar de MAA.<sup>2</sup> Muestras extraídas del reactor a los 30 minutos de iniciada la alimentación.

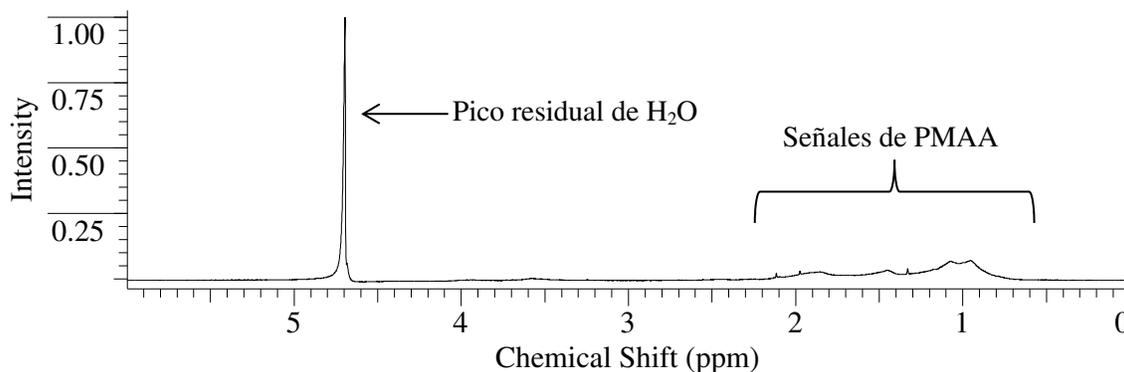
En cuanto al efecto de la incorporación de TDM como CTA en las formulaciones, al comparar RE21 (0.5% de TDM) con RE22 (1.5% de TDM) se observa como era de esperar, que el CTA no tiene un efecto significativo sobre la composición de los látex obtenidos.

En la parte inferior de la Tabla 6.5 se muestran los resultados de cuatro de las polimerizaciones “semibatch” realizadas. A las reacciones RE10, RE11 y RE12 se les determinó la composición por  $^1\text{H}$  NMR a los 30 minutos de iniciada la polimerización, además de la composición final. En RE10 y RE11 se incorporó el 20% de la mezcla de monómeros en la carga y se alimentó el resto durante 60 minutos. En cambio, en RE12 y RE20 se colocó el 10% de la mezcla de monómeros en la carga inicial del reactor y se adicionó el resto durante 120 minutos.

Entre RE10 y RE11 se observa que al incrementarse la proporción de MAA en la formulación (de 50 a 60%, respectivamente) parece favorecer el incremento del mismo en la composición del polímero resultante. Para RE11, el porcentaje de MAA en la muestra final es más cercano al porcentaje de la formulación, que en el caso de RE10. Sin embargo, experimentos realizados a concentraciones mayores al 60% de MAA en la formulación no fueron posibles bajo estas condiciones (de porcentaje de carga inicial y de tiempo de dosificación), ya que se generaron muchos coágulos.

En RE12 se agregó en la carga inicial el 10% de la mezcla de monómeros y se aumentó el tiempo de alimentación a 120 minutos. Bajo estas condiciones fue posible incrementar hasta el 70% la proporción de MAA en la mezcla de monómeros y obtener un látex estable y cuya composición alcanzó el 65% aproximadamente. Se centrifugó una muestra de este látex con el objetivo de separar la fase acuosa y la fase orgánica. Luego, a la fase acuosa se la analizó por SEC acuoso y  $^1\text{H}$  NMR. Los resultados demostraron que en la fase acuosa existe una cantidad detectable en solución de poli(ácido metacrílico) [PMAA] con  $M_n = 17000 \text{ g.mol}^{-1}$  y  $M_w = 32000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Otras muestras analizadas por SEC y NMR en fases acuosas fueron RE6 y RE9 (con un 50% de MAA en sus formulaciones). En ambos casos no se observaron cantidades cuantificables de polímero en solución, sugiriendo que casi la totalidad del MAA polimerizado en las reacciones “batch”, que contienen en sus formulaciones hasta un 50% de este monómero, forma parte de las partículas.

En la Fig. 6.10 se muestra el espectro  $^1\text{H}$  NMR de la fracción acuosa del PMAA separada de la muestra final de la reacción RE12. Se puede ver que las señales del polímero son pequeñas, inclusive frente a la señal residual del agua luego de aplicar la supresión de la misma.



**Figura 6.10.** Espectro  $^1\text{H}$  NMR de la fase acuosa separada de la reacción RE12. Las señales del PMAA formado están entre 0.7 y 2.3. Las señales obtenidas son débiles, incluso frente al pico residual del agua a 4.7 ppm.

### 6.5 Evaluación de los polímeros obtenidos como agentes defloculantes

Los defloculantes funcionan recubriendo las cargas de las partículas de un material granulado y de esta manera crean una barrera física que les impide a las partículas acercarse lo suficiente para adherirse entre ellas y formar aglomeraciones o “flocs”. Como resultado de este mecanismo, la viscosidad aparente de la mezcla disminuye notablemente.

A través de la adsorción de polímeros aniónicos defloculantes sobre las partículas se generan principalmente dos efectos: la barrera estérica y la repulsión electrostática. Ambos efectos contribuyen a tener dispersas a las partículas. Parte de los grupos funcionales de los defloculantes de tipo aniónico se adsorben sobre los sitios activos de las partículas y a través de las cadenas poliméricas no adsorbidas se generan efectos estéricos y de repulsión electrostática, lo cual incrementa la estabilidad coloidal. El efecto electrostático produce una repulsión entre las partículas con cargas eléctricas del mismo signo. El efecto estérico impide el contacto partícula-partícula entre las cadenas poliméricas adsorbidas a las partículas. Además, se evita que las partículas comiencen a aglomerarse y a depositarse.

También, al encontrarse las partículas dispersas, se facilita su transporte debido a su alta fluidez en la fase que las contiene.

Para evaluar la capacidad como agentes defloculantes de los polímeros polielectrolíticos obtenidos, se utilizó el “Método del punto de flujo de Daniel” con el que se puede determinar la concentración mínima en la que el polímero es efectivo como agente floculante o defloculante, según el caso (Oyarzún, 2000).

La aplicación del método se realizó de la siguiente manera:

- a. Las muestras de los polímeros a evaluar, se neutralizaron a un  $\text{pH} \approx 7$  con una solución de NaOH al 50% en masa. Si el polímero está en emulsión, es importante asegurar que con la neutralización la emulsión se rompa y que la solución resultante tenga fluidez.
- b. En un vaso químico, se preparó una mezcla de carbonato de calcio en polvo (con tamaño de partículas  $\leq 30 \mu\text{m}$ ) y agua destilada al 67% en  $\text{CaCO}_3$  (pasta compacta o “slurry” de  $\text{CaCO}_3$ ).
- c. A muestras de 20.00 g de esta mezcla distribuidas en vasos químicos de 50 mL se les agregaron cantidades crecientes del polielectrolito neutralizado con una bureta o una jeringa graduada.
- d. Luego del agregado de cada porción del polielectrolito, se procedió a mezclarlo (con ayuda de una espátula metálica delgada) con la muestra del “slurry”.
- e. Cuando la cantidad agregada de polielectrolito logró deflocularla, se tomó una cantidad de esta con la espátula y se la dejó escurrir. Si la pasta fluye desde la espátula de manera similar a un líquido poco viscoso (como el agua), significa que se ha alcanzado el grado óptimo de defloculación (punto final).
- f. Finalmente, con los datos de la muestra con los que se logró una defloculación adecuada, se procedió a calcular la masa de polielectrolito seco necesario para lograr dispersar la mezcla de  $\text{CaCO}_3$ , expresado como gramos de dispersante seco / kilogramo de la pasta de  $\text{CaCO}_3$  y agua, al 67%.

Los látex seleccionados y evaluados con esta metodología fueron: RE6 (50% de MAA), RE12 (70% de MAA) y RE20 (60% de MAA y ligeramente entrecruzado).

Además, el PAA RG6 obtenido en solución acuosa (Cap. 3) se utilizó como muestra control.

El látex RE6 al neutralizarse, presentó una viscosidad muy alta. Por lo tanto se descartó su prueba como agente dispersante. Lo anterior puede deberse a dos causas: i) sus MMs son aproximadamente mayores en un orden de magnitud que las MMs de RG6, RE12 y RE20; ii) su menor proporción de MAA con respecto a RE12 y RE20 en la formulación (por lo tanto, menor cantidad de grupos carboxilos), lo que conlleva una disminución en la capacidad de dispersarse una vez neutralizado.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.6. Como puede observarse, el RE12 presentó una capacidad como defloculante similar al PAA RG6 (sintetizado en solución), inclusive levemente superior, aun cuando su  $M_w$  es el doble y contiene proporcionalmente menor cantidad de grupos carboxilatos (menor efecto electrostático). Esto puede deberse a que el RE12 contiene ramificaciones butilo provenientes del BuA y estas juegan un papel importante en la estabilización de las partículas debido a que incrementan el efecto estérico.

En cambio, la capacidad de defloculación del RE20 resultó ser 50% inferior, debido a que se necesitó adicionar más del doble de la cantidad de agente defloculante para lograr una dispersión adecuada del “slurry” preparado.

**Tabla 6.6.** Resultados de la evaluación de tres de los polielectrolitos sintetizados como agentes dispersantes

Polímero	$M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> )	Capacidad de defloculación (g de defloculante/kg de “slurry”)
RG6	59000	1.15
RE12	120000	1.05
RE20	89000	2.16

Sin embargo, una vez defloculado con el RE20, el “slurry” sedimentó mucho más lentamente que en los otros dos polielectrolitos evaluados. Inclusive, treinta minutos después de lograda la dispersión, la sedimentación fue mínima con respecto a los otros. Esto probablemente se deba a dos aspectos estéricos predominantes en este polímero: las

ramificaciones debidas a los grupos butilo y al grado de entrecruzamiento. Las cadenas laterales (“side chains”) de los agentes dispersantes proveen mayor estabilidad entrópica a las partículas dispersas (Wicks, *et al.*, 2007). Debido a esta cualidad, los acrilatos de alquilo son muy utilizados para producir dispersantes con características estabilizantes tanto en medios acuosos como orgánicos (Hommer, 2009; Atta *et al.*, 2015).

## 6.6 Conclusiones

Se investigó la terpolimerización en emulsión “batch” (12 reacciones) y “semibatch” (10 reacciones) de (MAA-BuA-MMA) a 70 °C, con el objetivo de obtener látex acrílicos con altos contenidos de grupos carboxilos.

Con la política de polimerización “batch”, fue posible obtener látex estables con proporciones de monómeros de 50% de MAA, 30% de BuA y 20% de MMA en la formulación, con  $M_n \approx 10^5$  g.mol<sup>-1</sup> y polidispersidades mayores de 3. En cambio, con una política de polimerización “semibatch” fue posible sintetizar látex estables con contenido de MAA entre 60-70% en la formulación, con  $M_n \approx 10^4$  g.mol<sup>-1</sup>, pero con polidispersidades mayores de 4.

En las reacciones “batch” se observó que un incremento de la concentración de KPS contribuyó al aumento de la conversión y a disminuciones de las MMs, debido al aumento de radicales iniciadores que generan rápidamente radicales crecientes con los monómeros disueltos en agua (AA o MAA principalmente). También el incremento en la concentración de KPS disminuyó la formación de coágulos y causó el incremento de los  $D_p$  debido a que la incorporación de agua en la partícula, promueve la formación de puentes de hidrógeno con los grupos carboxilos provenientes del MAA. Este aumento está relacionado con el incremento de la fuerza iónica de la fase acuosa debido a las sales en solución, en este caso el KPS.

El uso de TDM como CTA tuvo un pequeño efecto sobre la conversión y el diámetro de partícula. Además, los látex producidos en presencia de CTA presentaron una DMM muy ancha y el efecto esperado de la disminución de las MMs no fue muy notorio, debido a la alta reactividad del TDM, que se consumió muy rápidamente.

Las polimerizaciones “semibatch” persiguieron el objetivo de lograr incorporar una mayor fracción de MAA respecto de las recetas “batch”. Las polimerizaciones “semibatch”

fueron realizadas siguiendo dos estrategias diferentes: i) agregando el 20% de los monómeros y el 50% de la solución (agua, bicarbonato y emulsificante) en el reactor y alimentando una mezcla del resto de los monómeros y de la solución durante 60 minutos; o ii) agregando el 10% de los monómeros y el 50% de la solución en el reactor y alimentando una mezcla del resto de los monómeros y de la solución durante 120 minutos.

Se observó una marcada influencia del tiempo de reacción y la composición de la mezcla de monómeros alimentada sobre los resultados de conversión, masas molares, polidispersidades y formación de coágulos. La segunda estrategia de polimerización “semibatch” permitió incorporar mayor proporción de MAA en la mezcla de monómeros. Además, se logró disminuir el porcentaje de coágulos en los productos y las MMs alcanzadas. La adición de TDM en las polimerizaciones “semibatch” tuvo el mismo efecto que en las polimerizaciones “batch”, no resultando un CTA efectivo para las estrategias de adición investigadas.

Se utilizó EGDMA como agente entrecruzante en tres reacciones “semibatch”. Se observó una relación lineal directa entre la cantidad de EGDMA utilizado y el grado de entrecruzamiento de los productos. También se observó una disminución moderada de los  $D_p$  al incrementar la cantidad de EGDMA utilizado.

Se realizaron análisis de la composición de los terpolímeros por medio de los espectros  $^1\text{H}$  NMR de las muestras. Comparando las formulaciones de los látex con las composiciones resultantes, se observó una buena integración del MAA en las partículas de polímero formadas durante la reacción, a pesar de su característica de monómero hidrofílico. Se pudo comprobar mediante SEC y NMR que solamente una pequeña fracción del MAA polimerizó en solución.

Finalmente, se evaluó la capacidad como agentes defloculantes de los terpolímeros RE6, RE12 y RE20 obtenidos en emulsión frente al homopolímero PAA RG6 sintetizado en solución acuosa. Utilizando el “Método del punto de flujo de Daniel” se pudo determinar la concentración mínima en la que cada polímero es efectivo como agente defloculante. Se encontró que tanto los productos de RE12 como de RE20 muestran propiedades interesantes como agentes defloculantes. En el caso de RE20, a pesar de que su capacidad como agente defloculante es menor que la de RE12, muestra una mayor capacidad de mantener dispersas las partículas por más tiempo (evita que sedimenten

rápida), que los otros agentes defloculantes evaluados. Esta propiedad puede deberse a dos efectos estéricos importantes del polímero sintetizado en RE20: las ramificaciones debidas a los grupos butilo colgantes provenientes del BuA y el grado de entrecruzamiento debido al EGDMA. La combinación de ambos puede influir en la estabilidad de las dispersiones.

## **CAPÍTULO 7**

### **CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS**

La polimerización de monómeros que contienen grupos funcionales activos es sumamente atractiva, por la amplia gama de propiedades que pueden lograrse mediante homopolimerización o copolimerización con otros monómeros adecuados. Los polímeros con actividad polielectrolítica poseen propiedades útiles en una diversa gama de aplicaciones. Se los utiliza en la formulación de membranas, biomateriales, productos de la industria del papel, productos agrícolas, materiales de construcción y empaque de alimentos, entre otros.

El estudio de las reacciones de polimerización que involucran a monómeros carboxílicos ionizables en agua (como el ácido acrílico y el ácido metacrílico) se hace cada vez más importante debido a que las aplicaciones de los polímeros asociados siguen creciendo y diversificándose. Las condiciones de reacción (dentro de un margen estrecho de posibilidades) durante la síntesis de un polielectrolito, determinan las propiedades del producto pretendido. Por esta razón, es importante contar con un profundo conocimiento del proceso de polimerización de los monómeros carboxílicos bajo condiciones de reacción que sean industrialmente aplicables. En esta Tesis, se han desarrollado metodologías y estrategias de síntesis que procuran realizar un aporte en dicho sentido.

#### **7.1 Principales resultados**

Los resultados obtenidos en esta investigación pueden resumirse en los puntos que se listan a continuación.

##### **7.1.1 Síntesis de poli(ácido acrílico) en solución acuosa utilizando iniciadores disociativos y CTAs**

1. Con la política de polimerización “semibatch” del ácido acrílico (AA) en solución acuosa (70 °C) y seleccionando adecuadamente la concentración del iniciador (persulfato de potasio: KPS) y el tiempo de alimentación del monómero y del agente de transferencia de cadena o CTA (mercaptoetanol,

ácido mercaptoacético o alcohol isopropílico) fue posible obtener poli(ácido acrílico) (PAA) con masas molares intermedias ( $21000 \leq M_n \leq 11000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), con polidispersidades menores de 3 y conversiones finales mayores al 99%. Bajo esta política de polimerización, todas las reacciones se llevaron a cabo en condiciones seguras, sin saltos térmicos marcados o incontrolables.

2. La operación “semibatch”, con alimentación del monómero y del 2-mercaptoetanol (ME) o del ácido mercaptoacético (MA) a caudales constantes, permitió disminuir las masas molares (MMs) con respecto a las obtenidas con receta equivalente sin CTA. Sin embargo, en muchos casos se produjeron inhibiciones importantes en las polimerizaciones, impidiendo que se alcance la conversión total del AA. Esto se debe a que, tanto el ME como el MA, además de funcionar como CTA, también reaccionan con parte del KPS (vía redox), por lo cual se forman y se consumen más rápidamente los radicales iniciales. Por lo tanto, bajo las condiciones experimentales de este trabajo hay evidencia de un sistema mixto de iniciación.
3. La dosificación del alcohol isopropílico (IPA), produjo efectos menores como CTA sobre las MMs. Así, para obtener MMs similares a las resultantes del uso de los tioles, fue necesario aumentar 10 veces la cantidad adicionada (con respecto al MA). Además, si el IPA se agrega en la carga inicial, se obtienen MMs altas, inclusive superiores a las que resultan de realizar la reacción sin CTA. Esto podría deberse a que el IPA forma parte de la composición del solvente (mezclado con el agua del reactor), el cual modifica la efectividad de la iniciación. El IPA no afecta sustancialmente la conversión final de las reacciones en que participa. Además, no hay evidencia de que reaccione con el iniciador (vía redox) de manera importante.
4. El control de la evolución de las MMs a lo largo de la reacción fue ligeramente más eficiente con MA que con ME o IPA. En condiciones de

reacción similares, las MMs finales obtenidas con MA resultaron un poco menores y/o más uniformes durante la polimerización.

5. La dosificación del ME o del IPA no mostró tener un efecto positivo en la disminución del grado de ramificación de cadena (*BD*) de los PAA obtenidos. En cambio, el uso de MA disminuyó el *BD*. Esto puede deberse al efecto de los grupos carboxilos del MA que no haya reaccionado, que puede formar enlaces puentes de hidrógeno con los grupos carboxilos a lo largo del macroradical propagante, lo que dificulta que se verifique el “backbiting” o la transferencia al polímero. También se observó que el *BD* decreció con el aumento de la velocidad de alimentación del AA (disminución del tiempo de alimentación, por lo tanto mayor cantidad de AA disponible) debido a la menor probabilidad de que ocurran las reacciones de transferencia al polímero y de “backbiting” con respecto a la reacción de propagación (reacción dominante), mientras se mantenga constante el flujo de radicales.

### 7.1.2 Síntesis de poli(ácido acrílico) en solución acuosa utilizando iniciadores redox

6. La estrategia de polimerización “semibatch” con las cuplas redox persulfato de sodio/metabisulfito de sodio (KPS/NaMBS) y persulfato de potasio/hipofosfito de sodio (KPS/NaHP), permitió producir PAA de bajas MMs ( $M_n \approx 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , a 45 °C) y MMD relativamente estrecha ( $M_w/M_n \approx 2$ ), conversiones finales relativamente elevadas ( $\geq 94\%$ ), bajos *BD* ( $\ll 1\%$ ) y con menos del 4.5% de sólidos inertes (no poliméricos) en el producto final.
7. Ambos sistemas redox mostraron una interesante flexibilidad para la producción de PAA de MMs intermedias y bajas. Esto es posible con sólo manipular variables tales como la cantidad de agente reductor utilizado y/o la velocidad de alimentación de los reactivos.
8. Al utilizar la política “semibatch” que involucra la dosificación de los tres reactivos (AA, el agente oxidante y el agente reductor), en general se

obtuvo PAA con características finales más uniformes, y se controló mejor la polimerización (es más fácil evitar saltos térmicos, se obtiene una conversión más alta y menor polidispersidad en el producto).

9. Se observó que existe una relación inversamente proporcional entre el *BD* del producto resultante y la cantidad de sales utilizadas en la cupla redox. Esto puede deberse a que la mayor cantidad de iones en el medio reactivo (por efectos electrostáticos y estéricos) dificultan la ocurrencia tanto del “backbiting” como de la transferencia al polímero durante la polimerización. Una elevada cantidad de iones en la solución que rodean al macroradical obstaculiza la ocurrencia de ambas transferencias.

### 7.1.3 Modelado matemático de la polimerización en solución del ácido acrílico

10. Se desarrolló un modelo matemático de la polimerización “semibatch” en solución del AA con: i) iniciadores disociativos y agentes de transferencia de cadena; y ii) iniciación con cuplas redox. El modelo propuesto resultó adecuado para predecir la evolución de las principales variables de la polimerización (considerando el esquema cinético y las hipótesis planteadas en esta Tesis). Esto se logró utilizando un conjunto de parámetros para cada sistema.
11. El modelo predijo adecuadamente las siguientes variables de salida: conversión,  $M_n$ ,  $M_w$ , pH y *BD*. Además, los resultados de los análisis de  $^1\text{H}$  NMR y de  $^{13}\text{C}$  NMR confirmaron las hipótesis adoptadas para el mecanismo general de reacción propuesto en esta Tesis. El modelo puede ser utilizado con propósitos de estimación y control de las variables de calidad del PAA, con el objeto de obtener productos con las propiedades de uso final requeridas.

### 7.1.4 Caracterización de poli(ácido acrílico) en solución acuosa

12. El uso de calibración lineal en base a pululanos por SEC/DR pudo ser trasladado a una calibración de estándares de PAA, y de esta forma utilizar

esta última para caracterizar las MMs de los PAA en un rango de aplicación aceptable.

13. Con la aplicación del modelo estadístico y la rutina matemática de corrección del ensanchamiento del cromatograma y corrimiento del volumen de elución de pico del cromatograma,  $V_p$ , fue posible estimar las MMs (y la incertidumbre asociada a la medición) de los PAA sintetizados, de forma satisfactoria.
14. Mediante la utilización de NMR se determinaron las principales señales características del PAA y las estructuras asociadas al tipo de CTA que se utilizó en cada una de las diferentes síntesis, comprobándose la participación de estos compuestos (ME, MA e IPA) a través de la presencia de fragmentos en los extremos de cadena del polímero. En las reacciones en que se utilizó los sistemas redox KPS/NaMBS y KPS/NaHP, no se observó grupos o fragmentos terminales distintos que pudieran ser utilizados para calcular terminaciones de los PAA con los agentes reductores usados.

#### **7.1.5 Síntesis y caracterización de co/terpolímeros acrílicos en emulsión con alto contenido de ácidos carboxílicos**

15. Se investigó la terpolimerización en emulsión “batch” y “semibatch” del ácido metacrílico con el acrilato de n-butilo y el metacrilato de metilo (MAA-BuA-MMA) a 70 °C, con el objetivo de obtener látex acrílicos con altos contenidos de grupos carboxilos.
16. Con la estrategia de polimerización “batch”, fue posible obtener látex estables con proporciones de monómeros de 50% de MAA, 30% de BuA y 20% de MMA en la formulación con  $M_n \approx 10^5$  g.mol<sup>-1</sup> y polidispersidades mayores de 3.
17. Con la estrategia de polimerización “semibatch” se logró sintetizar látex estables con contenido de MAA entre 60-70% en la formulación, con  $M_n \approx 10^4$  g.mol<sup>-1</sup> y polidispersidades mayores de 4.

18. Se observó una marcada influencia del tiempo de reacción y la composición de la mezcla de monómeros alimentada sobre el producto final. Las polimerizaciones “semibatch” con mayores tiempos de alimentación permitieron incorporar mayor proporción de MAA en la mezcla de monómeros, lográndose además disminuir el porcentaje de coágulos en los productos y las MMs alcanzadas.
19. Los látex producidos en presencia de ter-dodecil mercaptano (TDM) como CTA (tanto en las polimerizaciones “batch” como en las “semibatch”) presentaron una MMD muy ancha. Además, el efecto esperado de la disminución de las MMs no fue muy notorio, debido a la alta reactividad del TDM, que se consumió muy rápidamente. Por lo tanto, en ambos casos el TDM no resultó ser un CTA muy efectivo.
20. Se utilizó dimetilacrilato de etilenglicol (EGDMA) como agente entrecruzante en tres reacciones “semibatch”. Se observó una relación lineal directa entre la cantidad de EGDMA utilizado y el grado de entrecruzamiento de los productos. También se observó una disminución moderada de los  $D_p$  al incrementar la cantidad de EGDMA utilizado.
21. Se realizaron análisis de la composición de los terpolímeros por medio de los espectros  $^1\text{H}$  NMR de las muestras. Comparando las formulaciones de los látex con las composiciones resultantes, se observó una buena integración del MAA en las partículas de polímero formadas durante la reacción, a pesar de su característica de monómero hidrofílico. Se pudo comprobar mediante SEC y NMR que solamente una pequeña fracción del MAA polimerizó en solución.
22. Se evaluó la capacidad como agentes defloculantes de los terpolímeros RE6, RE12 y RE20 frente al PAA RG6. Se encontró que tanto los productos de RE12 como de RE20 mostraron propiedades interesantes como agentes defloculantes.

## 7.2 Sugerencias para trabajos futuros

Para trabajos futuros de investigación se sugiere:

1. Para las reacciones llevadas a cabo con ME y MA considerar la alimentación parcial o total del iniciador, además del monómero y del CTA, de forma “semibatch”, con el objetivo de controlar las MMs y contrarrestar el consumo total del iniciador antes del tiempo final de reacción.
2. Para las reacciones en que se utilizó cuplas redox, es posible llevarlas a cabo a temperaturas mayores y/o realizar las polimerizaciones con AA parcial o totalmente neutralizado, con el objetivo de reducir aún más las MMs obtenidas.
3. Considerar introducir en el modelo matemático desarrollado, ecuaciones que puedan predecir de manera más precisa (que las desarrolladas en esta Tesis) la evolución de los *BD* en las reacciones que se lleven a cabo en un medio con mayor fuerza iónica debido a la alta concentración de sales.
4. Estudiar en mayor profundidad la cinética de la terpolimerización de (MAA-BuA-MMA) a 70 °C. Los resultados de esta investigación podrían permitir desarrollar un modelo matemático que ayude a interpretar y predecir la evolución de las principales variables de reacción en las terpolimerizaciones llevadas a cabo con las estrategias “batch” o “semibatch”. Este modelo ayudaría a desarrollar metodologías de operación para obtener látex con propiedades de uso final controladas.
5. Estudiar las aplicaciones alternativas de la gama de latex producidos, como en la producción de precursores de adhesivos, coagulantes, de agentes secuestrantes de iones o de moléculas específicas, “films” con propiedades de permeabilidad, entre otras.
6. En cuanto a la caracterización de PAA por SEC/DR, se plantea:
  - 6.1 Desarrollar un algoritmo computacional más completo, en cuanto al rango de MMs en que se pueda aplicar, para la corrección del corrimiento del  $V_p$  y del ensanchamiento del cromatograma.
  - 6.2 Evaluar el uso de funciones polinómicas más complejas para las curvas de calibración, con el objetivo de mejorar la precisión y disminuir la incertidumbre de los resultados.
  - 6.3 Evaluar la aplicabilidad de simulaciones de Monte Carlo para estimar la incertidumbre en la medición de las MMs.

6.4 Finalmente, realizar la validación completa de la técnica de caracterización de PAA por SEC/DR frente a otras técnicas, preferiblemente absolutas, como las técnicas de osmometría y de dispersión de luz.

## NOMENCLATURA

### Principales variables, reactivos y productos

$a$	valor de la ordenada al origen ajustada por regresión lineal [ $\log(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$ ]
$a_s$	área superficial interfacial ocupada por una molécula de tensioactivo ( $\text{dm}^2$ )
$b$	valor de la pendiente ajustada por regresión lineal [ $\log(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})\cdot\text{mL}^{-1}$ ]
$BD$	frecuencia del número de ramificaciones con respecto al número de enlaces de unidades de monómero (%)
$BD_l$	frecuencia de ramificaciones de cadena larga (%)
$BD_s$	frecuencia de ramificaciones de cadena corta (%)
$c$	concentración cromatográfica ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$C_{f,X}$	constante relativa de transferencia a la especie $X$ ( $X = \text{monómero, solvente, CTA, iniciador}$ ) (adimensional)
$D_p$	diámetro de partícula (nm)
$E_A$	energía de activación (J)
$E_0$	energía de activación de una reacción de referencia (J)
$E^\circ$	potencial normal de oxidación–reducción (Voltios)
$f$	factor de eficiencia del iniciador ( $0 < f < 1$ ) (adimensional)
$f_i$	fracción molar instantánea del monómero $M_i$ en la alimentación (adimensional)
$F_i$	fracción del monómero $M_i$ presente en el copolímero que se está formando (adimensional)
$F$	caudal volumétrico del fluido carrier ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$F_j$	caudal molar de la especie $j$ ( $j = \text{AA, agua, ME, MA}$ ) ( $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$FT$	tiempo total de alimentación del monomero (min)
$h$	constante de Planck (J.s)
$H_0$	campo magnético (Tesla)
$i$	longitud media de la cadena con transferencia de cadena (en unidades)
$i_0$	longitud media de la cadena sin transferencia de cadena (en unidades)
$I_2$	molécula de iniciador

---

$I^\bullet$	radical primario activo
$k$	factor de cobertura (adimensional)
$k_{bb}$	constante de velocidad de la transferencia intramolecular al polímero ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_d$	constante de velocidad de disociación del iniciador ( $\text{min}^{-1}$ )
$k_{f,CTA}$	constante de velocidad de transferencia al CTA ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$k_{f,M}$	constante de velocidad de transferencia al monómero ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$k_{f,p}$	constante de velocidad de transferencia al polímero ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$k_{f,X}$	constante de velocidad de transferencia a la especie X ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$k_p$	constante de velocidad de propagación ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$k_p^i$	constante de velocidad de propagación de la etapa de iniciación ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$k_{p,sec}$	constante de velocidad de propagación de los radicales secundarios ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$k_{p,tert}$	constante de velocidad de propagación de los radicales terciarios ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$k_r$	constante de velocidad de iniciación redox ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$k_t$	constante de velocidad de terminación global
$k_{tc}$	constante de velocidad para la terminación por combinación ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$k_{td}$	constante de velocidad de terminación por desproporción ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$M$	monómero
$m$	número de réplicas de cada análisis
$M_j$	masa molar de la especie $j$ ( $j = \text{AA}$ , agua, KPS, etc.)
$M_n$	masa molar promedio en número ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$M_p$	valor nominal de la MM correspondiente al pico cromatográfico de una especie (por ejemplo, un patrón o una muestra específica) ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$M_w$	masa molar promedio en masa ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$N$	número de micelas más partículas
$n$	número de unidades de monómero añadido durante la propagación
$N_A$	número de Avogadro
$N_j$	número de moles de la especie $j$ ( $j = \text{AA}$ , agua, KPS, etc.)
$N_p$	número de partículas
$\bar{n}$	número promedio de radicales por micela más partícula

---

$P_n$ ó $P_m$	polímero muerto con $n$ ó $m$ unidades monoméricas unidas
$P_n^\bullet$	macroradical propagante formado por $n$ unidades de monómero
$Q_k$	momento de orden $k$ ( $k = 0, 1, 2$ ) de la distribución en número de longitudes de cadenas muertas ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
$R^2$	coeficiente de correlación cuadrático (adimensional)
$rf$	radiofrecuencias (Hz)
$R_i$	velocidad de iniciación ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
$r_i$	velocidad a la que radicales primarios entran en una partícula de polímero ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
$r_{ij}$	relaciones de reactividad entre monómeros (con $i$ y $j = 1, 2$ , etc., adimensional)
$r_{tr}$	velocidad de transferencia a una especie ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
$R_p$	velocidad de propagación en el medio ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
$r_p$	velocidad de propagación en la partícula ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
$R^\bullet$	especie radical
$R_{CTA}^\bullet$	radical que se forma por la transferencia del CTA, o por la reacción del CTA con el iniciador, o por la desactivación del radical iniciador por el CTA
$RS^\bullet$	radical tiilo
$R_{sec}^\bullet$	radical centrado en un carbono secundario
$R_{tert}^\bullet$	radical centrado en un carbono terciario
$R_t$	velocidad de terminación ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )
$S$	tensioactivo
$s$	desviación estándar experimental
$s_b$	desviación estándar de la pendiente [ $\log(\text{g.mol}^{-1}).\text{mL}^{-1}$ ]
$s_{(\log M_p/V_p)}$	desviación estándar de los residuos [ $\log(\text{g.mol}^{-1}).\text{mL}^{-1}$ ]
$s_m$	desviación estándar del promedio
$s_{V_p}$	incertidumbre asociada a los $V_p$ (mL)
$t$	tiempo (min)
$T_{CTA}$	cantidad de extremos de cadena con terminaciones provenientes del CTA utilizado (%)

---

$T_r$	temperatura de reacción en el reactor ( $^{\circ}\text{C}$ )
$U$	incertidumbre expandida (%)
$u_c$	incertidumbre combinada (%)
$u_{cal}$	incertidumbre global para las curvas de calibración (adimensional)
$u_{corr}$	promedio geométrico de la incertidumbre de $M_n$ y $M_w$ agrupado (%)
$u\bar{M}_{p_i}$	incertidumbre estándar agrupada (adimensional)
$uM_{p_i} (\%)$	incertidumbre estándar porcentual de las masas molares
$u_{prom}$	promedio geométrico de la incertidumbre de $M_n$ y $M_w$ (%)
$V$	volumen de la solución en el reactor (L)
$V_e$	volúmenes de elución (o retención) ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$v_j$	volumen molar de la especie $j$ a la temperatura de reacción ( $j = \text{AA}$ , agua, etc.)
$V_p$	volúmenes de elución (o retención) de los picos ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )
$X$	monómero, iniciador, agente de transferencia o solvente
$X^{\bullet}$	pequeño radical generado durante la reacción de transferencia
$x$	conversión fraccional (adimensional, %)
$x_f$	conversión final (%)
$\bar{X}_n$	promedio en número del grado de polimerización

### Símbolos griegos

$\alpha$	grado de ionización de una especie en solución (adimensional)
$\delta$	desplazamiento químico (ppm)
$\gamma$	radio giromagnético (m)
$\Delta H_r$	entalpía de reacción (J)
$\Delta M_p(V_i)\%$	porcentaje de desviación de la MM de cada estándar con respecto a la curva de calibración
$\Delta V_{p,prom}$	precisión promedio cuadrático de los volúmenes de elución (en mililitros) de los picos de los diferentes patrones utilizados al realizarles el duplicado.
$\mu$	velocidad de crecimiento volumétrico de la partícula de polímero ( $\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ )
$\nu$	frecuencia de la señal (Hz)

---

$\rho$	constante de Bell-Evans-Polanyi (adimensional)
$\rho_j$	densidad de la especie $j$ ( $j = \text{AA, agua, PAA, KPS, etc.}$ ) ( $\text{g.L}^{-1}$ )

---

## REFERENCIAS

- Abdollahi, M.; “Effect of Carboxylic Acid Monomer Type on Particle Nucleation and Growth in Emulsifier-free Emulsion Copolymerization of Styrene-Carboxylic Acid Monomer”, *Polymer Journal* 39, 802–812 (2007).
- Alfrey, T.; Goldfinger, G., “The mechanism of copolymerization” *Journal of Chemical Physics*, 12, 205-209 (1944a).
- Alfrey, T.; Goldfinger, G., “Copolymerization of systems of three and more components” *Journal of Chemical Physics*, 12, 322 (1944b).
- Aires-de-Sousa; J.; Hemmer, M.; Gasteiger, J. “Prediction of  $^1\text{H}$  NMR Chemical Shifts Using Neural Networks”, *Analytical Chemistry* 74(1), p 80-90 (2002).
- Anseth, K.; Scott, R.; Peppas, N. “Effects of Ionization on the Reaction Behavior and Kinetics of Acrylic Acid Polymerizations”, *Macromolecules* 29, p 8380-8312 (1996).
- Areizaga, J.; Cortázar, M.; Elorza J.; Iruin, J. “Polímeros”, Editorial Síntesis, Cap 3 y 7, España (2002).
- Atta, A.; El-Ghazawy, R.; Morsy, F.; Hebishy, A.; Elmorsy, A. “Adsorption of Polymeric Additives Based on Vinyl Acetate Copolymers as Wax Dispersant and Its Relevance to Polymer Crystallization Mechanisms”, *Hindawi Journal of Chemistry*. Volume 2015, Article ID 683109, (2015).
- Bartlett, P.; Nozaki, K. “Polymerization of allyl compounds. IV. Emulsion polymerization of allyl acetate”, *Journal of Polymer Science* 3, p 216-222 (1948).
- Barth, J.; Meiser, W.; Buback; M. “SP-PLP-EPR Study into Termination and Transfer Kinetics of Non-Ionized Acrylic Acid Polymerized in Aqueous Solution”, *Macromolecules*, 2012, 45 (3), p 1339–1345 (2012).
- BASF, Celanese, Elf, Rohm and Hass, Union Carbide. “Ácido Acrílico: Guía de Seguridad y Manejo”, tercera edición, p 2, 9-10 (1996).
- Behrman, E. J.; Edwards, J. O. “The thermal decomposition of peroxodisulphate ions”, *Rev. Inorg. Chem.* 2, p 179-182 (1980).
- Belenkii, B.; Vilenchik, L. “Modern Liquid Chromatography of Macromolecules”, Cap 5, Elsevier/North-Holland Inc., New York (1983).

- BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML. “Guía para la expresión de la incertidumbre de medida (GUM)”, 3ª edición en español, Centro Español de Metrología (2009).
- BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO. IUPAP, OIML. “Vocabulario Internacional de Metrología – Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM)”, 3ª edición en español, Centro Español de Metrología (2008).
- Blackley D.C. “Science and Technology of Polymer Colloids”, edited by Poehlein G.W.; Ottewill, R. H., Goodwin, J., NATO ASI Series, Nijhoff M. Pub., Vol.1, 203-214 (1983).
- Blinov, K. A.; Smurnyy, Y. D.; Elyashberg, M. E.; Churanova, T. S.; Kvasha, M.; Steinbeck, C.; Lefebvre, B. A.; and Williams, A. J. “Performance validation of neural network based  $^{13}\text{C}$  NMR prediction using a publicly available data source”, *Journal of Chemical Information and Modeling*, 48(3):550, (2008).
- Bokias, G.; Durand, A.; Hourdet, D. “Molar mass control of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(acrylic acid) in aqueous polymerization initiated by redox initiators based on persulfates”, *Macromol. Chem. Phys.* 199, p 1387-1392 (1998).
- Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A. “Polymer Handbook”, 4<sup>th</sup> edition, secciones II y VII, J. Wiley & Sons, New York (1999).
- Braun, D.; Cherdrón, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B. “Polymer Synthesis: Theory and Practice”, 4<sup>th</sup> ed. Cap 2, Springer, Germany (2005).
- Braunshier, C.; Hametner, C. “Gel-Phase  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy of Selected Solid Phase Systems QSAR & Combinatorial”, *Science* Volume 26, Issue 8, p 908–918 (2007).
- Breitmaier, E. “Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry: A Practical Guide”, 3rd Revised Edition, Cap 2, John Wiley & Sons, New York, 2002.
- Bruch, M. “NMR Spectroscopy Techniques, Cap 9: Chemical and Physical Characterization of Polymer Systems by NMR”, Second Edition, CRC Press (1996).
- Buback, M.; Hesse, P.; Hutchinson, R.; Kasák, P.; Lacíck, I.; Stach, M.; Utz, I. “Kinetics and Modeling of Free-Radical Batch Polymerization of Nonionized Methacrylic Acid in Aqueous Solution”, *Ind Eng. Chem. Res.* 47, p 8197-8204 (2008).

- Buback, M.; Hesse, P.; Lacík, I. "Propagation Rate Coefficient and Fraction of Mid-Chain Radicals for Acrylic Acid Polymerization in Aqueous Solution", *Macromolecular Rapid Communication* 28, p 2049–2054 (2007).
- Cáceres M., G. "Síntesis Controlada de Poliácido Acrílico de Baja Masa Molar en Condiciones de Operación Seguras". Tesis de Maestría en Tecnología Química, FIQ-UNL, Santa Fe (2011).
- Ceska, G. W. "The effect of carboxylic monomers on surfactant-free emulsion copolymerization", *Journal of Applied Polymer Science* 18, 427-437 (1974).
- Chern, C. S. "Principles and applications of emulsion polymerization", Capítulos 2, 3 y 4, John Wiley & Sons, Inc., (2008).
- Chern, C. S. "Emulsion polymerization mechanisms and kinetics", *Prog. Polym. Sci.* 31 443–486 (2006).
- Chiantore, O. "Encyclopedia of Chromatography: Calibration of GPC–SEC with Universal Calibration Techniques", p 1–3, Edited by Jack Cazes (2004).
- Corea, M.; García, M. J., Padilla, B.; Del Rió, J. M. "Thermodynamics of Fractions and Its Application to the Hydration Study of the Swelling Process in Functionalized Polymer Particles", *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 20310-20321 (2004).
- Crowley, T.; Choi, K. "Calculation of Molecular Weight Distribution from Molecular Weight Moments in Free Radical Polymerization", *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, p 1419-1423 (1997).
- Cuccato, D.; Mavroudakis, E.; Dossi, M.; Moscatelli, D. "A Density Functional Theory Study of Secondary Reactions in n-Butyl Acrylate Free Radical Polymerization", *Macromolecular Theory and Simulations*, 22, 127-135 (2013).
- Cutié, S.; Smith, P.; Henton, D.; Staples, T.; Powell, C. "Acrylic Acid Polymerization Kinetics", *J Polym Sci B: Polym Phys* 35, p 2029-2047 (1997).
- Czech, Z. "Inhibition of Radical Polymerization in Solvent-Based System (Security of Solvent-Based Radical Polymerization of PSA-Acrylic in a Plant Reactor)", *Journal of Applied Polymer Science* 87, p 1354-1357 (2003).
- Dubé, M.; Soares, J.; Penidis, A.; Hamielec, A. "Mathematical Modeling of Multicomponent Chain-Growth Polymerizations in Batch, Semibatch, and Continuous Reactors: A Review", *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, p 996-1015 (1997).

- Dubin, P. "Aqueous Size-Exclusion Chromatography", Cap 4, Elsevier Science Publishing Company Inc., New York (1988).
- Dubin, P.L. "Aqueous Size-Exclusion Chromatography", Cap. 1, Elsevier Science Publishers B.V. (1988).
- Ebdon, J.; Huckerby, T.; Hunter, T. "Free-radical aqueous slurry polymerizations of acrylonitrile: 1. End-groups and other minor structures in polyacrylonitriles initiated by potassium persulfate/sodium metabisulphite", *Polymer* 35(2), p 250-256 (1994a).
- Ebdon, J.; Huckerby, T.; Hunter, T. "Free-radical aqueous slurry polymerizations of acrylonitrile: 2. End-groups and other minor structures in polyacrylonitriles initiated by potassium persulfate/sodium bisulfate", *Polymer* 35(21), p 4659-4664 (1994b).
- Egusa, S.; Makuuchi, K. "Radiation-initiated emulsion copolymerization of styrene and carboxylic acid monomers", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition (A)*, 20, 863-870 (1982).
- Elguero, J.; Alkorta, I; Pardo, C.; Claramunt, R.; Santa María, M. "Resonancia magnética nuclear de protón; Aplicaciones en química orgánica", Libro disponible en <http://www.uned.es/dpto-quim-org-bio/pdf/RMN%20Parte1.pdf> . (2013).
- Elizalde, O.; Arzamendi, G.; Leizaola, J.; Asua, J. M. "Seeded Semibatch Emulsion Copolymerization of n-Butyl Acrylate and Methyl Methacrylate", *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43, 7401-7409 (2004).
- Farn, R. "Chemistry and Technology of Surfactants", Editado por Blackwell Publishing, USA (2006).
- Fawcett, A. "Introduction to Polymer Spectroscopy", Cap 1, John Wiley & Sons Ltd (1996).
- Feeney, P.J.; Napper, D.H.; Gilbert, R.G. "Coagulative nucleation and particle size distributions in emulsion polymerization", *Macromolecules*, 17(12): p. 2520-2529 (1984).
- FMC Corporation. "Persulfates: Technical Information", p 10 (2001).
- Fu, D.; Wu, S.; He, X.; Ni, J. "Preparation and property analysis of polyacrylate dispersant for calcium carbonate", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 326, p 122-128 (2008).

- Garrido, R.; Velez, H.; Vérez, V. "Resonancia magnética nuclear: nuevas aplicaciones en la cuantificación y la evaluación de intermediarios de vacunas basadas en polisacáridos", *VacciMonitor* 22(1):35-42, (2013).
- Gennaro, A. "Remington Farmacia", Volumen 1. 20 Ed. Médica Panamericana, Buenos Aires (2003).
- Gugliotta, L., Salazar, A.; Vega, R.; Meira, G. "Emulsion Polymerization of Styrene. Use of n-Nonyl Mercaptan for Molecular Weight Control", *Polymer* 42(7), p 2719-2726 (2001).
- Gugliotta, L.; Couso, D.; Meira, G. "MWD Control in Continuous Free-Radical Polymerizations through Forced Oscillations of the Transfer Agent Feed", *J. of Appl. Polymer Sci.* 42, p 2903-2913 (1991).
- Ham, G. E., "Multicomponent polymerizations" *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, 403-405 (1966).
- Harris, D. "Quantitative chemical analysis. Appendix G: Acid Dissociation Constants" W.H. Freeman and Co., - 7th Ed., New York (2007).
- Harris, J. F.; Stacey, F.W. "Formation of Carbon-Heteroatom Bonds by Free Radical Chain Additions to Carbon-Carbon Multiple Bonds, *Organic Reactions* 13:158 (1963).
- Henton, E.; Powell, C.; Robert, E. "The decomposition of Sodium Persulfate in Presence of Acrylic Acid", *Journal of Applied Polymer Science* 64, p 569-600 (1997).
- Hernández Barajas, J; Mondragón, J.; Muñiz, O. "Síntesis a nivel de laboratorio de poliacrilatos de sodio de bajo peso molecular para la industria cerámica: comparación de diferentes alternativas de síntesis", *Revista Iberoamericana de Polímeros* Vol. 11(6) p 387-406 (2010).
- Heuts, J.; Davis, T.; Russell, G. "Comparison of the Mayo and chain length distribution procedures for measurement of chain transfer constants", *Macromolecules* 32(19), p 6019-6030 (1999).
- Heuts, J.; Russell, G.; Smith, G.; Van Herk, A. "The Importance of Chain-Length Dependent Kinetics in Free-Radical Polymerization: A Preliminary Guide", *Macromolecular Symposia Special Issue: Radical Polymerization: Kinetics and Mechanism*, Volume 248, Issue 1, p 12-22, (2007).

- Hommer, H. "Interaction of polycarboxylate ether with silica fume", *Journal of the European Ceramic Society* 29, p 1847–1853 (2009).
- Huang, K. C.; Couttenye R. A.; Hoag, G. E. "Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE)", *Chemosphere*, 49: p 413-420 (2002).
- Hunkeler, D. "Mechanism and kinetics of the persulfate-initiated polymerization of acrylamide", *Macromolecules*, 24(9), p 2160-2171 (1991).
- IUPAC. "Compendium of Chemical Terminology, 2<sup>nd</sup> ed. (The "Gold Book")", p 1821, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- IUPAC. "Recommendations: Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems", *Pure Appl. Chem.*, Vol. 83, No. 12, pp. 2229–2259 (2011).
- Jenkins, A.; Kratočvíl, P.; Stepto, R.; Suter, U. "Glossary of basic terms in polymer science", IUPAC, *Pure and Applied Chemistry* 68, p 2287–2311 (1996).
- Kabanov, V.; Kurilova, A.; Topchiev, D. "Effect of pH on the growth rate constant during radical polymerization of methacrylic acid in aqueous solutions", *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya B: Kratkie Soobshcheniya* 15: p 712-715 (1973).
- Kabanov, V.; Topchiev, D.; Karaputadze, T.; Mkrtchian, L. "Kinetics and mechanism of radical polymerization of weak unsaturated acids in aqueous solutions", *European Polymer Journal* 11(2): p 153-159 (1975).
- Katchalsky, A.; Blauer, G. "Kinetics of methacrylic acid polymerization in aqueous solution", *Faraday Society Transactions* p 1360-1370 (1951).
- Kazakevich, Y.; Lobrutto, R. "HPLC for Pharmaceutical Scientists", Cap 6, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (2007).
- Khaddazh, M.; Gritskova, I.A.; Litvinenko, G.I. "An Advanced Approach on the Study of Emulsion Polymerization: Effect of the Initial Dispersion State of the System on the Reaction Mechanism, Polymerization Rate, and Size Distribution of Polymer-Monomer Particles", *Polymerization*, Cap 8, Editor Ailton De Souza Gomes (2012).
- Kobatake, S.; Yamada, B. "Severely Hindered Propagation and Termination Allowing Radical Polymerization of  $\alpha$ -Substituted Acrylate Bearing a Bis(carbomethoxy)ethyl Group", *Macromolecules*, 28(12): 4047 (1995).

- Kolthoff, I.M., Miller, I.K., "The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium", *J Am Chem Soc* 73, p 3055–3059 (1951).
- Kos, T; Anzlovar, A.; Zagar, E.; Orell, Z.; Zigon, M. "PMMA-b-PMAA Diblock Copolymer as a Reactive Polymeric Surfactant for the Functionalization of ZnO Nanoparticles", *Acta Chimica Slovenica*, 61, p 497–505 (2014).
- Kostanski, L.; Keller, D.; Hamielec, A. "Size-exclusion Chromatography: a review of calibration methodologies", *J. Biochem. Biophys. Methods* 58, p 159–186 (2004).
- Lacík, I.; Beuermann, S.; Buback, M. "PLP-SEC Study into Free-Radical Propagation Rate of Nonionized Acrylic Acid in Aqueous Solution", *Macromolecules*, Vol. 36, N° 25 p 9355-9363 (2003).
- Lacík, I.; Beuermann, S.; Buback, M. "PLP-SEC Study into the Free-Radical Propagation Rate Coefficients of Partially and Fully Ionized Acrylic Acid in Aqueous Solution", *Macromol. Chem. Phys.* 205, p 1080-1087 (2004).
- Lacík, I.; Beuermann, S.; Buback, M. "Aqueous Phase size-Exclusion-Chromatography Used for PLP-SEC Studies into Free-Radical Propagation Rate of Acrylic Acid in Aqueous Solution", *Macromolecules* 34, p 6224-6228 (2001).
- Lacík, I.; Ucnovác, L.; Kukucková, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Beuermann, S. "Propagation Rate Coefficient of Free-Radical Polymerization of Partially and Fully Ionized Methacrylic Acid in Aqueous Solution", *Macromolecules* 42, p 7753-7761 (2009).
- Liang, K.; Hutchinson, R. A.; Barth, J.; Samrock, S.; Buback, M. "Reduced branching in poly(butyl acrylate) via solution radical polymerization in n-butanol", *Macromolecules* 44, 5843-5845 (2011).
- Liang C. J.; Su, H. W. "Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48: p 5558-5562 (2009).
- Liu, S.; Srinivasan, S.; Grady, M.; Soroush, M.; Rappe, A. "Backbiting and  $\beta$ -Scission Reactions in Free-Radical Polymerization of Methyl Acrylate", *International Journal of Quantum Chemistry* 114, 345–360 (2014).

- Loubat, C.; Boutevin, B. "Telomerización of acrylic acid with thioglycolic acid: Effect of the solvent on  $C_T$  value", *Polymer Bulletin* 44, 569-576 (2000).
- Loubat, C.; Boutevin, B. "Telomerización of acrylic acid with mercaptans: Kinetics of the synthesis of star-shaped macromolecules of acrylic acid", *Polymer International* 50, 375-380 (2001).
- Lovell, P.A.; El-Aasser, M. "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, in *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, J.W. Sons, Editor, Chichester NY. p. 34-41, 256-280 (1997).
- Mackay, D.; Shiu, W.; Ma, Y.; Lee, C. "Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals", Taylor & Francis Group Ed. 2nd ed. U.S.A. p 2491 (2006).
- Maiti, S.; Palit, S. "Thiols as redox initiator for vinyl polymerization", *Journal of Polymer Science Part A-1 Polymer Chemistry* 9(1): 253-256 (1970).
- Manickam, S.; Venkatarao, K.; Chandra, U.; Subbaratnam, N. "Polymerization of Methacrylic Acid Initiated by Peroxodisulphate in Aqueous Solution", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, Vol. 16, p 2701-2702 (1978).
- Manickam, S.; Venkatarao, K.; Subbaratnam. "Kinetic of polymerization of acrylic acid and sodium-acrylate by peroxodisulphate in aqueous solution-effect of pH and  $Ag^+$  catalysis", *European Polymer Journal* 15, p 483-487 (1979).
- Matyjaszewski, K; Thomas, D. "Handbook of Radical Polymerization", Cap 3 y 12, John Wiley & Sons, Inc. Publication (2002).
- Matyjaszewski, K.; Sumerlin, B. S.; Tsarevsky, N.V. "Progress in Controlled Radical Polymerization: Mechanisms and Techniques, Cap 17: Aqueous RAFT/MADIX Polymerization: Same Monomers, New Polymers?", Oxford University Press, Inc. Washington, D.C. (2012).
- Mayo, F. "Chain transfer in the polymerization of styrene: The reaction of solvents with free radicals", *Am. Soc.*: 65, p 2324-2329 (1943).
- Meira, G.; Vega, J. "Characterization of Copolymers by Size Exclusion Chromatography", en *Handbook of Size Exclusion Chromatography and Related Techniques* (2nd. Edition); Wu, C., Ed; Chromatographic Science Series; Marcel Dekker, Inc.: New York, Vol. 91, 139-156 (2004).

- Miller, J. N.; Miller, J. C. "Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry". 6<sup>a</sup> edición, Cap 5, Pearson Education Limited UK (2010).
- Minari, R.; Gutierrez, C.; Brandolini, M.; Gonzalez, V.; Yossen, M.; Vega, J.; Gugliotta, L. "Solution polymerization of acrylic acid. A semicontinuous strategy for controlling the molar masses and the reaction temperature", XVIII Internacional Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA), Praga, Rep. Checa (2008a).
- Minari, R.; Rodriguez, V.; Estenoz, D.; Vega, J.; Meira, G.; Gugliotta, L. "Emulsion Polymerization of Isoprene. Estimation of the Branching Exponent with the Help of a Mathematical Model", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 116, No. 1, p 590 (2010).
- Minari, R.; Vega, R.; González, M.; Meira, G.; Gugliotta, L. "Emulsion Polymerization of Styrene with iso-octyl-3-mercaptopropionate as Chain Transfer Agent". J. Appl. Polym. Sci. 109, p 3944-3952 (2008b).
- Minari, R.J.; Gugliotta, L.; Vega, J.; Meira, G. "Continuous Emulsion Copolymerization of Acrylonitrile and Butadiene: Simulation Study for Reducing Transients during Changes of Grade", Ind. Eng. Chem. Res. 46, p 7677-7683. (2007).
- Mishra, M.; Yagci, Y. "Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology", Cap 6, CRC Press, Florida (2009).
- Misra; G. S.; Dubey, L. "Polymerization of acrylamide with persulfate-thiomalic acid initiator", Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition Volume 17, Issue 5, p 1393-1400 (1979).
- Mitchell, T.; Costisella, B. "NMR - From Spectra to Structures: An Experimental Approach", Cap 1, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- Moad, G.; Chiefari, J.; Mayadunne, R.; Moad, C.L.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. "Initiating free radical polymerization", Macromolecular Symposia, 182(3): 65 (2002).
- Moad, G.; Solomon, D.H. "The Chemistry of Radical Polymerization", Cap 3 y 4, Second Edition, Amsterdam, Elsevier (2006).
- Mori, S. "Encyclopedia of Chromatography: GPC-SEC: Effect of Experimental Conditions", p 1-2, Edited by Jack Cazes (2004).

- Myers, R. "Analysis of Polyelectrolytes by GPC-MALS". [www.iscpubs.com/articles/al/a0202mye.pdf](http://www.iscpubs.com/articles/al/a0202mye.pdf).
- Negrete, N. "Síntesis y Caracterización del Poli(ácido acrílico) de Bajo Peso Molecular", Cap 2: Síntesis, Tesis de Maestría en Química, Universidad Autónoma Metropolitana, México (2001).
- Netopilík, M. "Statistical properties of the band-broadening function", *Journal of Chromatography A*, 1133, p 95–103 (2006).
- Nikitin, A.; Hutchinson, R.; Wang, W.; Kalfas, G.; Richards, J.; Bruni, C. "Effect of Intramolecular Transfer to Polymer on Stationary Free-Radical Polymerization of Alkyl Acrylates, Consideration of Solution Polymerization up to High Temperatures", *Macromolecular Reaction Engineering Volume 4, Issue 11-12*, p 691–706 (2010).
- Odian, G. "Principles of polymerization", 4<sup>th</sup> ed. Cap 3 y Cap 4, Wiley, Hoboken, N.J. (2004).
- Olaj, O.; Vana, P.; Zoder, M.; Kornherr, A.; Zifferer, G., "Is the rate constant of chain propagation  $k_p$  in radical polymerization really chain-length independent?", *Macromolecular Rapid Communications*, 21(13): 913 (2000).
- Oliveira, M.; Giordani, D.; Santos, A. "The role of itaconic and fumaric acid in the emulsion copolymerization of methyl methacrylate and n-butyl acrylate", *European Polymer Journal* 42 1196–1205 (2006).
- Omidian, H.; Zohuriaan-Mehr M.; Bouhendi, H. "Aqueous solution polymerization of neutralized acrylic acid using Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> redox pair system under atmospheric conditions", *International Journal of Polymeric Materials* 52, p 307-321 (2003).
- Oyarzún, Juan M. "Pigment Processing: Physico-chemical Principles", Cap 6: The Dispersion Process: Mill Base Optimisation", Vincentz Network GmbH & Co KG, Germany (2000).
- Painter, P.; Coleman, M. "Fundamentals of Polymer Science", 2<sup>nd</sup> ed. Cap 10, Technomic Publication, Pennsylvania (1997).

- Puglisi, C.; Kornblit, F. “Incertidumbre de medición en química analítica. Recta de calibración”, *Boletín Informativo del Sistema Interamericano de Metrología* N° 8, p 5-19 (2002).
- Rantow, F.; Soroush, M.; Grady, M. “Optimal Control of a High-Temperature Semi-Batch Solution Polymerization Reactor”, *American Control Conference*. Portland, OR, USA (2005).
- Richards, J.; Congalidis, J. “Measurement and control of polymerization reactors”, *Computers and Chemical Engineering* 30 p 1447–1463 (2006).
- Richards, S. A.; Hollerton, J. C. “Essential Practical NMR for Organic Chemistry”, Cap 3, 5, 7 y 9, John Wiley & Sons, Ltd. (2011).
- Rico, M. “Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de alta resolución: una herramienta fundamental en Química y Biología Estructural”, *An. Quím.* 107(1), 46–57, (2011).
- Riu, J.; Maroto, A.; Boqué, R.; Rius, F. “Determinación de la trazabilidad en medidas químicas”, *Técnicas de Laboratorio* 261 p 312-315, Grupo de Quimiometría, Cualimetría y Nanosensores, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona (2001).
- Ronco, L.; Minari, R.; Cian, L.; Vega, J.; Gugliotta, L. “Emulsion polymerisation of MMA employing a chain transfer agent of low environmental impact: ISO-octyl-3-mercaptopropionate”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* Volume 91, Issue 4, 599–605 (2013).
- Rosen, M. J. “Surfactants and Interfacial Phenomena”, John Wiley & Sons, New York (1978).
- Sakai, H.; Kihara, Y.; Fujita, T.; Kodani, K.; Nomura, M. “Determination of propagation-rate constant of vinylidene chloride by emulsion polymerization”, *Journal of Polymer Science*, Volume 39, Issue 7, p 1005–1015 (2001).
- Sakota, K.; Okaya, T. “Preparation of cationic polystyrene latexes in the absence of emulsifiers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 20, 1725–1733 (1976a).
- Sakota, K.; Okaya, T. “Preparation and characterization of carboxylated isoprene/styrene copolymer latexes”, *Journal of Applied Polymer Science*, 20, 1735–1744 (1976b).
- Sakota, K.; Okaya, T. “Preparation and characterization of soap-free carboxylated polystyrene latexes”, *Journal of Applied Polymer Science*, 20, 1745–1752 (1976c).

- Santillán Pérez, R. “Efecto de los Grupos Carboxílicos en el Hinchamiento de Látex Poliméricos Multicapa”. Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Instituto Politécnico Nacional. México (2006).
- Sarac, A.S. “Redox Polymerization”, *Progress in Polymer Science*, 24 p 1149–1204 (1999).
- Schork, J.; Deshpande, P.; Leffew, K. “Control of Polymerization Reactors”, Cap 1 y 2, Marcel Dekker, Inc., New York (1993).
- Scott, R.; Peppas, N. “Kinetic study of Acrylic Acid solution Polimerization”, *AIChE Journal* 43(1), p 135-144 (1997).
- Seymour, R.; Carraher, C. “Polymer Chemistry: An Introduction”, Cap 3, Marcel Dekker, Inc., New York (1995).
- Shoaf, G. L.; Poehlein, G. W. “Partition of carboxylic acids in an emulsion copolymerization system”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29, 1701–1709 (1990).
- Shoaf, G. L., Poehlein, G. W. “Kinetics of emulsion copolymerization with acrylic acids”, *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 1213-1237 (1991a).
- Shoaf, G. L., Poehlein, G. W. “Solution and emulsion polymerization with partially neutralized methacrylic acid”, *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 1239- 1257 (1991b).
- Silverstein, R.; Webster, F.; Kiemle, D. J.; Bryce, D. “Spectrometric Identification of Organic Compounds”, Cap 3 y 4, 7th Edition. John Wiley & Sons, Ltd. (2014).
- Soininen, P. “Quantitative  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy: Chemical and Biological Applications”, *Natural and Environmental Sciences* 240, Kuopio University Publications (2008).
- Sjöblom, J. “Emulsion and Emulsion Stability, in *Emulsion and Emulsion Stability*”, U.i. Bergen, Editor. Boca Raton Florida, p. 456-458 (2006).
- Song, M.; Hu, G.; Li, X.; Zhao, B. “Study on the concentration effects in size exclusion chromatography VII. A quantitative verification for the model theory of concentration and molecular mass dependences of hydrodynamic volumes for polydisperse polymers”. *Journal of Chromatography A*, 961 p 155–170 (2002).
- Sorci, G. and Reed, W. “Electrostatically enhanced second and third virial coefficients, viscosity and interparticle correlations for linear polyelectrolytes”, *Macromolecules* 35, p 5218-5227 (2002).

- Sosnovesky, G., "Free radical reactions in preparative organic chemistry", Macmillan Co., New York, p153-192 (1964).
- Spychaj, T. "Low Molecular Weight Polymers of Acrylic Acid and Copolymers with Styrene", *Progress in Organic Coatings*, 17, p 71-88 (1989).
- Stepo, R.; Horie, K.; Kitayama, T.; Abe, A. "Mission and challenges of polymer science and technology", *Pure Appl. Chem.*, 75, No. 10, p. 1359–1369 (2003).
- Stevens., M.P. "Polymer chemistry : an introduction", Oxford University Press, Cap 2, New York (1999).
- Striegel, A.; Yau, W.; Kirkland, J.; Bly, D. "Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography", 2<sup>nd</sup> ed. Cap 9, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2009).
- Swift, G.; "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", John Wiley and Sons, Inc., vol. 1 (2005).
- Sykes, P. "A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry", 6<sup>th</sup> ed. Cap 11, John Wiley & Sons, Inc. Publication (1985).
- Tjiam, C. "Controlling polymer properties in emulsion polymerization via CTA", Doctoral Thesis, School of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Sydney (2012).
- Toh, J.S.; Huang, D.M.; Lovell, P.A.; Gilbert R.G. "Ab initio calculation of the rate coefficient for short-chain branching in free-radical polymerizations", *Polymer*, 42, p 1915-1920 (2001).
- Tripathi, A.; Sundberg, D. "Distribution of Carboxylic Acid Monomers between Water and Monomer Phases: Role of three different carboxylic monomers in acrylate emulsion copolymerization in the presence of reactive emulsifier ", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (9), p 3306–3314 (2013).
- Tripathi, A.; Tsavalas, J.; Sundberg, D. "Partitioning of Functional Monomers in Emulsion Polymerization: Distribution of Carboxylic Acid and Hydroxy (Meth)acrylate Monomers between Water and Polymers", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (16), p 6600–6612 (2014).

- Tyner, D.; Soroush, M.; Grady, M.; Richards, J.; Congalidis, J. "Mathematical modeling and optimization of a semi-batch polymerization reactor", Department of Chemical Engineering, Drexel University, p 1-6 (2000).
- UNEP (United Nations Environment Programme) and OECD/SIDS (Organization for Economic Co-Operation and Development/ Screening Information Data Sets). "Persulfates", p 7 (2005).
- Valdebenito, A.; Encinas, M. "Thiophenols as chain transfer agents in the polymerization of vinyl monomers", *Polymer* 46, p 10658-10662 (2005).
- Vega, R.; Gugliotta, L.; Meira, G. "Emulsion Copolymerization of Acrylonitrile and Butadiene. Semi-Batch Strategies for Controlling Molecular Structure on the Basis of Calorimetric Measurements", *Polymer Reaction Engineering*, 10(1&2), p 59-82 (2002).
- Vicente, M.; BenAmor, S.; Gugliotta, L., Leiza, J.; Asua, J. "Control of Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization Using On-Line Reaction Calorimetry", *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, p 218-227 (2001).
- Wang, W.; Hutchinson, R. "High Temperature Semibatch Free Radical Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate", *Polymer Reaction Engineering* Vol. 289, Issue 1, p 33-42 (2010).
- Wicks, Z.; Jones, F.; Pappas, P.; Wicks, D. "Organic Coatings: Science and Technology, Cap. 21: Pigment Dispersion", Third Edition (2007).
- Williams, P. "Handbook of Industrial Water Soluble Polymers", Cap 3, Blackwell Publishing Ltd. UK (2007).
- Wittenberg, N.; Buback, M.; Stach, M.; Lacík, I. "Chain Transfer to 2-Mercaptoethanol in Methacrylic Acid Polymerization in Aqueous Solution", *Macromolecular Chemistry and Physics* Volume 213, Issue 24, p 2653-2658, (2012).
- Wittenberg, N., Preusser, C., Kattner, H., Stach, M., Lacík, I., Hutchinson, R., Buback, M. "Modeling Acrylic Acid Radical Polymerization in Aqueous Solution", *Macromolecular Reaction Engineering*, Volume 10, Issue 2, p 95-107 (2015).
- Wu, C. "Handbook of Size Exclusion Chromatography", 2<sup>nd</sup> ed. Cap 1, Marcel Dekker, Inc., New York (1995).

- 
- Xue-yi, Y.; V., Dimonie.; Sudol, D.; El-Aasser, M. "Toward an Understanding of the Role of Water-Soluble Oligomers in the Emulsion Polymerization of Styrene-Butadiene-Acrylic Acid. Separation and Characterization of the Water-Soluble Oligomers", *Macromolecules*, 35 (22), 8346-8355 (2002).
- Yamak, H.B. "Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers", *Polymer Science*, Cap. 2, 35-72 (2013).
- Yossen, M. "Caracterización de Polímeros Sintéticos y Naturales por Cromatografía Líquida de Exclusión. Estimación del Ensanchamiento Instrumental y Otros Problemas". Capítulo VI: SEC de Fase Acuosa: Análisis de Algunos Polielectrolitos y Biopolímeros. Tesis de Doctorado en Tecnología Química, FIQ-UNL (2006).
- Zetterlund, P.; Busfield, W.; Jenkins, I. "Free Radical Polymerization of Acrylonitrile: Mass Spectrometric Identification of the Nitroxide-Trapped Oligomers Formed in and Estimated Rate Constants for Each of the First Eight Propagation Steps", *Macromolecules*, 32(24): 8041 (1999).
- Zhou, X., "Evaluation of instantaneous and cumulative models for reactivity ratio estimation with multiresponse scenarios" Tesis de Maestría, Department of Chemical Engineering, University of Waterloo (2004).