

**“Estudio de la dinámica de un sistema  
de polimerización en masa”**

Tesis que presenta:

**José Antonio Arcos Casarrubias**

para la obtención del grado de Doctor en Ciencias.

24 de noviembre de 2004.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

# **“Estudio de la dinámica de un sistema de polimerización en masa”**

## **CAPITULO**

### **1 RESUMEN**

### **2 INTRODUCCIÓN**

### **3 ANTECEDENTES**

- 3.1 Introducción
- 3.2 Polimerización en cadena mediante radicales libres
  - 3.2.1 El coeficiente de la rapidez del proceso de terminación bimolecular
  - 3.2.2 Aproximación de la etapa controlante de la rapidez de reacción
- 3.3 La difusión en los sistemas de polímeros
  - 3.3.1 Modelos de difusión en sistemas de polímeros
  - 3.3.2 Técnicas para la medición del coeficiente de difusión
- 3.4 Métodos experimentales para la medición del coeficiente de terminación bimolecular
  - 3.4.1 Técnicas de polimerización mediante pulsos de láser
  - 3.4.2 Método de la distribución de tamaños de cadena instantánea

### **4 METODOLOGÍA Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

- 4.1 Introducción.
- 4.2 Polimerización en masa de estireno.
- 4.3 Seguimiento de la reacción: gravimetría.
- 4.4 Técnica de resonancia magnética nuclear usando gradiente de campo pulsado.
- 4.5 Experimento del eco del espín
- 4.6 Técnica de cromatografía por exclusión de tamaño.

### **5 DINÁMICA DEL SISTEMA DE POLIMERIZACIÓN EN MASA**

- 5.1 Introducción.
- 5.2 Espectros obtenidos mediante experimentos de resonancia magnética nuclear de protón usando gradiente de campo pulsado.
- 5.3 Difusión de moléculas pequeñas.
- 5.4 Difusión de polímero.
- 5.5 Análisis de datos de difusión de las moléculas pequeñas.
- 5.6 Análisis de datos de difusión del poliestireno.
- 5.7 Conclusiones.

## 6 CINÉTICA DE LA POLIMERIZACIÓN EN MASA DE ESTIRENO

- 6.1 Introducción
- 6.2 Conversión de monómero a polímero.
- 6.3 Rapidez de polimerización.
- 6.4 Evolución de la concentración de radicales libres.
- 6.5 Cromatogramas obtenidos mediante exclusión de tamaños.
- 6.6 Evolución del peso molecular promedio y la polidispersidad.
- 6.7 Evolución de la distribución de pesos moleculares.
- 6.8 Evolución de las distribuciones de cadena.
- 6.9 Estimación del coeficiente de terminación bimolecular.
- 6.10 Comparación del coeficiente de terminación contra el coeficiente de difusión
- 6.11 Conclusiones.

## 7 CONCLUSIONES Y EXTENSIÓN

### APÉNDICES

### BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

## 1. RESUMEN

La técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear usando pulsos de gradientes de campo se implementó en el Laboratorio Central de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, y se usó en un sistema de polimerización en masa de estireno, para medir el coeficiente de difusión de las diferentes especies presentes en el sistema de polimerización, considerando un amplio intervalo de conversión. En México, ésta es la primera vez que se realizan este tipo de mediciones; ahora se dispone de una herramienta útil que podrá ser usada en el estudio de sistemas complejos.

En este trabajo se presenta un modelo fenomenológico para la difusión de moléculas pequeñas, basado en un doble escalamiento, el cual permitió disponer de una función que abarca todo el intervalo de concentración estudiado, cubriendo intervalos de concentración en donde otros modelos no funcionan.

Se obtuvieron datos de coeficiente de difusión de poliestireno en la polimerización en masa, que contemplan hasta el régimen concentrado; este sistema es polidisperso y multicomponente. La difusión se representa adecuadamente mediante una función exponencial distendida, la cual provee de una expresión sencilla y útil con fines de predicción.

Se estimaron los coeficientes de la rapidez del proceso de terminación bimolecular mediante el uso de la distribución de tamaños o longitudes de cadena de los polímeros. Este método provee datos en función de la conversión, y permite asociarlos con el mecanismo que controla la rapidez del proceso de terminación.

Con base en el estudio de la dinámica de la polimerización, se discute la influencia que la difusión tiene sobre el coeficiente de la rapidez del proceso de terminación bimolecular. Los resultados muestran que en el régimen diluido el coeficiente de la rapidez de terminación es independiente del tamaño de los radicales involucrados y, por tanto, la difusión traslacional no es el mecanismo que controla el proceso de terminación bimolecular, sino una difusión efectiva. En tanto que en el régimen semidiluido, se sugiere que la difusión traslacional es el mecanismo que controla la rapidez del proceso de terminación bimolecular.

## 2. INTRODUCCIÓN

La producción industrial de polímeros mediante la polimerización vía radicales libres es muy significativa, tanto en términos de volumen de producción como en dividendos económicos. Como ejemplo de los primeros sólo se mencionarán algunos de los polímeros industrialmente más importantes; éstos son el polietileno, el poliestireno, el cloruro de polivinilo, el acetato de polivinilo, las familias de los poliacrílicos y de los fluoropolímeros, entre otros muchos. Dentro de los segundos existe una producción de polímeros cuyas características de aplicación los agrupan en plásticos de ingeniería o especialidades. Actualmente, el desarrollo de materiales con propiedades deseables y controladas, como son la distribución de pesos moleculares, la polidispersidad, la composición, los grupos funcionales y la arquitectura de la molécula con morfologías de orden de los nanómetros están en plena consolidación. Lo anterior está siendo posible debido a un método novedoso de síntesis de homopolímeros, y particularmente de copolímeros, llamado polimerización radicalica controlada o viviente.<sup>1,2</sup>

Con el propósito de obtener un producto con propiedades controladas, es imprescindible el manejo de los procesos que cesan el crecimiento de la cadena polimérica, a partir de principios científicos y no sólo del conocimiento empírico. En este sentido, actualmente se está trabajando en la dirección de esclarecer las cinéticas de polimerización, particularmente orientados hacia la reacción de terminación.<sup>3</sup> Dado que la reacción de terminación no puede ser totalmente suprimida; no obstante, sí es posible disminuir su intervención hasta el punto que su efecto sobre las propiedades del polímero sean marginales. Por lo tanto, es ineludible el entendimiento básico de los mecanismos que ocasionan la cesantía del crecimiento de la cadena, principalmente los relativos a la terminación bimolecular.

La mayor cantidad de polímero se sintetiza en condiciones de estado huloso, es decir donde la temperatura del sistema es mayor que la temperatura de transición vítrea  $t_g$ . En esta región, con el aumento de la conversión, las reacciones con control químico como son la transferencia de cadena y la propagación, llegan a ser controladas por una etapa difusiva.<sup>4,5</sup> Además, la terminación bimolecular es una reacción que siempre está controlada por la difusión.<sup>4,5</sup> En consecuencia, la comprensión y el modelamiento del coeficiente del proceso de terminación requieren del conocimiento de la dinámica del

sistema de polimerización, particularmente de la difusión de las diferentes especies presentes en el medio de la reacción.

Si bien están publicados numerosos datos de difusión, tanto de diferentes monómeros como disolventes en diversos polímeros con distribución de pesos moleculares angosta, éstos se consiguieron a través de la preparación de disoluciones. Adicionalmente, también están las mediciones de difusión de polímeros en diferentes disolventes, en donde se tiene un control preciso de la polidispersidad del polímero. En este sentido, son sistemas modelo y no constituyen un sistema típico de polimerización en masa, o en solución, según el caso. En este trabajo, se midieron los coeficientes de difusión de las diferentes especies químicas presentes en el medio de reacción, en función de la conversión, y es un acercamiento a la dinámica molecular del sistema de polimerización en masa de estireno. Lo más cercano a este tratamiento son los trabajos del grupo de la Universidad de Sydney<sup>6,7</sup> y de Petit y colaboradores,<sup>8</sup> quienes obtuvieron para una matriz dada de polímero, los coeficientes de difusión de oligómeros en función de la fracción masa de polímero. No obstante, estos sistemas se prepararon mediante disolución de los oligómeros y polímero en un disolvente.

En la introducción del artículo de revisión publicado muy recientemente, en el año 2002 por Beuermann y Buback,<sup>9</sup> se estipula “no obstante la enorme importancia técnica de la polimerización vía radicales libres, la comprensión minuciosa de las cinéticas de polimerización todavía están incompletas”. Allí mismo también se dice que para muchas reacciones de polimerización, las constantes de rapidez de los procesos de propagación y de terminación no se han determinado con precisión. Esta aseveración tiene sustento en la inspección efectuada a la tercera edición del Manual de los Polímeros de Brandup e Immergut,<sup>10</sup> publicada en 1989, en donde se puede observar una dispersión muy grande de los valores tabulados de las constantes de rapidez, aún para sistemas de polimerización cuyas condiciones de reacción son ostensiblemente idénticas. Este artículo realiza una recapitulación de las publicaciones que han aparecido impresas hasta diciembre de 2000 en las diferentes revistas técnicas relativas al campo. El contenido del artículo trata acerca de los coeficientes de rapidez de polimerización vía radicales libres, casi exclusivamente en sistemas masa, evaluados a partir de experimentos con pulsos de láser, y constituye el compendio de los valores más precisos que estén disponibles de manera abierta. La publicación recién mencionada efectúa una compilación de artículos

que están en acuerdo con las sugerencias delineadas en el taller sobre “Modelamiento de la cinética y los procesos de polimerización”<sup>11,12</sup> auspiciada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), en el cual se concluyó que:

Ninguna interpretación de los datos de polimerización vía radicales libres está exenta de hipótesis o modelos, por lo cual es esencial que dichas suposiciones queden claramente enunciadas en los informes de los coeficientes cinéticos.

Se deberá informar de las condiciones experimentales tan minuciosamente como les sea posible, de manera que los datos experimentales sean susceptibles de ser analizados e interpretados mediante modelos alternos; de modo de elaborar la caracterización experimental de los sistemas, y por tanto, poder discriminar entre los distintos modelos propuestos y proponer una interpretación del fenómeno bajo estudio.

Recíprocamente, el disponer de los valores de las constantes de rapidez tiene, finalmente, un sentido práctico, pues permite describir la distribución de pesos moleculares de los polímeros; asimismo, hace factible la simulación, y en consecuencia, se pueden escoger las condiciones de reacción óptimas para conseguir una distribución de pesos moleculares demandada por la aplicación del producto final.

El propósito de la presente tesis es investigar acerca de la dinámica de un sistema de polimerización en masa de estireno y su extensión hacia el coeficiente de terminación bimolecular. Este sistema está bien caracterizado, en concordancia con las recomendaciones hechas por la IUPAC.<sup>11,12</sup> Es bien sabido que el estireno se ha estudiado exhaustivamente, y por lo tanto, los datos de rapidez de polimerización y distribución de pesos moleculares se pueden analizar con mucha certeza, debido al sólido conocimiento que ahora se tiene de  $k_p$ .<sup>9,13</sup> La propuesta que postulamos es que se puede determinar dicho coeficiente mediante dos métodos independientes. El primero se sustenta en la medición de coeficientes de difusión traslacional de las moléculas presentes en el medio de reacción, puesto que el coeficiente de terminación es dependiente de la difusión, como se establece más adelante. La conservación de la masa y la primera ley de Fick de la difusión relacionan el coeficiente de terminación bimolecular con el coeficiente de difusión. El segundo está basado en la medición de la distribución de tamaños de cadena, dado que ésta es consecuencia de los distintos procesos cinéticos

presentes durante la síntesis del polímero, y en este sentido, constituye un registro de los mismos.

En el capítulo 3 se establece el marco fenomenológico y teórico de las reacciones de polimerización en cadena vía radicales libres; particularmente, es de nuestro interés las reacciones de terminación, las cuales siempre están controladas por una etapa difusiva; en consecuencia, se presenta la relación entre el coeficiente de terminación bimolecular y el coeficiente de difusión. También, se discute brevemente acerca de la difusión en sistemas de polímeros y de algunos de los modelos usados para describir el comportamiento difusivo en tales sistemas, mostrando sus limitaciones y alcances. Además, se presentan las diferentes técnicas que se han desarrollado para la determinación del coeficiente de terminación, principalmente las más actuales, como son las basadas en polimerización por pulsos de láser. Finalmente, se desarrolla un modelo de la distribución de tamaños de cadenas, el cual permite hacer interpretaciones de los mecanismos determinantes en la formación del polímero, bajo condiciones particulares de reacción.

El capítulo 4 contiene la metodología usada en la realización del trabajo. Se presentan las condiciones bajo las cuales se efectuó el experimento de polimerización en masa de estireno y el seguimiento del avance de la reacción por gravimetría; se hace hincapié en las dos técnicas que se emplearon para la caracterización de las reacciones de terminación. En este sentido, se presenta la técnica de resonancia magnética nuclear que usa el gradiente de campo pulsado, la cual permitió la medición de los coeficientes de difusión asociados a todas las especies presentes en el medio de reacción. Es pertinente resaltar que es la primera vez que se hace uso de esta técnica en nuestro país. Asimismo, también se argumenta acerca de la medición de la distribución de pesos moleculares por cromatografía de exclusión de tamaños y la relación entre las diferentes maneras de transformar a dicha distribución; además se discute la conveniencia de usar la distribución de longitudes o tamaños de cadena del polímero como una metodología para la determinación de constantes cinéticas.

En el capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos de los coeficientes de difusión de estireno, 2,2'-Azobisisobutironitrilo (AIBN) y poliestireno en función del avance de la reacción, medidos por la técnica de resonancia magnética nuclear usando el

gradiente de campo pulsado. Estos datos se ajustaron a diversos modelos disponibles en las publicaciones internacionales; para las moléculas pequeñas, invariablemente, el ajuste no es adecuado en todo el intervalo de conversión considerado en este trabajo; en consecuencia, fue necesario proponer un modelo basado en un doble escalamiento, como consecuencia de que en la región de transición entre los regímenes semidiluido y concentrado se verifica un cambio en el mecanismo difusivo. En relación a las macromoléculas, su comportamiento difusivo está adecuadamente descrito por el modelo fenomenológico representado por la función exponencial distendida. De este modo, se pudo caracterizar la dinámica del sistema en función de la conversión.

El capítulo 6 muestra los resultados obtenidos de conversión y, particularmente, las distribuciones de pesos moleculares medidas a través de la cromatografía por exclusión de tamaños. Se discute acerca de los mecanismos que pueden ocasionar las formas de las distintas distribuciones mostradas y, finalmente, se determina el cociente del coeficiente de terminación entre la constante de propagación, mediante el ajuste a los datos experimentales de modelos presentados en el capítulo 3. También, se comparan los resultados del coeficiente de terminación bimolecular contra las mediciones experimentales del coeficiente de difusión.

Finalmente, en el capítulo 7 se presentan las conclusiones de este trabajo y sus posibles extensiones hacia otros sistemas de polimerización vía radicales libres.

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1 Introducción

Este capítulo tiene tres secciones independientes pero muy relacionadas entre sí. La primera sección comienza con una descripción fenomenológica de la polimerización en cadena, la cual se lleva a cabo mediante el mecanismo de radicales libres; principalmente se discute acerca de la naturaleza del coeficiente de terminación bimolecular. En este tipo de reacciones, la terminación bimolecular siempre está controlada por una etapa difusiva; lo cual, naturalmente, lleva a presentar la relación del coeficiente de terminación bimolecular con el coeficiente de difusión.

La segunda sección la constituye una discusión de la importancia de la difusión en los sistemas de polímeros, y cómo la dinámica del sistema es determinante en la cinética de reacción global y de la distribución de pesos moleculares. El propósito es el de disponer de un modelo de difusión, el cual permita establecer la dependencia del coeficiente de terminación bimolecular con la concentración y la temperatura. Con base en la literatura, se discuten las bondades y limitaciones de algunos modelos publicados, y que a nuestro criterio, son los más representativos para este tipo de sistemas.

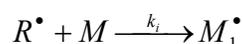
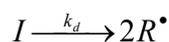
Finalmente, en la tercera sección se presentan los diferentes tratamientos al problema de medición de los coeficientes cinéticos; primordialmente el relativo al coeficiente de terminación bimolecular. Con este propósito se establecen los alcances de dos técnicas: a) La polimerización iniciada mediante pulsos de láser, y b) La técnica de la distribución de longitudes de cadena instantáneas.

#### 3.2 Polimerización en cadena mediante radicales libres

Los monómeros insaturados, nombrados de forma genérica como monómeros vinílicos, son susceptibles de formar macromoléculas mediante la polimerización en cadena vía radicales libres. Esta polimerización en cadena se inicia mediante especies químicas muy reactivas llamadas radicales libres, las cuales son producidas a partir de un compuesto denominado iniciador. El radical libre se adiciona a una molécula de monómero a través de la abertura de su enlace  $\pi$  para formar un nuevo radical; el cual, a

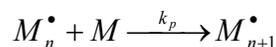
su vez, se adiciona a otro monómero y este proceso se repite muchas veces, de modo que la masa molar del radical en cuestión está aumentando proporcionalmente al número de moléculas de monómero unidas químicamente. Un rasgo característico de este tipo de reacciones químicas es que el centro reactivo se propaga continuamente; la destrucción de dicho centro reactivo ocasiona que cese el crecimiento del polímero. Existen varios libros de texto estupendos acerca de las reacciones de polimerización en cadena.<sup>14-17</sup> A continuación se expone la fenomenología de dichas reacciones.

La polimerización en cadena vía radicales consiste de numerosas reacciones químicas consecutivas que compiten por el dominio de la rapidez de reacción global; éstas se pueden clasificar en tres diferentes tipos: iniciación, propagación y terminación. La reacción de iniciación está integrada por dos etapas; una de ellas es la generación de los radicales, que por lo general es una disociación homolítica del iniciador I para producir un par de radicales  $R^\bullet$ . La segunda etapa incluye la adición de uno de estos radicales a la primera molécula de monómero M para producir la especie monomérica que inicia la cadena  $M_1^\bullet$ . Los mecanismos asociados a cada una de las etapas se bosquejan a continuación



Donde  $k_d$  y  $k_i$  son las constantes de rapidez de los procesos de disociación y de iniciación, respectivamente.

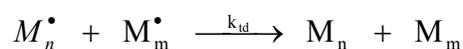
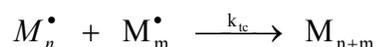
La reacción de propagación consiste en el crecimiento de  $M_1^\bullet$  mediante adiciones sucesivas de un gran número de moléculas de monómero; en ocasiones, este evento llega a repetirse más de mil veces. Cada evento de adición crea un nuevo radical, esencialmente con la misma reactividad que el antecedente; pero con cadena y masa molar mayores. Evidentemente, el tamaño de cadena aumenta en una unidad, en tanto que la masa molar se incrementa en  $M_0$ , la masa molar de la molécula del monómero. El mecanismo general se representa mediante el siguiente esquema



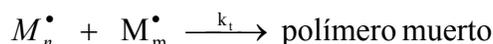
Donde  $M_n^\bullet$  es el radical libre cuyo tamaño de cadena contiene n moléculas de monómero y  $k_p$  es la constante de rapidez del proceso de propagación. Si  $n \gg 1$ , entonces a  $M_n^\bullet$  se le llama macroradical, el cual es una molécula de cadena lineal y de peso molecular grande; en uno de los extremos de la cadena posee un centro químicamente muy reactivo. También, tiene una distribución de masa en el espacio, la cual se representa adecuadamente mediante la consideración de que toda la masa está concentrada en un punto en el espacio, el cual se denomina centro de masa.

La reacción de terminación consiste en la aniquilación mutua de dos radicales, cuyos centros reactivos se destruyen de dos maneras. Si los dos radicales reactantes forman una nueva molécula de polímero, cuyo tamaño es la suma de los tamaños de los dos radicales que le dieron origen, entonces se dice que la terminación es por combinación. Este tipo de reacciones tiene una energía de activación sumamente pequeña, incluso, algunas determinaciones experimentales muestran energías de activación negativas; lo cual hace que este tipo de terminación sea un evento con una altísima probabilidad de ocurrencia.

Por otra parte, si en la reacción de terminación se verifica la abstracción de un hidrógeno, es decir, si un hidrógeno que ocupa la posición *beta* (en relación con el centro reactivo del radical) se transfiere hacia el centro reactivo del otro radical, la consecuencia es la formación de dos moléculas de polímero, las cuales conservan el tamaño de cadena que tenían en el radical que les dio origen; pero una de ellas es saturada y la otra insaturada. La energía de activación de este tipo de reacciones es relativamente alta y, por tanto, es un evento cinético con baja probabilidad de ocurrencia. Los mecanismos de reacción se bosquejan de la siguiente manera

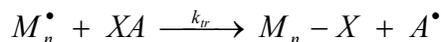


Donde  $k_{tc}$  y  $k_{td}$  son las constantes de rapidez de los procesos de terminación por combinación y por desproporción, respectivamente. Cuando el modo particular de terminación no está especificado, el mecanismo de reacción se esquematiza de la forma siguiente



Aquí, la constante de terminación global está dada por  $k_t = k_{tc} + k_{td}$ .

La reacción de transferencia de cadena no influye en la rapidez global de polimerización; no obstante, sí interviene en la determinación del tamaño del polímero formado. Ésta consiste en la transferencia de un átomo u otra especie química, generalmente hidrógeno, hacia algún compuesto presente en el medio de reacción XA, el cual pudiese ser monómero, iniciador, disolvente o aún el mismo polímero; en ocasiones, intencionalmente se pone algún compuesto químico para este propósito, al cual se le designa como agente de transferencia de cadena. El resultado de la transferencia de cadena es la formación de un polímero sin reactividad química  $M_n-X$  y otro radical nuevo  $A^\bullet$ . El mecanismo es el siguiente



Donde  $k_{tr}$  es la constante de rapidez del proceso de transferencia de cadena.

El enorme número de eventos cinéticos que ocurren sucesiva y simultáneamente durante la síntesis de algún polímero de alto peso molecular, es la causa de que los tamaños de las cadenas sean diferentes, generando una distribución de tamaños de cadenas, o alternativamente, una distribución de pesos moleculares (estrictamente debe ser distribución de masas molares). El tamaño de la cadena y la masa molar están directamente relacionados por la masa molar de la molécula de monómero.

La distribución de pesos moleculares está completamente determinada por los procesos que propician el crecimiento de la cadena y por los que cesan su crecimiento, entre los primeros están la iniciación y la propagación, en tanto que dentro de los

segundos la transferencia de cadena y la terminación bimolecular. Estos procesos pueden estar influenciados, y en ocasiones dominados, por las etapas que afectan la rapidez de reacción, es decir, por etapas que controlan la cinética de polimerización y que pueden tener su origen en algún fenómeno difusivo o en alguno químico. Las variables que influyen en la determinación de la población de cadenas “muertas” son:

1.- La distribución en número de las cadena “vivientes”, es decir con radical libre, las cuales son cadenas de polímero en continuo crecimiento y, por tanto, son las responsables de propagar la reacción.

2.- La rapidez de reacción, es decir, la rapidez de consumo de monómero; o recíprocamente, la tasa a la cual las cadenas “vivientes” aumentan su tamaño o su cantidad.

3.- La tasa del proceso de transferencia de cadena, cuyo mecanismo produce cadenas de polímero “muerto” con el mismo grado de polimerización del radical que le dio origen.

4.- La tasa del proceso de terminación bimolecular por combinación, cuyo mecanismo genera un polímero “muerto” con tamaño de cadena igual a la suma de los tamaños de cadena de los dos radicales que lo crearon.

5.- La tasa del proceso de terminación bimolecular por desproporción, donde el mecanismo genera dos polímeros “muertos” cuyos tamaños de cadena corresponden con los tamaños respectivos que tenían los radicales que los originaron.

### **3.2.1 El coeficiente de la rapidez del proceso de terminación bimolecular.**

Siempre que se considere la reacción de terminación entre dos radicales libres, al menos dos conceptos básicos se deben tener presentes. El primero de ellos se refiere a la evaluación experimental del coeficiente de rapidez de terminación, que con gran frecuencia se obtiene de la relación macroscópica

$$\left. \begin{array}{l} \text{rapidez global de pérdida de radicales} \\ \text{libres debida a la terminación} \end{array} \right\} = 2\langle k_t \rangle [R^\bullet]^2 \quad (3.1)$$

Donde  $[R^\bullet]$  es la concentración global de radicales libres. Sin embargo, con base en la descripción microscópica, el coeficiente de rapidez de terminación sólo puede estar definido para una reacción específica, es decir, que la descripción a nivel molecular se apoya en la definición de  $k_t^{ij}$ , como el coeficiente de rapidez para la terminación entre dos radicales cuyos grados de polimerización son  $i$  y  $j$  respectivamente. Por otra parte,  $[R^\bullet]$  representa la concentración de todos los radicales libres, los cuales tienen todas las longitudes de cadena posibles. Por tanto, el coeficiente de terminación  $\langle k_t \rangle$  de la ecuación anterior debe ser un tipo de valor medio de la distribución de valores de  $k_t^{ij}$ . Una manera de promediar y que ha tenido mucha aceptación es

$$\langle k_t \rangle = \frac{\sum_i \sum_j R_i R_j k_t^{ij}}{[R^\bullet]^2} \quad (3.2)$$

donde  $R_i$  es la concentración de radicales con  $i$  unidades de monómero. En este punto es pertinente analizar las implicaciones del promedio recién definido. La ecuación precedente se expresa desarrollando las sumas

$$\langle k_t \rangle = \frac{R_1 [R_1 k_t^{11} + R_2 k_t^{12} + R_3 k_t^{13} + \dots]}{[R^\bullet] [R^\bullet]} + \frac{R_2 [R_1 k_t^{21} + R_2 k_t^{22} + R_3 k_t^{23}]}{[R^\bullet] [R^\bullet]} + \dots \quad (3.3)$$

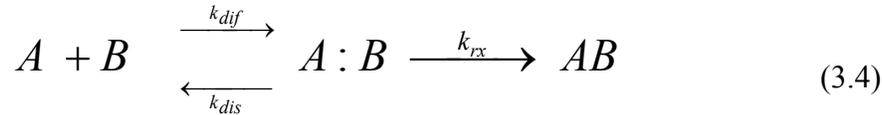
De esta manera se puede establecer que si tenemos dos sistemas de polimerización cuyas  $k_t^{ij}$  sean idénticas, entonces los valores de  $\langle k_t \rangle$  observados en ambos sistemas sólo serán exactamente idénticos si y sólo si todos los valores de  $R_i [R^\bullet]$  son los mismos en estos dos sistemas. Es decir, lo que formalmente debe esperarse es que para sistemas idénticos (mismo monómero y temperatura de reacción), los valores de  $\langle k_t \rangle$  sean diferentes con la variación de la concentración de iniciador.

Al segundo concepto le concierne la etapa que controla el proceso de terminación. Las reacciones con control por parte de la difusión se presentan cuando la rapidez de la etapa difusiva es significativamente menor que la rapidez correspondiente a la etapa de la reacción química. Este fenómeno se puede constatar en sistemas ordinarios no viscosos, pero con reacciones químicas muy rápidas; también como en reacciones, normalmente con control químico, pero en medios altamente viscosos.

En los sistemas de polímeros, la influencia sobre la reactividad de las especies químicas por parte del movimiento molecular y los procesos de difusión es más común y diversa, en relación con el caso de reacciones entre moléculas pequeñas. Lo anterior obedece a que los macroradicales tienen un tamaño grande y su conformación en solución cambia continuamente; además, la presencia de polímero en el medio de reacción hace que la viscosidad del medio se incremente notoriamente. En estos sistemas se recurre a la hipótesis, ampliamente aceptada, de que la terminación entre dos radicales con  $i$  y  $j$  unidades de monómero respectivamente, es controlada por una etapa difusiva.

### ***3.2.2 Aproximación de la etapa controlante de la rapidez de reacción***

Una reacción química común en solución ocurre después de numerosas colisiones entre las especies reactivas; sin embargo, no todas las colisiones son efectivas. Una situación particular se presenta cuando los procesos difusivos se tornan más importantes debido a la alta viscosidad del medio; así pues, una vez que dos moléculas colisionaron, éstas permanecen un tiempo mayor a una distancia apropiada que les permita reaccionar entre sí, porque tienen tiempo para poder posicionarse en la orientación adecuada para reaccionar. Mita y Horie<sup>18</sup> publicaron un artículo de revisión, donde clasifican en cuatro tipos a las reacciones en los sistemas de polimerización que están controladas por la difusión. Este grupo de reacciones puede ser concebido como un proceso constituido por tres etapas, de acuerdo con el modelo del par vecino (encounter-pair model), en donde se toma en consideración a la etapa difusiva que acerca a las dos especies reactivas A y B hasta una vecindad A:B, en donde dichas especies están en posibilidad de reaccionar entre sí para formar el producto AB. Este último paso es irreversible, dado que en los sistemas de polímeros sintetizados mediante radicales libres, la formación del producto es termodinámicamente muy favorecida. Este modelo está formulado en la siguiente ecuación química



En donde  $k_{dif}$  es la constante del proceso difusivo para la formación del par vecino A:B,  $k_{dis}$  es la constante del proceso de primer orden para la disociación del par vecino y  $k_{rx}$  es la constante del proceso de primer orden para la conversión del par vecino a producto.

La rapidez de la reacción, con la suposición del estado estacionario para la concentración del par vecino [A:B], está dado por la siguiente ecuación

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_{rx}[A : B] = \frac{k_{rx}k_{dif}}{k_{rx} + k_{dis}} [A][B] = \langle k_t \rangle [A][B] \quad (3.5)$$

$\langle k_t \rangle$  es el coeficiente global del proceso de terminación bimolecular. En reacciones químicas no elementales y múltiples, la resistencia global a llevar a cabo precisamente la reacción química se evalúa de manera que las resistencias de cada una de las etapas sean aditivas. En el caso de la ecuación (3.4), la resistencia global está dada por la siguiente expresión

$$\frac{1}{\langle k_t \rangle} = \frac{1}{k_{dif}} + \frac{1}{k_{quim}} \quad (3.6)$$

En la ecuación anterior, el primer término del lado derecho representa la resistencia opuesta por la difusión, en tanto que el segundo término se refiere a la resistencia ocasionada por la etapa química.  $k_{quim}$  está dado por la siguiente relación entre constantes:  $k_{quim} = k_{rx}k_{dif}/k_{dis}$

El proceso de terminación bimolecular es un fenómeno intrínsecamente muy complejo, en el cual están involucrados diferentes mecanismos de reacción que provocan la cesantía del crecimiento de la cadena de los radicales, y consecuentemente, generan la distribución de masas moleculares del polímero. En su artículo publicado en 1962,

Benson y North<sup>4</sup> sugirieron que el proceso de terminación bimolecular está constituido por tres etapas. Si dos radicales han de aniquilarse, es decir de reaccionar entre sí, entonces deberá verificarse la siguiente secuencia de etapas. Primeramente, los centros de masa de ambos radicales deben acercarse hasta una distancia que posibilite la interacción de sus respectivos grupos activos, a través del rompimiento y la formación de enlaces covalentes mediante sus electrones de valencia. Esta etapa es una situación física donde los centros de masa se trasladan desde una posición alejada hasta una vecindad que les confiere cierta interacción a sus centros activos. Es evidente que el mecanismo que domina la etapa es la difusión traslacional de los centros de masa.

En la segunda etapa, los centros activos de los radicales deberán posicionarse frente a frente para que pueda llevarse a cabo la terminación. También resulta claro que para esta situación, la difusión es nuevamente quien controla la etapa. Sin embargo, dos posibilidades se presentan: una de ellas es simplemente el movimiento en el espacio del sitio activo y que corresponde con el movimiento de un segmento de la cadena, por lo cual se le denomina difusión segmental. Este movimiento debe ser más rápido que el movimiento del centro de masa; sin embargo, la distancia efectiva o desplazamiento es mucho menor que la correspondiente al centro de masa. La otra posibilidad consiste en la difusión del centro activo debida al crecimiento de la cadena, ocasionado por la reacción de propagación de la cadena. Ésta es preponderante cuando el radical tiene un tamaño muy grande o cuando la viscosidad del medio impide su traslación.

Finalmente, la tercera etapa es la reacción química entre los dos radicales. Como todas las reacciones químicas, ésta también está caracterizada por una energía de activación. Cuando la reacción de terminación es del tipo de combinación, como lo es para los radicales provenientes del estireno, entonces el mecanismo es del tipo de fisión simple y, por tanto, no existe una barrera energética para la formación del complejo activado. Así lo estipula la teoría del estado de transición; consecuentemente, esta etapa es muy rápida y no es la etapa que controla el proceso de terminación bimolecular.

En resumen, los argumentos recientemente esgrimidos sustentan la etapa que controla la rapidez global del proceso de terminación. Ésta siempre es una etapa difusiva, dado que  $k_{dif} \ll k_{rx}$ . Por consiguiente, con base en la ecuación (3.6), la constante global del proceso está dada por

$$\langle k_t \rangle = k_{dif} \quad (3.7)$$

Ahora, debe plantearse cómo relacionar el coeficiente de terminación con un modelo de la difusión molecular.}

La relación de la  $k_{dif}$  con el coeficiente de difusión  $D$  la proporciona la ecuación de Smoluchowski.<sup>19</sup> En su derivación, la cual se basa en balances de masa, se supuso a las moléculas reactivas como esferas duras. A continuación se presenta la deducción para la situación que aquí se está tratando.

Considérese la reacción hacia la derecha (productos) esquematizada por la ecuación (3.4). Supóngase que la especie B, de radio  $R_B$  y concentración  $[B]$ , se encuentra diluida y estacionaria en la solución; además, está situada en el centro de una esfera de radio  $R$  y volumen  $1/[B]N_0$  ( $N_0$  es la constante de Avogadro). Para que una molécula de A reaccione con una molécula de B, la primera debe alcanzar el centro de la esfera. El balance general de masa de la especie A en el volumen encerrado por la envolvente esférica es

$$\left. \begin{array}{l} \text{rapidez de acumulación} \\ \text{de masa de A en el} \\ \text{volumen del sistema} \end{array} \right\} = \left. \begin{array}{l} \text{flujo difusivo de A} \\ \text{hacia el interior del} \\ \text{volumen del sistema} \end{array} \right\} - \left. \begin{array}{l} \text{flujo difusivo de A} \\ \text{hacia el exterior del} \\ \text{volumen del sistema} \end{array} \right\} - \left. \begin{array}{l} \text{rapidez de consumo} \\ \text{de masa de A en el} \\ \text{volumen del sistema} \end{array} \right\}$$

Ahora, con la condición del estado estacionario, la ecuación de balance anterior se reduce a la siguiente

$$\left. \begin{array}{l} \text{rapidez de consumo} \\ \text{de masa de A en el} \\ \text{volumen del sistema} \end{array} \right\} = \left. \begin{array}{l} \text{Flujo neto de A} \\ \text{hacia el volumen} \\ \text{del sistema} \end{array} \right\}$$

La expresión anterior es equivalente a la siguiente aseveración

$$\left( \begin{array}{l} \text{rapidez de reacción} \\ \text{de A por unidad de} \\ \text{volumen} \end{array} \right) (\text{volumen del sistema}) = \left( \begin{array}{l} \text{flujo difusivo de A} \\ \text{hacia el interior de} \\ \text{la envolvente} \end{array} \right)$$

La igualdad anterior formulada en el lenguaje matemático queda como

$$r_A \frac{1}{[B]N_0} = 4\pi R^2 j_A \quad (3.8)$$

donde  $r_A$  es la rapidez de reacción de la especie A y  $j_A$  es la densidad de flujo molar de A a través de la superficie envolvente. La cuestión consiste en obtener la densidad de flujo molar difusivo de A; en consecuencia, se plantea el balance de masa a través de un cascarón esférico de espesor infinitesimal, en el estado estacionario y sin reacción química, el cual expresado en coordenadas esféricas conduce a la siguiente ecuación diferencial

$$0 = -\frac{1}{R^2} \frac{d(R^2 j_A)}{dR} \quad (3.9)$$

Si en la ecuación anterior, la densidad de flujo molar de A se estima mediante la primera ley de Fick, para lo cual se tiene que si el gradiente de concentración de A sólo se establece en la dirección radial, es decir, en la dirección de R, la densidad de flujo molar es

$$j_A = -D_A \frac{d[A]}{dR} \quad (3.10)$$

Combinando (3.9) y (3.10) se llega a la siguiente ecuación diferencial

$$0 = \frac{D_A}{R^2} \frac{d}{dR} \left( R^2 \frac{d[A]}{dR} \right) \quad (3.11)$$

la cual está sujeta a las condiciones a la frontera siguientes

$$R = \sigma_{AB}; \quad [A] = 0 \quad (3.12.a)$$

$$R \rightarrow \infty; \quad [A] = [A]_{(seno)} \quad (3.12.b)$$

$\sigma_{AB}$  es la distancia de colisión entre las especies A y B;  $[A]_{(seno)}$  es la concentración de A en el seno de la fase, la cual tiene un valor constante en el estado estacionario.

La solución de la ecuación (3.11) y las condiciones de frontera proporcionan el perfil de concentración de A, es decir

$$[A] = [A]_{seno} \left( 1 - \frac{\sigma_{AB}}{R} \right) \quad (3.13)$$

Mediante la sustitución del perfil de concentración en la ecuación (3.10) se evalúa la densidad de flujo molar de A

$$j_A = \frac{[A]_{seno} D_A \sigma_{AB}}{R^2} \quad (3.14)$$

Por otra parte, la rapidez de reacción de la especie A, correspondiente a una reacción bimolecular entre las especies A y B, según el modelo dado en (3.4), está determinada mediante el siguiente modelo tipo ley de potencias

$$r_A = -\frac{d[A]}{dt} = \langle k_t \rangle [A][B] \quad (3.15)$$

Ahora, sustituyendo la relación del perfil de concentración de la especie A y la expresión para la rapidez de consumo de la misma especie, ecuaciones (3.13) y (3.15) respectivamente, en la ecuación de balance (3.8), se llega a la siguiente igualdad

$$\langle k_t \rangle [A][B] \frac{1}{[B]N_0} = 4\pi R^2 \left( \frac{D_A \sigma_{AB}}{R^2} \right) [A]_{\text{seno}} \quad (3.16)$$

La concentración de A en la ecuación (3.15) se refiere a la concentración de A en el seno de la fase, es decir que  $[A] = [A]_{\text{seno}}$ . Cancelando términos semejantes, se llega a la relación buscada entre la constante de terminación bimolecular con el coeficiente de difusión

$$\langle k_t \rangle = 4\pi N_0 D_A \sigma_{AB} \quad (3.17)$$

### 3.3 La difusión en los sistemas de polímeros

La difusión de especies químicas de tamaño pequeño (monómero, disolvente y aditivos), así como la de oligómeros y polímeros de alto peso molecular, es una propiedad dinámica importante de los sistemas de polímeros, y tiene relevancia en muchas áreas de procesamiento y aplicación de los polímeros. Por ejemplo: en procesos semicontinuos de polimerización en emulsión “sembrada” es determinante durante el desarrollo de la morfología de un material compuesto,<sup>20</sup> en las operaciones de separación mediante membranas establece la rapidez del proceso,<sup>21</sup> a través del conocimiento de los procesos difusivos se llegó a constituir las tecnologías de dosificación controlada de fármacos.<sup>22,23</sup> También se puede obtener información acerca de la difusión de plastificantes en polielectrolitos,<sup>24</sup> de las interacciones moleculares y la formación de fases en sistemas autoorganizados y coloides.<sup>25-27</sup> En particular, en la polimerización vía radicales libres la difusión llega a ser controlante de la rapidez de polimerización, especialmente a conversiones intermedia y alta, y es determinante de la distribución de pesos moleculares.<sup>4,5,17</sup>

#### 3.3.1 Modelos de difusión en sistemas de polímeros

La difusión de las moléculas depende de la concentración de polímero, temperatura, de las propiedades particulares de las moléculas difusoras, como pueden

ser su tamaño y forma, de las interacciones entre las especies químicas<sup>28,29</sup> y de la dinámica del mallado.<sup>30</sup>

Existen publicados numerosos modelos de difusión en sistemas de polímeros, tanto teóricos como semiempíricos; sin embargo, la interpretación de los resultados experimentales no ha sido tarea fácil.<sup>28,31-33</sup> Tirrel,<sup>34</sup> von Meerwall,<sup>35</sup> y más recientemente, Massaro y Zhu<sup>36</sup> revisaron el tema. En sus trabajos muestran la utilidad y las limitaciones de los diferentes modelos, los cuales abarcan diferentes tratamientos: volumen libre, el efecto de obstáculos u obstrucción, coeficientes de fricción e interacciones hidrodinámicas, y tipos barrera de potencial. Casi todos ellos muestran una correlación adecuada entre el coeficiente de difusión y las variables concentración y temperatura, en intervalos de concentración diluido y semidiluido; no obstante, ninguno puede representar el comportamiento difusivo en el régimen concentrado. De estos modelos, los que mejor representan el comportamiento difusivo, exceptuando al modelo de volumen libre, sólo ajustan bien hasta concentración de polímero cercana a  $0.4 \text{ g ml}^{-1}$ . En relación con el modelo de volumen libre, éste es difícil de usar debido a que requiere de numerosos parámetros obtenidos experimentalmente, como son la densidad o viscosidad en función de la temperatura, los coeficientes de expansión térmica y las constantes de Williams-Landel-Ferry; sin embargo, si uno dispone de todos los parámetros requeridos, el modelo de volumen libre sí predice satisfactoriamente el comportamiento del coeficiente de difusión en función, tanto de la concentración de polímero como de la temperatura, en el estado huloso, y falla en la vecindad de la  $t_g$  y en el estado vítreo. Adicionalmente, en un sistema ternario, el número de parámetros requeridos es mucho mayor, lo cual lo hace impráctico.

Alternativamente, para considerar la difusión a concentración mayor a  $0.4 \text{ g ml}^{-1}$ , se ha recurrido a modelos completamente empíricos. En este sentido, Karlsson y colaboradores<sup>37</sup> propusieron un modelo para estimar el coeficiente de difusión de moléculas cuyo tamaño fuese cercano al correspondiente a los monómeros vinílicos comunes, es decir, cuya masa molar relativa fuese cercana a 100, y que se difundían en una malla de algún polímero de tipo vinílico. Para conseguir su propósito, los citados autores hicieron una recopilación de datos experimentales del coeficiente de difusión de diversos monómeros publicados en la literatura; el criterio que establecieron para la selección de los datos fue que la malla de polímero fuese de un único compuesto y que

los datos abarcaran un intervalo de fracción de masa de polímero amplio, desde cero hasta lo más cercano posible a 1.0. Sin embargo, no existen datos para un solo monómero que comprendan este intervalo deseado, puesto que no hay a la fecha una técnica de medición susceptible de realizar este cometido, sin que se altere la naturaleza del sistema bajo estudio. En consecuencia, se tiene que recurrir a ensamblar los valores producidos por diferentes técnicas, aún para especies modificadas y que no corresponden al monómero considerado. Una dificultad adicional se encuentra en la escasez de datos para región vítrea, debido a que el coeficiente de difusión en esta zona es muy pequeño, del orden de  $10^{-14}$  cm<sup>2</sup> s.

### **3.3.2 Técnicas para la medición del coeficiente de difusión**

La técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear junto con gradientes de campo pulsados (PFG-NMR) es susceptible de medir directamente los coeficientes de difusión de las especies presentes, sin alterar el seno del sistema, y que ello sea el origen del error de la medición; sin embargo, el límite de medición de esta técnica<sup>38,39</sup> está cercano a  $10^{-10}$  cm<sup>2</sup> s, de modo que únicamente puede producir datos mayores a este valor y que corresponden al estado huloso. Otra alternativa es la dispersión de Rayleigh forzada, FRS de sus siglas del inglés. Esta técnica es la que con mayor frecuencia se emplea en la región vítrea; no obstante, requiere de moléculas fotosensibles, muchas de ellas tienen tamaño mayor al de los monómeros vinílicos, y en consecuencia, los resultados producidos se deben escalar para estimar el coeficiente de difusión de la molécula de interés.

El sistema que los mencionados autores pudieron seleccionar fue el de disoluciones de polimetacrilato de metilo (PMMA) a 50 °C; con estos datos se logró una curva que muestra la forma funcional del coeficiente de difusión del monómero contra la fracción de masa de PMMA. El primer conjunto de datos experimentales se tomó del trabajo de Faldi y colaboradores,<sup>38</sup> quienes midieron la difusión de metacrilato de metilo (MMA) en soluciones de PMMA/MMA mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear usando gradientes de campo pulsados, y obtuvieron datos en el intervalo de fracción de masa de 0 a 0.69; también, a través de dispersión de Rayleigh forzada se obtuvieron datos en el intervalo de 0.545 hasta 0.81, usando como trazador 2 - (4,5-dihidro-4,4-dimetil-3(2H)-oxo-2-tienilideno) - 4,5 - dihidro - 4,4 - dimetil - 3(2H) - tiofenona,

cuyo acrónimo es TTI, su concentración se mantuvo entre 0.4 y 0.6 % en peso. Estos datos corresponden al estado huloso. El tamaño de la molécula de TTI es mayor al correspondiente de MMA por alrededor de 70 %.<sup>38</sup> Los autores estimaron el valor de coeficiente de difusión de MMA a través de un método de escalamiento basado en la teoría de volumen libre.

El segundo conjunto de datos se extrajo del trabajo de Tonge y colaboradores,<sup>40</sup> quienes midieron el coeficiente de difusión de camforquinona (CQ) en disoluciones de PMMA e isobutirato de metilo, mediante FRS, a 50 °C, y cuyo intervalo de concentración de polímero abarca desde 0.78 hasta 0.9. La concentración de CQ fue de 0.5 % en peso. Estos datos están por debajo y por encima de la transición vítrea, y son complementarios a los datos de Faldi.<sup>38</sup> El principal inconveniente que presentan estos datos es que la molécula de camforquinona tiene un tamaño mayor que el correspondiente a MMA, y por tanto, se difunde más lentamente. Para estimar el coeficiente de difusión de MMA, los autores recurrieron a un ley de escalamiento propuesta por Griffiths et al.<sup>41</sup>

En este sentido, Griffiths et al,<sup>41</sup> con el propósito de lograr una ley de escalamiento, realizaron mediciones del coeficiente de difusión de MMA y de sus oligómeros, cuyos grados de polimerización comprenden desde 1 hasta 10, en dos matrices de polímero diferentes: polimetacrilato de metilo y polimetacrilato de butilo; la fracción de masa se varió desde cero hasta 0.4 y se ajustó mediante la disolución del polímero en isobutirato de metilo. El modelo propuesto es

$$D_i = \frac{D_{mon}}{i^{(0.664+2.02w_p)}} \quad (3.18)$$

donde  $i$  es el grado de polimerización y  $w_p$  la fracción de masa de polímero. Dado que el tamaño de oligómeros usados por estos autores abarcan el tamaño de la camforquinona, se juzgó útil esta ecuación para relacionar el coeficiente de difusión de MMA con el de CQ a través de la siguiente relación

$$D_{MMA} = D_{CQ} \left( \frac{M_{CQ}}{M_{MMA}} \right)^{(0.664+2.02w_p)} \quad (3.19)$$

donde  $M_{CQ}$  y  $M_{MMA}$  son la masa molar de la camforquinona y del metacrilato de metilo respectivamente.

Los datos de Tonge y colaboradores<sup>40</sup> están afectados por una alta incertidumbre, la cual es consecuencia de la enorme dependencia que presenta la difusión con la concentración en esta región de trabajo. Además, los datos de Griffiths et al,<sup>41</sup> de los cuales se obtuvo el modelo ley de escalamiento, solamente abarcan hasta fracción de masa de 0.4; sin embargo, Karlsson y colaboradores<sup>37</sup> hacen una extrapolación con los datos de Tonge y colaboradores,<sup>40</sup> cuyos intervalo de experimentación fue mayor a 0.7. En consecuencia, hay que tomar con mucha reserva el buen desempeño del modelo de escalamiento de Griffiths et al<sup>41</sup> en esta extrapolación.

Adicionalmente, con el propósito de disponer de un modelo predictivo, existe la necesidad de correlacionar los datos del coeficiente de difusión con la temperatura; así, los datos corregidos o hipotéticos del coeficiente de difusión de MMA en disoluciones de PMMA se relacionaron con la temperatura a través de otro conjunto de datos: Zhang y Wang<sup>42</sup> midieron mediante FRS la difusión de diacetileno en PMMA a diferentes temperaturas, las cuales comprendieron desde 96 hasta 130 °C. La concentración de diacetileno se mantuvo cercana a 0.9 %. El diacetileno tiene tamaño y masa molar similar al del MMA, y por lo tanto, Karlsson y colaboradores<sup>37</sup> asumieron que no es necesario ningún escalamiento o corrección por tamaño, y que éstos representan bien el comportamiento de MMA. En cuanto a escalar los datos Zhang y Wang<sup>42</sup> a temperaturas menores de 96 ° C, se requiere de expresiones que relacionen la temperatura de transición vítrea de la solución polímero/monómero con la fracción de masa de polímero. Estas correlaciones fueron obtenidas por Faldi et al<sup>38</sup> a través de calorimetría diferencial de barrido.

En resumen, el modelo empírico obtenido por Karlsson y colaboradores<sup>37</sup> para la difusión de monómero en poliestireno a 70 ° C se presenta a continuación

$$\begin{array}{ll}
 \log D = -4.428 - 1.842w_p & 0 \leq w_p < 0.795 \\
 \log D = 23.290 - 37.0w_p & 0.795 \leq w_p < 0.927 \\
 \log D = 146.542 - 170.0w_p & 0.927 \leq w_p < 0.945 \\
 \log D = -13.7 - 0.5w_p & 0.945 \leq w_p < 1
 \end{array} \quad (3.20)$$

Sin embargo, este modelo empírico está sustentado en supuestos que no son ciertos en la gran mayoría de las veces, sin embargo, no existe otra forma de correlacionar los datos de difusión con la temperatura y con la concentración.

### **3.4 Métodos experimentales para la medición de la constante de terminación bimolecular**

Se ha establecido que en la polimerización en cadena (vía radicales libres) existen diferentes constantes de rapidez asociadas a diversos procesos cinéticos, como son la iniciación, la propagación, la terminación y la transferencia de cadena, entre los más comunes; y dada la naturaleza intrincada de estas reacciones de polimerización, se dificulta la obtención de las constantes individuales. La determinación de tales constantes de rapidez no siempre es posible a través de mediciones en condición de estado estacionario. Los datos de tasa de polimerización obtenidos en el estado estacionario sólo permiten la evaluación de la constante de la rapidez de iniciación; no obstante, también es posible obtener la relación  $k_p/k_t^{1/2}$  a través de la expresión para la rapidez de polimerización  $R_p$ , dada por la siguiente ecuación

$$R_p = k_p C_M \left( \frac{R_{ini}}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (3.21)$$

dado que  $R_p$ , la rapidez de iniciación  $R_{ini}$  y la concentración de monómero  $C_M$  son cantidades conmensurables. Sin embargo, en condiciones de operación en estado estacionario, la medición de cada una de las constantes de rapidez, y particularmente la constante de terminación bimolecular, requiere la determinación precisa de la concentración de radicales  $[R^\bullet]$ . En este sentido, la técnica que posibilita la medición directa de los radicales que propagan la reacción es la espectroscopía de resonancia del espín del electrón o paramagnética (ESR). No obstante, en condición de estado estacionario, la abundancia de radicales libres con frecuencia es muy escasa, de modo que la determinación precisa de  $[R^\bullet]$  en espectrómetros disponibles comercialmente puede ser inasequible<sup>9</sup>. En general, hasta muy recientemente, la determinación de  $k_t$  requería de la combinación de datos obtenidos en el estado estacionario con datos

obtenidos de experimentos en estado transiente. Por otra parte, con implementación de técnicas acopladas en línea, las cuales se basan en provocar la polimerización mediante un pulso de láser y la detección de la conversión de monómero a polímero, a través de técnicas espectroscópicas de infrarrojo, se está logrando mediciones precisas de  $k_t$  sin tener que recurrir al estado estacionario.

Las técnicas de la cinética de polimerización en estado transiente requieren de una fuente controlada y estable que genere una irrupción de radicales libres, posteriormente se analiza el decaimiento de la rapidez de polimerización; ordinariamente, este procedimiento se repite en varias ocasiones. Los radicales libres son generados, por lo general, mediante radiación electromagnética, preferiblemente, de una sola frecuencia; el intervalo posible de frecuencias va desde el espectro de luz visible hasta radiación gamma; en ocasiones, en sistemas de polimerización heterogéneos, también se suele usar electrones.

Durante décadas, la investigación relativa a la cinética química en sistemas de polimerización vía radicales libres, particularmente con el propósito de determinar las constantes de rapidez individuales, estuvo sustentada en el método del sector rotatorio clásico (SR). Esta técnica se constituyó en la más confiable, y quizás la más usada; baste señalar que todavía hoy, en la tercera edición del manual de los polímeros editado por Brandup e Immergut<sup>10</sup>, se consigna que muchos de los valores recopilados fueron determinados por este método, y también que es una de las técnicas más usadas en la determinación de las constantes cinéticas. Por ejemplo, Matheson et al<sup>43-45</sup> determinaron  $k_p$  y  $k_t$  en función de la temperatura para los monómeros vinílicos industrialmente más importantes: estireno, metacrilato de metilo, acrilato de metilo y acetato de vinilo. Este método combina intervalos iluminados y oscuros de manera alternada; y desde luego que requiere el análisis de la rapidez de polimerización como una función del período, es decir de un ciclo durante el cual transcurren un intervalo iluminado y otro oscuro.

Ineludiblemente, si el propósito es determinar los valores individuales de las constantes de rapidez, entonces se tienen que combinar las determinaciones efectuadas con el método del sector rotatorio y los experimentos de polimerización en estado estacionario, puesto que individualmente, ambos métodos sólo pueden determinar el cociente entre dos constantes de rapidez. De este modo, se tienen dos valores

independientes para los cocientes de interés, y por tanto, se puede establecer el valor de cada una de las constantes de rapidez.

A finales de la década de los ochentas, el método del sector rotatorio clásico comenzó a perder su preeminencia, principalmente debido a dos circunstancias. Una de ellas fue el establecimiento de un nuevo método, mucho más preciso, y conocido como polimerización mediante pulsos de láser o PLP, por sus siglas del inglés. La segunda de ellas es el argumento de que el proceso de terminación está controlado por fenómenos difusivos, y por tanto, debe existir alguna dependencia con el tamaño de los radicales, lo cual hace que  $k_t$  sea, sin lugar a duda, un coeficiente de la rapidez del proceso de terminación y no una constante de rapidez, y por tanto, esta técnica ya no es adecuada, debido a que en su desarrollo nunca se considera la dependencia de  $k_t$  con el tamaño del radical.

### **3.4.1 Técnicas de polimerización mediante pulsos de láser**

Un avance muy reciente, y que contribuyó al éxito de las técnicas de la cinética de polimerización mediante pulsos de láser, lo constituyó la implementación de láseres excímeros pulsados, mediante los cuales se puede conseguir pulsos de duración de unos pocos nanosegundos, y que crean instantáneamente las concentraciones de radicales preestablecidas o generan un perfil de concentración de radicales.

Dentro de los diversos métodos existentes, el consolidado actualmente, se basa en la conjunción de la polimerización mediante pulsos de láser y cromatografía por exclusión de tamaños, PLP-SEC, de sus siglas del inglés. Es el método recomendado, en su tercer comunicado,<sup>9,13</sup> por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada para la determinación de  $k_p$ , mediante el cual se ha validado la constante del estireno; también se ha informado de las constantes de muchos monómeros más.<sup>9</sup> Los pioneros en el desarrollo de esta técnica lo constituyeron dos grupos; por un lado están Aleksandrov y colaboradores,<sup>46</sup> quienes delinearon las posibilidades de esta técnicas; sin embargo, la consolidación se debe a Olaj y colaboradores,<sup>47,48</sup> de la Universidad de Viena, Austria. De manera general, este método utiliza el pulso de luz del láser, el cual origina súbitamente una gran cantidad de radicales libres; variando la rapidez de repetición de los pulsos de láser se puede generar oleadas de radicales libres a tiempos preestablecidos.

Evidentemente que la secuencia de los pulsos tiene un efecto sobre el patrón de la distribución de pesos moleculares del polímero producido. A continuación se debe medir la distribución de pesos moleculares mediante cromatografía por exclusión de tamaño y realizar su posterior análisis, para lo cual se requiere de un modelo de la distribución de pesos moleculares; además, se recomienda ampliamente la simulación de la distribución de pesos moleculares de manera de reproducir la distribución experimental.

Los experimentos de PLP – SEC están dirigidos hacia la obtención de  $k_p$ ; no obstante, diversos grupos de investigación<sup>49-51</sup> también han señalado que a partir de estos experimentos sí hay manera de producir información de  $k_t$ , siempre que se disponga de datos de la rapidez global de polimerización, o alternativamente, la concentración de radicales libres inducidos por los pulsos. Olaj y Schnöll-Bitai<sup>48</sup> mostraron que  $k_t$  se puede conocer de la relación siguiente

$$k_t = \frac{k_p^2 [M]^2 (3 - \zeta)}{L_w R_0} \quad (3.22)$$

donde  $\zeta$  es la contribución relativa de la desproporción al proceso de terminación,  $L_w$  es el grado de polimerización promedio en masa y  $R_0$  es la rapidez de polimerización global en condiciones pseudo-estacionarias. También se demostró que esta ecuación es válida en cualquier sistema de polimerización en condiciones pseudo-estacionarias, siempre y cuando esté ausente el proceso de transferencia de cadena y que  $k_t$  sea independiente del tamaño de la cadena; pero la desventaja principal es que las determinaciones de  $k_t$  están restringidas a situaciones de baja conversión, donde  $k_t$  no muestre dependencia con la concentración de polímero.

Es evidente la importancia de las reacciones de terminación, y por tanto, la necesidad de conocer los coeficientes de terminación; en consecuencia, el método que recientemente se desarrolló para este propósito, es el de polimerización mediante un pulso de láser en línea con la espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR), y que a la fecha sólo en la Universidad George-August de Göttingen, Alemania, se están realizando estas determinaciones. Una de las causas de que este método no esté ampliamente establecido en otros laboratorios tiene que ver con la dificultad de realizar experimentos exitosos, puesto que se debe registrar el avance de la reacción provocado por uno solo de los

pulsos de láser, que en las mejores condiciones corresponde a valores alrededor del 2 % de conversión de monómero; pero el principal impedimento está en disponer de algún equipo de espectroscopía de NIR cuya resolución esté en el orden de microsegundos. A continuación se describe brevemente el método.

La conversión de monómero a polímero se induce con un único pulso de láser excímero de XeF, ordinariamente de 20 ns de duración y operando con una longitud de onda de 351 nm. El pulso de láser se desvía hacia la celda de polimerización mediante espejos de UV, los cuales son transparentes en la región de infrarrojo e infrarrojo cercano. A través de un obturador (photo-shutter), se seleccionan pulsos individuales o un número de ellos previamente establecidos. Un detector de UV mide la intensidad de cada uno de los pulsos. La celda de polimerización está diseñada para operar a alta presión, es cilíndrica y está provista con dos ventanas de zafiro, las cuales permiten la entrada de la radiación hacia el interior de la celda, tanto del pulso de láser como del equipo de IR/NIR.

El equipo de monitoreo de la conversión está constituido por una lámpara de halógeno con resistencia de tungsteno (75 W), un monocromador BM 50, dos lentes de CaF<sub>2</sub>, dos filtros de silicio, espejo elipsoidal y una unidad de detección equipada con un detector cuya resolución en el espacio de tiempo es de 2 μs. La luz proveniente de la lámpara se concentra hacia la celda de polimerización mediante una lente; después de que ésta penetró y atravesó la celda, otro lente enfoca la luz hacia el monocromador, donde ésta se difracta, luego se selecciona a la radiación cuya longitud de onda corresponde a la región del infrarrojo cercano y a través del espejo elipsoidal, ésta radiación se transmite hacia el detector de NIR. Los filtros protegen al detector, asegurando que éste reciba la intensidad de luz adecuada. La señal en el detector se digitaliza y se transfiere a una computadora para su registro y análisis posterior. Información más puntual de la construcción del equipo está en la tesis doctoral de Kowollik.<sup>50</sup>

En el trabajo original de Schweer<sup>51</sup> y de Bubak y Schweer<sup>52</sup> está la derivación de un modelo de conversión en función del tiempo para estos sistemas de polimerización, en donde se establecen las hipótesis siguientes: (1) se genera una concentración inicial e instantánea de radicales libres  $C_R^0$ ; (2) el pulso de láser crea una distribución muy angosta de radicales libres cuyo grado de polimerización aumenta linealmente con el

tiempo; además, la propagación es independiente del tamaño de la cadena, y por tanto, la ecuación de variación de la concentración de monómero  $C_M$  sigue la siguiente ecuación

$$\frac{dC_M}{dt} = -k_p C_M t \quad (3.23)$$

(3) en un sistema donde no hay generación de radicales libres, la terminación ocurre por terminación bimolecular; y además, la terminación también es independiente del tamaño de la cadena, la variación de la concentración de radicales libres  $C_R$  está dada por

$$\frac{dC_R}{dt} = -2k_t C_R^2 \quad (3.24)$$

Así, como resultado de las tres hipótesis anteriores se pudo establecer el siguiente modelo

$$\frac{C_M(t)}{C_M^0} = \left(2k_t C_R^0 t + 1\right)^{-\frac{k_p}{2k_t}} \quad (3.25)$$

Ahora resulta claro que el ajuste a la ecuación (3.25) de los datos experimentales de conversión contra tiempo, obtenidos de la señal del espectrómetro de NIR, permite obtener  $k_p/k_t$  y  $k_t C_R^0$  para algún experimento en particular. La suposición de que  $k_p$  es independiente del tamaño de la cadena es adecuada, pero no lo es para  $k_t$ , de modo que esta dependencia no puede ser ignorada, y por tanto, el coeficiente de rapidez que resulta del ajuste anterior es un valor promedio.

Este método permitió obtener las diferentes  $k_t$  correspondientes a la familia de los acrilatos, puesto que el cociente de la señal de NIR a ruido es alto, y por tanto, se consigue una gráfica de conversión contra tiempo muy limpia. Lo anterior es consecuencia de un valor relativamente pequeño de  $k_t$  y otro relativamente grande de  $k_p$ .<sup>54</sup> Sin embargo, este método no se ha podido aplicar satisfactoriamente a metracrilato

de metilo<sup>54</sup> ni a estireno,<sup>55</sup> entre otros monómeros, debido, precisamente a condiciones inversas, donde  $k_t$  es relativamente alta y  $k_p$  pequeña.

Para situaciones donde el pulso de láser induce un valor de conversión extremadamente pequeño, se implementó una técnica diferente de experimento mediante pulso de láser, la cual se conoce como polimerización mediante secuencia de pulsos de láser,<sup>56</sup> (PS)-PLP de sus siglas en inglés. Es un método pseudoestacionario que consiste en lo siguiente: el uso de una secuencia de pulsos, establecida ordinariamente entre 100 y 1000 pulsos espaciados regularmente, provoca en el sistema la conversión de monómero a polímero, y por tanto, una variación en la concentración de monómero. Este cambio en la concentración se mide a través de espectroscopía de NIR, registrando los espectros antes y después de cada pulso de láser, con el propósito de contabilizar la conversión producida por la secuencia; de modo que se puede fijar el parámetro de conversión por pulso  $\Delta C_M$ , simplemente dividiendo la conversión lograda durante la secuencia de pulsos entre el inverso de la frecuencia de los pulsos  $\nu$ . Invariablemente, para determinar el valor de  $k_t$  se debe conocer, de experimentos independientes y con precisión, a  $k_p$ ; así,  $k_t$  se conoce mediante un procedimiento iterativo a partir de las siguientes ecuaciones

$$k_t C_{r,\max} = C_{abs} k_t \phi + \left[ (C_{abs} k_t \phi)^2 + C_{abs} k_t \phi \nu \right]^{0.5} \quad (3.26)$$

$$k_t \phi = \frac{k_p \phi C_M \left[ \ln(2k_t C_{r,\max} \nu^{-1} + 1) \right]}{2|\Delta C_M|} \quad (3.27)$$

donde  $C_{abs}$  es la concentración de fotones de pulso de láser absorbidos por el fotoiniciador,  $\phi$  es la eficiencia cuántica del iniciador, que por lo general adquiere un valor cercano a 1. Para iniciar la iteración, se supone un valor de  $k_t \phi$ , luego se calcula  $k_t C_{r,\max}$  a través de la ecuación (3.26) y, posteriormente se estima un nuevo valor de  $k_t \phi$  mediante (3.27). Este procedimiento continúa hasta que la iteración lleve a un valor de convergencia.

Los estudios sobre la cinética de terminación mediante pulsos de láser se han realizado, casi exclusivamente, a presiones elevadas; esta condición presenta una gran ventaja: el valor de  $k_p$  es mayor con el aumento de la presión, y a la vez,  $k_t$  lo disminuye. En consecuencia, el cociente  $k_p/k_t$  aumenta significativamente su valor con el aumento de la presión, lo cual se ve reflejado en una sustancial mejora del cociente de la señal de NIR entre el ruido experimental. En el caso particular de la polimerización en masa estireno, Buback y Kuchta<sup>56</sup> realizaron estudios exhaustivos sobre  $k_t$  mediante el método de (PS)-PLP. Sólo recientemente, Buback y colaboradores<sup>57</sup> han usado el método de SP-PLP con el mismo propósito. Ambos resultados mostraron excelente concordancia. Asimismo, con los datos de (PS)-PLP se obtuvo una correlación de  $k_t$  promedio en función de la temperatura y la presión<sup>58</sup>, representada en la ecuación (3.28)

$$\ln \langle k_t \rangle = 20.785 - 1.050 \times 10^{-3} P + 5.2 \times 10^{-8} P^2 - \frac{753}{T} + \frac{0.106}{T} P \quad (3.28)$$

donde P está en bar, T en kelvin y  $\langle k_t \rangle$  en  $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . La validez de la ecuación anterior está circunscrita hasta conversión de 20 %, en el intervalo de temperatura de 30 a 90 °C, y presión menor de 2 800 bar.

A continuación se hace referencia a los trabajos publicados sobre  $k_t$  desde otra perspectiva: el modelamiento de la distribución de pesos moleculares con fines de lograr información acerca de los mecanismos que cesan el crecimiento de la cadena.

### **3.4.2 Método de la distribución de tamaños de cadenas instantánea**

La distribución de pesos moleculares es, en sentido cinético, un registro de muchos de los procesos cinéticos que ocurren durante la formación del polímero; en consecuencia, la comparación de modelos de la distribución de pesos moleculares contra datos obtenidos de la medición de la distribución de pesos moleculares, y su posterior análisis, pueden aportar inferencias mecanísticas. Con este propósito, los modelos de la distribución de pesos moleculares se establecen a partir de ecuaciones cinéticas, las cuales contabilizan el balance de población de cadenas de polímero “viviente” y el balance de población de cadenas de polímero “muerto”. En su derivación, y con base en diferentes situaciones físicas, diversas hipótesis son supuestas; sin embargo, con el

objetivo de ver el impacto de una hipótesis sobre la distribución, la solución del conjunto de ecuaciones se propone considerando únicamente alguna hipótesis e ignorando las restantes.

### 3.4.2.1 Balance de población de radicales libres

Sea  $R_i$  la concentración molar de radicales libres o cadenas de polímero “viviente” con grado de polimerización  $i$ . El sistema de ecuaciones de variación para la población de cadenas de polímero “viviente” es<sup>59</sup>

$$\frac{dR_1}{dt} = 2fk_d[I] + k_{tr}[M] \sum_{j=2}^{\infty} R_j - k_p^1[M]R_1 - 2R_1 \sum_{j=1}^{\infty} k_t^{1j} R_j \quad (3.29a)$$

$$\frac{dR_i}{dt} = k_p^{i-1}[M]R_{i-1} - k_p^i[M]R_i - k_{tr}[M]R_i - 2R_i \sum_{j=1}^{\infty} k_t^{ij} R_j \quad i > 1 \quad (3.29b)$$

La rapidez de generación de radicales libres procedentes de iniciador químico es  $2fk_d[I]$ , donde  $f$  es la eficiencia del iniciador,  $k_d$  es la constante de la rapidez de disociación del iniciador e  $[I]$  es la concentración molar del iniciador. Además, se supone que cada evento de descomposición del iniciador crea dos radicales libres susceptibles de iniciar la polimerización.

La rapidez de propagación de la reacción es  $k_p^i[M]R_i$ , donde  $k_p^i$  es el coeficiente de la rapidez de propagación de la reacción y depende del grado de polimerización del radical en cuestión;  $[M]$  es la concentración molar de monómero.

La rapidez de transferencia de cadena hacia monómero es  $k_{tr}[M]R_i$ , donde  $k_{tr}$  es la constante de la rapidez de transferencia de cadena hacia monómero.

Finalmente, la rapidez de terminación bimolecular es  $2R_i \sum_{j=i}^{\infty} k_t^{ij} R_j$ , donde  $k_t^{ij}$  es el coeficiente de la rapidez de terminación bimolecular entre dos radicales cuyos grados de polimerización son  $i$  y  $j$  respectivamente; en el proceso de terminación, donde la etapa controlante es un paso difusivo, se debe considerar la dependencia de  $k_t^{ij}$  con el tamaño

de las cadenas. El factor 2 aparece porque la rapidez del proceso de terminación es el doble que la rapidez del proceso de desaparición del radical con grado de polimerización  $i$ . En este balance es irrelevante distinguir los mecanismos mediante los cuales se aniquilan los radicales.

### 3.4.2.2 Balance de población de polímeros

Ahora se formula el balance de población de cadenas de polímero “muerto”. Esta población se establece por los procesos de cesantía del crecimiento de cadena, los cuales son la transferencia de cadena hacia monómero, la terminación bimolecular por combinación y la terminación bimolecular por desproporción. Mediante la terminación, una cadena de polímero “muerto” con grado de polimerización  $i$  se puede formar por la combinación de dos radicales cuyas cadenas tienen grados de polimerización  $i-j$  y  $j$ , respectivamente; y también se pueden producir por la desproporción entre dos radicales, uno de los cuales con grado de polimerización  $i$  y el otro con cualquier grado de polimerización. La rapidez de producción de cadenas de polímero “muerto” con grado de polimerización  $i$  está dada por<sup>59</sup>

$$\frac{d\hat{P}_i}{dt} = k_{tr}[M]R_i + 2\sum_{j=1}^{i-1} k_{tc}^{j,i-j} R_j R_{i-j} + 2R_i \sum_{j=1}^{\infty} k_{td}^{i,j} R_j \quad (3.30)$$

El símbolo  $\hat{P}_i$  denota la distribución acumulada de cadenas de polímero “muerto”, es decir que representa a la totalidad de las cadenas de polímero que se han formado desde el inicio de la polimerización hasta algún momento que se considere. La distribución instantánea de cadenas de polímero “muerto” constituye la población de polímero “muerto” que se ha formando en un tiempo específico, y su relación con  $\hat{P}_i$  está dada por

$$P_i = \frac{d\hat{P}_i}{dt} \quad (3.31)$$

### 3.4.2.3 Soluciones aproximadas al balance de población de radicales libres

Resulta evidente a partir de la ecuación (3.30), que para conocer la distribución de cadenas de polímero “muerto”, es necesario resolver el conjunto de ecuaciones correspondientes a la distribución de cadenas de polímero “vivo”, ecuaciones (3.29a) y (3.29b). Con este propósito, Russell et al<sup>5</sup> propusieron y justificaron la aproximación de variable discreta a variable continua, en el entendido de que ésta es válida siempre que  $R_i$  no varíe abruptamente con el grado de polimerización  $i$ , sino que  $\Delta R_i/\Delta i$  se mantenga aproximadamente constante, con la cual se puede usar la identidad siguiente

$$k_p^i R_i - k_p^{i-1} R_{i-1} = \frac{k_p^i R_i - k_p^{i-1} R_{i-1}}{i - (i-1)} = \frac{\Delta(k_p^i R_i)}{\Delta i} = \frac{\partial [k_p(N)R(N)]}{\partial N} \quad (3.32)$$

donde  $N$  es ahora el grado de polimerización y es una variable continua. El tratamiento que a continuación se presenta fue, esencialmente, propuesto por Clay y Gilbert.<sup>59</sup> Así, el conjunto de ecuaciones diferenciales y en diferencias (3.29b) se transforman en la ecuación integro-diferencial parcial no lineal siguiente, en la cual se ha ignorado el proceso de iniciación debido al iniciador químico

$$\frac{\partial R(N)}{\partial t} = -k_t [M] R(N) - [M] \frac{\partial [k_p(N)R(N)]}{\partial N} - 2R(N) \int_1^{\infty} k_t(N, N') R(N') dN' \quad N > 1 \quad (3.33)$$

La forma de esta ecuación es consecuencia de la naturaleza de la población de radicales, los cuales forman redes de reacción fuertemente interdependientes. Como tal, dicha ecuación no tiene una solución sencilla; sin embargo, por lo general, se propone la solución en estado pseudo estacionario, lo cual implica que la variación de la concentración de radicales con cualquier grado de polimerización no varía significativamente en el tiempo, debido a que la rapidez del proceso de generación de radicales y la rapidez del proceso de aniquilamiento de los mismos son opuestas y de la misma magnitud. No obstante, esta hipótesis no se cumple en condiciones de conversión alta, y particularmente durante la aparición del efecto gel, puesto que la concentración de radicales aumenta sensiblemente en función de la conversión.

Con la consideración del estado estacionario y el supuesto de que la constante de propagación es independiente del tamaño de la cadena, y mediante la separación de variables, la ecuación (3.33) se reduce a la siguiente ecuación

$$\frac{dR(N)}{R(N)} = -\frac{k_{tr}}{k_p} dN - \frac{2}{k_p[M]} \left[ \int_1^\infty k_t(N, N') R(N') dN' \right] dN \quad N > 1 \quad (3.34)$$

Integrando entre límites se obtiene

$$R(N) = R(1) \exp \left[ -\frac{k_{tr}}{k_p} (N-1) - \frac{2}{k_p[M]} \int_1^N \int_1^\infty k_t(N'', N') R(N') dN' dN'' \right] \quad N > 1 \quad (3.35)$$

La ecuación (3.35) es una ecuación integral y tampoco tiene una solución sencilla debido a que no se conoce la dependencia de  $k_t$  con el tamaño de las cadenas. No obstante, a través de diferentes supuestos para el mismo, y que permiten su simplificación, se puede conseguir una solución aproximada, la cual es de utilidad cuando se lleva a cabo el análisis de la forma funcional de la distribución de radicales libres, dado que ésta es un indicativo del impacto que tiene el modelo de  $k_t$  utilizado.

En primera instancia se considera que la constante de terminación es independiente del tamaño de cadena del radical; además, se hace uso de la definición de la concentración total de radicales libres, o sea

$$[R] = \int_1^\infty R(N) dN \quad (3.36)$$

con lo cual la ecuación (3.35) se rescribe así

$$R(N) = R(1) \exp \left[ -\frac{k_{tr}[M](N-1) + 2k_t[R] \int_1^N dN'}{k_p[M]} \right] \quad N > 1 \quad (3.37)$$

y su solución está dada por la siguiente función

$$R(N) = R(1) \exp \left[ - \frac{k_{tr}[M] + 2k_t[R]}{k_p[M]} (N-1) \right] \quad N > 1 \quad (3.38)$$

La cual expresa que la población de radicales libres disminuye exponencialmente con el aumento del grado de polimerización; también que depende de la concentración de monómero y de la concentración total de radicales libres.

En segundo lugar, se utiliza un modelo del coeficiente de terminación promedio, el cual está ponderado por la función de distribución de radicales libres  $R(N)$ , y por tanto, depende de la distribución de tamaños de cadena de los radicales. La definición de este promedio es

$$\langle k_t \rangle = \frac{\int_1^\infty \int_1^\infty k_t(N'', N') R(N') R(N'') dN' dN''}{\int_1^\infty \int_1^\infty R(N) R(N') dN dN'} \quad (3.39)$$

Con el propósito de usar la definición anterior en la ecuación (3.35), ésta última se describe de la siguiente manera

$$R(N) = R(1) \exp \left[ - \frac{k_{tr}}{k_p} (N-1) - \frac{2 \int_1^\infty \int_1^\infty R(N) R(N') dN dN'}{k_p [M] \int_1^\infty R(N) dN} \int_1^N \left[ \frac{\int_1^\infty \int_1^\infty k_t(N'', N') R(N') R(N'') dN' dN''}{\int_1^\infty \int_1^\infty R(N) R(N') dN dN'} \right] dN'' \right] \quad N > 1 \quad (3.40)$$

Luego se hace uso de las definiciones de  $\langle k_t \rangle$  y de  $[R]$ , con lo cual se llega a la siguiente expresión

$$R(N) = R(1) \exp \left[ - \frac{k_{tr}}{k_p} (N-1) - \frac{2[R][R] \int_1^N \langle k_t \rangle dN'}{k_p [M][R]} \right] \quad N > 1 \quad (3.41)$$

Finalmente, la solución buscada es

$$R(N) = R(1) \exp \left[ - \frac{k_{tr}[M] + 2[R]\langle k_t \rangle}{k_p[M]} (N-1) \right] \quad N > 1 \quad (3.42)$$

Nuevamente se aprecia que la población de radicales libres disminuye exponencialmente con el aumento del grado de polimerización; también que la distribución de radicales libres depende de la concentración de monómero y de la totalidad de los radicales libres.

#### 3.4.2.4 Soluciones aproximadas al balance de población de polímeros

Ahora pongamos atención a la distribución de polímeros “muertos”. A continuación se presenta el balance de población de polímeros “muertos” escrito en función de la variable continua  $N$ , el cual es el equivalente al balance representado por la ecuación (3.30) y que está formulado en función de variable discreta. De este modo se tiene la expresión análoga

$$P(N) = \frac{\partial \hat{P}(N)}{\partial t} = k_{tr}[M]R(N) + \int_1^{N-1} k_{tc}(N', N-N')R(N')R(N-N')dN' + 2R(N) \int_1^{\infty} k_{td}(N, N')R(N')dN' \quad (3.43)$$

Notemos que la ecuación (3.43) representa la rapidez instantánea de producción de polímero “muerto” con grado de polimerización  $N$ . Además, la contribución del proceso de transferencia de cadena a la distribución de cadenas de polímero “muerto” es proporcional a  $R(N)$  para cualquier valor de  $N > 1$ .

(a) Se considera a  $k_t$  independiente del tamaño de la cadena

Ahora se presenta una solución analítica aproximada de la ecuación (3.43), donde se recurre a la hipótesis considerada anteriormente de que la constante de terminación es independiente del tamaño de los radicales; en consecuencia, la mencionada ecuación se reduce a la siguiente

$$P(N) = k_r [M] R(N) + k_{tc} \int_1^{N-1} R(N') R(N - N') dN' + 2R(N) k_{td} \int_1^{\infty} R(N) dN \quad (3.44)$$

para encontrar su solución se recurre a la ecuación (3.38) que expresa la funcionalidad de  $R(N)$  con  $N$ . Con la finalidad de simplificar la notación, se hace uso de la siguiente definición

$$\Lambda = -\frac{k_r [M] + 2k_t [R]}{k_p [M]} \quad (3.45)$$

donde  $k_t$  incluye a las constantes  $k_{tc}$  y  $k_{td}$ ; con lo cual la ecuación (3.38) se describe llegando a la siguiente expresión

$$R(N) = R(1) \exp[-\Lambda(N-1)] \quad N > 1 \quad (3.46)$$

Luego, mediante su utilización en (3.44) se tiene la siguiente expresión

$$\begin{aligned} P(N) = & k_r [M] R(1) \exp[\Lambda(N-1)] \\ & + k_{tc} \int_1^{N-1} R(1) \exp[\Lambda(N'-1)] R(1) \exp[\Lambda[(N-1)-(N'-1)]] dN' \\ & + 2k_{td} [R] R(1) \exp[\Lambda(N-1)] \end{aligned} \quad N > 1$$

Cancelando términos semejantes

$$\begin{aligned} P(N) = & k_r [M] R(1) \exp[\Lambda(N-1)] \\ & + [R(1)]^2 k_{tc} \int_1^{N-1} \exp[\Lambda(N-1)] dN' + 2k_{td} [R] R(1) \exp[\Lambda(N-1)] \end{aligned} \quad N > 1$$

integrando, evaluando la integral y factorizando términos comunes se consigue la siguiente ecuación

$$\begin{aligned} P(N) = & R(1) (k_r [M] + 2k_{td} [R]) \exp[\Lambda(N-1)] \\ & + [R(1)]^2 k_{tc} (N-2) \exp[\Lambda(N-1)] \end{aligned} \quad N > 1 \quad (3.47)$$

Considerando la situación correspondiente a tamaños de cadenas grandes:  $N \gg 1$ , la ecuación anterior (3.47) se reduce a la expresión siguiente

$$P(N) = R(1) \left[ k_{tr} [M] + 2k_{td} [R] \right] \exp[\Lambda N] + [R(1)]^2 k_{tc} (N) \exp[\Lambda N] \quad N \gg 1 \quad (3.48)$$

La ecuación anterior muestra una dependencia con la concentración de monómero y con la concentración total de radicales libres; además, que tanto el proceso de transferencia de cadena como el proceso de terminación por desproporción, producen en la distribución de cadenas de polímero “muerto” una dependencia exponencial con el grado de polimerización. Asimismo, el proceso de terminación por combinación produce en la distribución de polímeros “muertos” una dependencia proporcional al producto  $N \exp(N)$ . En principio, en un experimento de polimerización en masa se pueden distinguir ambos procesos para la terminación, si dicho experimento se realiza con una alta concentración de iniciador, de modo que la rapidez del proceso de transferencia fuese lenta en comparación con las rapidezces de los procesos de terminación.

Si la terminación mediante desproporción es el proceso cuya frecuencia de ocurrencia es muy alta en relación con el modo de combinación, lo cual implica que  $k_{td} \gg k_{tc}$ , entonces la gráfica semilogarítmica de  $P(N)$  contra  $N$  resultaría ser lineal y la pendiente está dada por

$$\text{pendiente} = \Lambda_{td} = - \frac{2k_{td} [R]}{k_p [M]} \quad (3.49)$$

En contraparte, si el proceso que con mayor frecuencia se presenta es la terminación mediante combinación, entonces  $k_{tc} \gg k_{td}$ , y la gráfica semilogarítmica de  $P(N)/N$  contra  $N$  debe ser lineal, donde la pendiente ahora está dado por

$$\text{pendiente} = \Lambda_{tc} = - \frac{2k_{tc} [R]}{k_p [M]} \quad (3.50)$$

En el caso de que ambos procesos estuvieran presentes, y por tanto, contribuyesen a la distribución de tamaños de cadenas de polímero “muerto”, la forma de

dicha distribución en la gráfica semilogarítmica de  $P(N)$  contra  $N$  debería presentar un máximo en

$$N = - \frac{[R(1)]k_{tc} + 2k_{td}[R]\Lambda}{[R(1)]\Lambda k_{tc}} \quad (3.51)$$

Este resultado se consigue ignorando el proceso de transferencia de cadena y después de buscar un extremo en la ecuación (3.48). Fenomenológicamente, este máximo es consecuencia de la distribución de tamaños de cadena de los radicales libres, puesto que el número de radicales disminuye con el aumento de su tamaño. Así, la probabilidad de terminación entre radicales con cadenas cortas es baja debido al escaso número de combinaciones posibles; igualmente, la terminación entre cadenas extremadamente grandes es prácticamente nula, pues el número de combinaciones entre tales macroradicales también es bajo y su probabilidad es casi inexistente. Consecuentemente, el mayor número de combinaciones posibles se centra en el hecho de que con el aumento del grado de polimerización del polímero “muerto” generado por combinación, el número de combinaciones posibles también aumenta, es decir que existe un mayor número de combinaciones entre pares de radicales para formar un polímero con un determinado grado de polimerización, y lógicamente, la probabilidad de que ocurra el evento es relativamente alta.

(b) Se considera al coeficiente de terminación promedio  $\langle k_t \rangle$

Ahora regresemos a la situación en donde los coeficientes de terminación  $k_{tc}$  y  $k_{td}$  muestran una dependencia con el grado de polimerización. Primero, se hace la consideración de que la terminación se verifica mediante desproporción, lo cual implica que  $k_{td} \gg k_{tc}$ . Analizando la ecuación (3.43), se deduce que la distribución de polímero “muerto”  $P(N)$  es proporcional a la distribución de radicales libres  $R(N)$ ; y además tiene la misma dependencia con  $N$ , como lo muestra la ecuación (3.42), donde  $\langle kt \rangle = \langle k_{td} \rangle$ , es decir

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{\ln R(N)}{N} \right) = - \left( \frac{k_{tr}[M] + \langle k_{td} \rangle [R]}{k_p[M]} \right) \quad (3.52a)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{\ln P(N)}{N} \right) = - \left( \frac{k_{tr}[M] + \langle k_{td} \rangle [R]}{k_p[M]} \right) \quad (3.52b)$$

De manera que la distribución de longitudes o tamaños de cadena del polímero, cuando se presenta en una gráfica semilogarítmica de  $P(N)$  contra  $N$ , debe exhibir una región lineal para valores de  $N$  grandes, cuya pendiente está dada por

$$pendiente = \Lambda = - \frac{k_{tr}[M] + \langle k_{td} \rangle [R]}{k_p[M]} \quad (3.53)$$

Ahora se considera la situación donde la terminación ocurre mediante la combinación, que es el caso del estireno. Si dos radicales se aniquilan entre sí, la manera más probable de que ésta se verifique es a través de la terminación entre un radical pequeño y otro grande, a la cual se la llama terminación corta-larga.<sup>60</sup> En consecuencia, la longitud de la cadena resultante del polímero “muerto” es muy cercana al tamaño correspondiente del macroradical, y la distribución de tamaños de polímero “muerto” resultante  $P(N)$  se puede aproximar a la distribución de macroradicales que participan en la terminación  $R(N)$ , de modo que la dependencia de  $P(N)$  con  $N$  es muy parecida a la dependencia mostrada por  $R(N)$  con  $N$ , para valores grandes de  $N$ , de acuerdo con la ecuación (3.42), donde  $\langle k_t \rangle = \langle k_{tc} \rangle$ . Consecuentemente, se establece que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{\ln R(N)}{N} \right) = - \left( \frac{k_{tr}[M] + \langle k_{tc} \rangle [R]}{k_p[M]} \right) \quad (3.54a)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{\ln P(N)}{N} \right) = - \left( \frac{k_{tr}[M] + \langle k_{tc} \rangle [R]}{k_p[M]} \right) \quad (3.54b)$$

Nuevamente, cuando se presenta una gráfica semilogarítmica de  $P(N)$  contra  $N$ , se debe exhibir una región lineal para valores de  $N$  grandes, cuya pendiente está dada por

$$pendiente = \Lambda = - \frac{k_{tr}[M] + \langle k_{tc} \rangle [R]}{k_p[M]} \quad (3.55)$$

El ajuste de los datos experimentales de  $P(N)$  a la ecuación (3.53), o en su caso a la ecuación (3.55), permite la determinación del coeficiente de terminación, previo conocimiento de  $k_p$  y  $k_{tr}$ , los cuales se evalúan a través de experimentos independientes. Los valores de  $[R]$  y  $[M]$  se conocen a partir del seguimiento de la conversión de monómero a polímero, como se explicará en el capítulo 6.

## **4. METODOLOGÍA Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

### **4.1 Introducción**

En el sistema de polimerización en masa que se estudia en la presente tesis se requiere tener una reacción con control por parte de la terminación; en este sentido, se llevó a cabo el experimento con una alta concentración de iniciador químico, para favorecer el proceso de terminación bimolecular, y consecuentemente, menguar los otros mecanismos que también cesan el crecimiento de la cadena, por ejemplo la transferencia. Además, con el propósito de medir la autodifusión mediante Resonancia Magnética Nuclear usando gradientes de campo pulsados, se recurrió a usar tubos angostos de 5 mm de diámetro externo, en donde se llevó a cabo la polimerización, sumergidos en un baño de temperatura regulada.

### **4.2 Polimerización en masa de estireno.**

Al estireno (PEMEX) se le removió el inhibidor mediante destilación a presión reducida con punto de ebullición de 38-39 °C y fue usado inmediatamente. El iniciador utilizado fue 2,2'-azobisisobutironitrilo, AIBN (AKZO); se recrystalizó de metanol, secado a temperatura ambiente y presión de vacío. La polimerización en masa de estireno se efectuó de la siguiente manera: se preparó una disolución 8.5 % en peso de AIBN en estireno frío (5 °C), se le burbujeó nitrógeno de alta pureza durante 12 minutos, posteriormente se puso 0.5 ml de la disolución en tubos de vidrio para RMN de 5 mm de diámetro externo (WILMAD), finalmente se sellaron con septa y fueron pesados en balanza analítica. Con anterioridad se registró la masa de cada uno de los tubos y sus septa correspondientes, de modo que por diferencias en las pesadas se registró, con precisión, la masa de la disolución de estireno y AIBN depositada en cada uno de los tubos. Inmediatamente, todos los tubos fueron sumergidos en baño de agua a 70 °C; a diferentes tiempos se fue sustrayendo un par de ellos y se les enfrió en nitrógeno líquido para detener la reacción. Los tubos permanecieron en el termo con nitrógeno líquido hasta su análisis. De cada par de tubos removidos, uno de ellos fue usado en la medición

del coeficiente de difusión y el otro mantenido como blanco; ambas muestra fueron usadas en la determinación del avance de la reacción mediante gravimetría.

### **4.3 Seguimiento de la reacción: gravimetría**

El tubo mantenido como blanco se usó para determinar la conversión, de modo que la masa en él contenida se disolvió en cloroformo y se le agregó hidroquinona para impedir que la polimerización se reactivase. Posteriormente, se precipitó con metanol y se filtró a través de membranas (MILLIPORE) con tamaño de poro de 0.22 micras. Estas muestras fueron secadas en estufa con vacío a 60 °C. La masa del precipitado retenido en la membrana nuevamente fue registrada en la balanza. De esta manera, la determinación de la conversión fraccional es directa y está dada por

$$x = \frac{m_p}{m_s} \quad (4.1)$$

donde  $m_p$  es la masa de polímero formada en cualquier tiempo, y  $m_s$  es la masa de disolución puesta al inicio del experimento.

### **4.4 Técnica de resonancia magnética nuclear usando gradiente de campo pulsado.**

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear está basada en la transición inducida en los núcleos atómicos, entre diferentes niveles de energía, debida a la interacción del momento dipolar de los núcleos con un campo magnético. El estudio de este fenómeno le concierne a la mecánica cuántica; no obstante, el tratamiento de Bloch,<sup>61</sup> en términos de la mecánica clásica, es macroscópico y complementario al uso de un hamiltoniano del espín. Además, permite una mejor comprensión del sistema en estudio. Este enfoque puede ser utilizado para analizar la forma de una señal en un espectro sencillo, pero ya no es útil en espectros más complejos.

Se ha postulado que el núcleo del átomo posee momento angular intrínseco  $\vec{I}_s$ , de modo que se le puede concebir como una esfera que gira alrededor de un eje que pasa

por su centro. Por otra parte, el núcleo también posee carga eléctrica; justamente, la carga eléctrica en movimiento de rotación es la que le confiere propiedades magnéticas. El modelo mecanicista considera que la carga eléctrica en movimiento rotacional está formada por espiras de intensidad de corriente eléctrica infinitesimal; consecuentemente, cada espira es un pequeño dipolo magnético.

La torca  $\vec{\tau}$  ejercida por un campo magnético  $\vec{H}$  sobre una espira por la cual circula una corriente eléctrica  $i$  está dada por la expresión vectorial

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (4.2)$$

donde  $\vec{\mu}$  es el vector momento dipolar magnético y está determinado por la ecuación siguiente

$$\vec{\mu} = Ni\vec{A} \quad (4.3)$$

aquí,  $N$  es el número de espiras y  $\vec{A}$  el vector de área que delimita la espira.

Cualquier partícula cargada eléctricamente y que posea momento angular tiene asociado un momento dipolar magnético; en particular para el núcleo, el momento dipolar magnético es colineal al momento angular

$$\vec{\mu} = \gamma_s \vec{J} \quad (4.4)$$

donde la constante de proporcionalidad  $\gamma$  es la razón giromagnética del núcleo en cuestión.

Una muestra macroscópica, por pequeña que sea, contiene un número muy grande de moléculas idénticas y, por lo tanto, también incluye un conjunto numeroso de momento dipolar magnético. El momento magnético total de la muestra  $\vec{M}$ , es la resultante de los momentos dipolares magnéticos individuales, es decir

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (4.5)$$

y por supuesto, que también es proporcional al momento angular de giro total  $\vec{L}_s$ , o sea que

$$\vec{M} = \gamma \vec{L}_s \quad (4.6)$$

En ausencia de campo magnético externo  $\vec{H}$ , los diferentes momentos dipolares magnéticos están distribuidos aleatoriamente, de modo que su resultante es cero. Si ahora se aplica el campo magnético externo, entonces se origina la resultante  $\vec{M}$ , dada por la ecuación (4.5), y la cual está sujeta a una torca, de acuerdo con la ecuación (4.2)

$$\vec{T} = \vec{M} \times \vec{H} \quad (4.7)$$

La torca provoca en el vector  $\vec{M}$  el movimiento de precesión alrededor de la dirección del campo magnético aplicado  $\vec{H}$ . El análogo mecánico por antonomasia es el movimiento de precesión del trompo en torno al campo gravitacional. También, la dinámica del cuerpo rígido establece que la velocidad angular de  $\vec{M}$  es la frecuencia angular de Larmor  $\omega$  y está dada por

$$\omega = \gamma \vec{H} \quad (4.8)$$

En la terminología de la espectroscopía de RMN se acostumbra designar con  $z$  a la dirección en la cual el campo magnético se aplica, de manera que la distribución de fase en el plano  $xy$  de las componentes de los múltiples vectores momento dipolar magnético es aleatoria y, por tanto, se anulan. Sin embargo, en la dirección  $z$  se refuerzan, generándose la resultante  $\vec{M}_e$ , denominado vector de magnetización

$$\vec{M}_e = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (4.9)$$

Por otra parte, si ahora se aplica un campo magnético rotatorio  $\vec{B}$ , el cual esté contenido en el plano  $xy$  y que rote alrededor del eje  $z$  a la misma frecuencia y misma dirección como lo hacen los numerosos momentos dipolares de los núcleos, entonces su efecto es deflectar el vector magnetización precisamente hacia el plano  $xy$ , de acuerdo con la ecuación (4.7)

$$\vec{T} = \vec{M}_e \times \vec{B} \quad (4.10)$$

Con base en la mecánica clásica, la torca causa un cambio en la dirección del momento angular  $\vec{L}_s$ , dado por la expresión siguiente

$$\frac{d\vec{L}_s}{dt} = \vec{T} = \vec{M}_e \times \vec{B} \quad (4.11)$$

Mediante el uso de las ecuaciones (4.5), (4.6) y (4.9) se llega a la siguiente expresión

$$\frac{d\vec{M}_e}{dt} = \gamma(\vec{M}_e \times \vec{B}) \quad (4.12)$$

Análogamente, cada núcleo que interaccione con el campo magnético experimenta una torca, de acuerdo con la ecuación (4.2)

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (4.13)$$

Consecuentemente, el momento de giro  $\vec{I}_s$  cambiará en el tiempo de acuerdo con la ecuación siguiente

$$\frac{d\vec{I}_s}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (4.14)$$

Mediante la sustitución de la ecuación (4.4) en la ecuación anterior y su posterior rearreglo, se llega a la siguiente expresión

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma\vec{\mu} \times \vec{B} \quad (4.15)$$

Dado que la magnitud de  $\vec{\mu}$  es constante, la ecuación (4.15) representa la rapidez a la cual la dirección de  $\vec{\mu}$  está cambiando. Si este cambio de dirección es, únicamente, una rotación con un momento angular y dirección dado por el vector  $\vec{\omega}_1$ , entonces el movimiento está descrito por

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\omega}_1 \times \vec{\mu} = -\vec{\mu} \times \vec{\omega}_1 \quad (4.16)$$

donde

$$\vec{\omega}_1 = -\gamma\vec{B}_1 \quad (4.17)$$

y el signo negativo en la ecuación (4.17) indica que el vector  $\vec{\omega}_1$  describe una dirección de giro opuesta a  $\vec{B}_1$ .

Existen diferentes maneras de llevar a cabo un experimento de resonancia magnética nuclear; no obstante, la más común de ellas es la que usa un pulso de radiofrecuencia suministrado por una bobina en el eje x; es decir, que el campo magnético rotatorio  $\vec{B}_1$ , en la práctica, se genera mediante una señal de radiofrecuencia. Invariablemente, este campo magnético se mantiene encendido durante un tiempo específico  $T_p$ , al cual se le conoce como amplitud de pulso, y que corresponde con el tiempo durante el cual se proporciona la señal de radiofrecuencia. Al final de este tiempo,  $\vec{M}_z$  se ha movido en el plano y'z un ángulo dado por la ecuación siguiente

$$\theta = \omega_1 T_p = \gamma B_1 T_p \quad \text{Radianes} \quad (4.18)$$

Debido a la interacción de  $\vec{M}_e$  con  $\vec{B}_1$ ,  $\vec{M}_e$  ya no es colineal a  $\vec{H}$ . A su vez,  $\vec{H}$  ejerce una torca sobre  $\vec{M}_e$ , tal como también lo hace  $\vec{B}_1$ . Por lo tanto,  $\vec{M}_e$  tiene componentes en el plano xy; al mismo tiempo, desarrolla un movimiento de precesión alrededor de  $\vec{H}$ , a la frecuencia dada por

$$\vec{\omega} = -\gamma\vec{H} \quad (4.19)$$

La bobina situada a lo largo del eje x, la cual se usa para generar el campo de excitación  $\vec{B}_1$ , ahora se aprovecha como un detector del movimiento de precesión de  $\vec{M}_e$ ; es decir, la componente de  $\vec{M}_e$  en el plano xy induce, de acuerdo con la Ley de la inducción de Faraday, una corriente eléctrica en esta bobina a la frecuencia de precesión de  $\vec{M}_e$ . Sobre esta técnica se basan, casi por completo, todas las mediciones actuales de resonancia magnética nuclear.

Con la finalidad de describir el comportamiento dinámico del vector magnetización en presencia de un campo de radiofrecuencia, Bloch,<sup>61</sup> en su tratamiento original, partió de la ecuación vectorial (4.12). Mediante el desarrollo del producto vectorial, se llega a las siguientes ecuaciones diferenciales escalares, correspondientes a las componentes espaciales de  $\vec{M}_e$

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \gamma(M_y B_z - M_z B_y) \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(-M_x B_z + M_z B_x) \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(M_x B_y - M_y B_x) \end{aligned} \quad (4.20)$$

En la terminología de la resonancia magnética nuclear, es una convención general designar a la componente  $B_z = B_0$ , el campo magnético estático aplicado en la dirección z, en tanto que  $B_x$  y  $B_y$  representan las componentes del vector rotatorio  $\vec{B}_1$ . Además, Bloch supuso que  $M_z$  decae a su valor de equilibrio  $M_0$  mediante un proceso de primer

orden caracterizado por el tiempo  $T_1$ , llamado tiempo de relajación longitudinal debido a que representa la relajación a través del campo magnético estático; en tanto que  $M_x$  y  $M_y$  decaen hacia cero, sus valores de equilibrio, mediante un proceso de primer orden caracterizado por el tiempo  $T_2$ , denominado tiempo de relajación transversal. Así, con los supuestos anteriores, el conjunto de ecuaciones (4.20) se transforman en las ecuaciones de Bloch, es decir

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma(M_y B_0 - M_z B_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(-M_x B_0 + M_z B_1 \cos \omega t) - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(M_x B_1 \sin \omega t - M_y B_1 \cos \omega t) - \frac{M_z - M_0}{T_1}\end{aligned}\quad (4.21)$$

Si el vector magnetización se restituye a su posición de equilibrio a lo largo del eje z entonces no queda magnetización remanente en el plano xy, y por tanto,  $T_2$  no puede ser mayor que  $T_1$ , pero si igual o mucho menor.

Por otra parte, las componentes de la magnetización en el plano xy  $M_{xy}$  decaen hacia el valor de cero mediante dos maneras. Un mecanismo considera el intercambio de energía aleatorio entre pares de espines, todos ellos precesando a la misma frecuencia nominal; sin embargo, algunos de éstos pueden precesar a una frecuencia ligeramente mayor o menor que el promedio y, por ende, el conjunto de espines se desfasa; en consecuencia,  $M_{xy}$  decae sin que exista un intercambio de energía con la moléculas adyacentes (lattice) y  $T_2$  llega a ser menor que  $T_1$ .

El otro mecanismo se presenta cuando el campo magnético no es perfectamente homogéneo, sino que existen ligeras variaciones del mismo, con lo cual, diversas partes del conjunto de espines experimentan diferentes frecuencias de precesión, de modo que en algunas regiones los espines precesan mas rápidamente que en otras y, en consecuencia, se presenta la tendencia hacia el desfaseamiento y la concomitante disminución de  $M_{xy}$ .

Los modernos espectrómetros usan secuencias de pulsos de frecuencias, por lo general pulsos cuadrados, con lo cual se abren diversas opciones y posibilidades de manipulación del vector magnetización.

#### 4.5 Experimento del eco del espín

Considérese la situación en donde el campo magnético no es perfectamente homogéneo y, por tanto, existen regiones en el espacio en donde los espines están precesando a diferentes frecuencias. La aplicación de un pulso de radiofrecuencia de  $\pi/2$  radianes en la dirección del eje  $x'$  ocasiona que éstos se deflecten hacia el plano  $x'y'$  (figura 4.1a); después de un cierto tiempo  $\tau$ , se presenta el desfase de los mismos (figura 4.1b). Luego, la aplicación de otro pulso de  $\pi$  radianes en la dirección de  $-y'$  provoca la rotación de los espines  $180^\circ$  alrededor del eje  $y'$  hacia el cuadrante posterior (figura 4.1c), con lo cual los espines que precesan a una mayor frecuencia están atrasados en relación a los espines con menor frecuencia de precesión (figura 4.1d), de modo que para el tiempo  $2\tau$  los espines llegan a estar en fase, formando lo que se conoce como eco del espín (figura 4.1e). Para tiempos mayores, los espines nuevamente se desfasan (figura 4.1f).

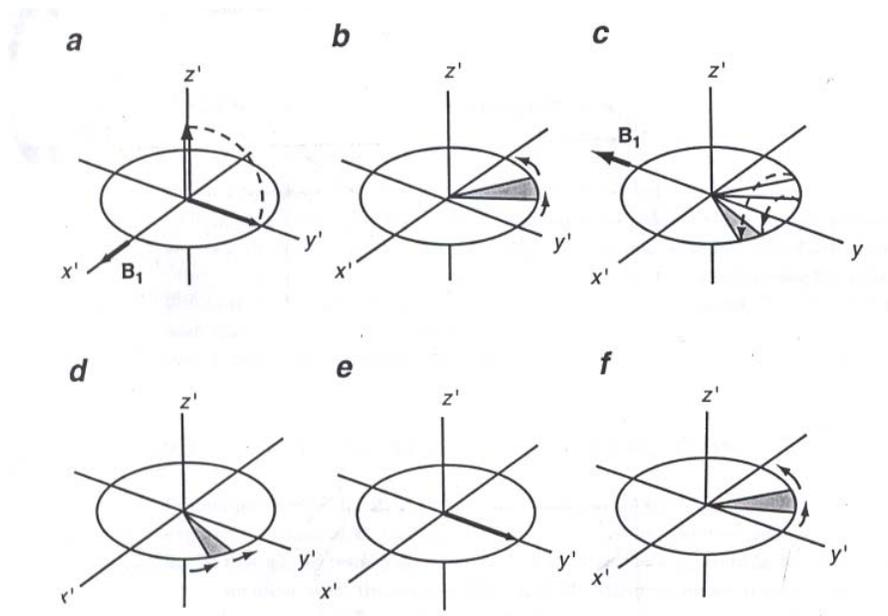


Figura 4.1 Esquematización de la formación del eco del espín.

La importancia de este hecho estriba en que si un gradiente homogéneo de campo magnético, linealmente dependiente de la posición  $z$  y cuya magnitud se conozca, se hace incidir sobre el sistema de estudio (un conjunto de núcleos), entonces la frecuencia de precesión llega a ser un “etiqueta espacial” con respecto a la dirección del gradiente, para cada uno de los núcleos que constituyen el sistema.

En presencia de un gradiente de campo, la difusión traslacional de las moléculas llega a ser un factor muy importante de pérdida de fase de la señal y, por tanto, de la intensidad de la misma. La señal que se registra en los experimentos de resonancia magnética nuclear se debe a la respuesta de un conjunto de núcleos, con posiciones iniciales y finales diferentes; en consecuencia, se tiene una función de desfase o de distribución de fase relativa  $P(\varphi, 2\tau)$ . En el apéndice A se muestra cómo se relacionan la función de desfase y la difusión de las moléculas. La atenuación de la señal al tiempo  $2\tau$  está dada por la ecuación siguiente<sup>62, 63</sup>

$$S(2\tau) = S(2\tau)_{g=0} \int_{-\infty}^{\infty} P(\varphi, 2\tau) \cos \varphi d\varphi \quad (4.22)$$

donde  $S(2\tau)_{g=0}$  corresponde a la señal sin la presencia del gradiente de campo. La definición del término para la señal en ausencia de pulsos de gradiente es la siguiente

$$S(2\tau)_{g=0} = S(0) \exp\left[-\frac{2\tau}{T_2}\right] \quad (4.23)$$

Donde  $S(0)$  es la señal inmediatamente después del pulso de 90 grados y  $2\tau$  es el tiempo de eco total. El decaimiento exponencial es la contribución de la relajación transversal del núcleo a la pérdida de la señal.

La atenuación de la señal se debe tanto de los procesos de relajación del núcleo como al fenómeno de la difusión. Adicionalmente, la difusión traslacional sujeta a la acción de gradientes de campo también ocasiona una pérdida de la señal; sin embargo, la atenuación debida a la relajación y la atenuación ocasionada por la difusión y los pulsos

de gradientes son independientes. La expresión matemática<sup>64</sup> que se refiere a este hecho es

$$S(2\tau) = S(0) \exp\left[-\frac{2\tau}{T_2}\right] f(\delta, g, \Delta, D) \quad (4.24)$$

donde  $f(\delta, g, \Delta, D)$  es una función que representa la atenuación de la señal debido a la difusión.  $g$  es la intensidad del gradiente aplicado,  $\delta$  es la duración del pulso de gradiente aplicado,  $\Delta$  la duración entre pulsos de gradiente y que representa el tiempo durante el cual se mide la difusión de la moléculas y,  $D$  es el coeficiente de autodifusión. Ahora, si las mediciones obtenidas usando los gradientes de campo se efectúan mientras  $\tau$  permanece constante, entonces es posible separar las contribuciones de ambos mediante la normalización de la ecuación (4.28), con lo cual se llega a la ecuación siguiente

$$E(2\tau) = \frac{S(2\tau)}{S(2\tau)_{g=0}} = f(\delta, g, \Delta, D) \quad (4.25)$$

La forma funcional de  $f(\delta, g, \Delta, D)$  depende de la secuencia de pulsos usada en el experimento y del tipo de difusión (libre o restringida) que las moléculas bajo estudio experimentan. Un tratamiento detallado está presentado en el apéndice A. En el caso específico de la existencia de gradientes de campo estacionarios y la difusión libre de las moléculas en el sistema, la ecuación (4.25) adquiere la siguiente forma

$$E(2\tau) = \exp\left[-\frac{2}{3} \gamma^2 g^2 D \tau^3\right] \quad (4.26)$$

En este caso  $\delta = \Delta = \tau$ . Otro experimento, el cual es más útil en la medición de coeficientes de autodifusión de especies con movimiento browniano, es la secuencia de pulsos para formar el eco del espín, ilustrada en la figura 4.2. En esta nueva situación la ecuación (4.25) adquiere la forma

$$E(2\tau) = \exp\left[-\gamma^2 g^2 D \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right] \quad (4.27)$$

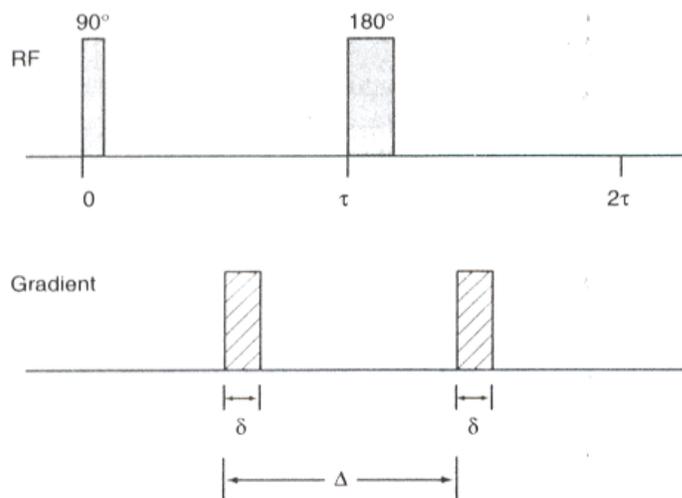
que representa el decaimiento de la intensidad relativa debido, exclusivamente, a la difusión. Esta ecuación es válida para la difusión de moléculas en un medio isotrópico. En esta secuencia  $g$ ,  $\delta$  y  $\Delta$  son independientes de  $\tau$ . Ahora, mediante la definición del término  $\beta$  de la siguiente manera

$$\beta = \gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) \quad (4.28)$$

y su sustitución en la ecuación (4.29), se llega a la siguiente forma

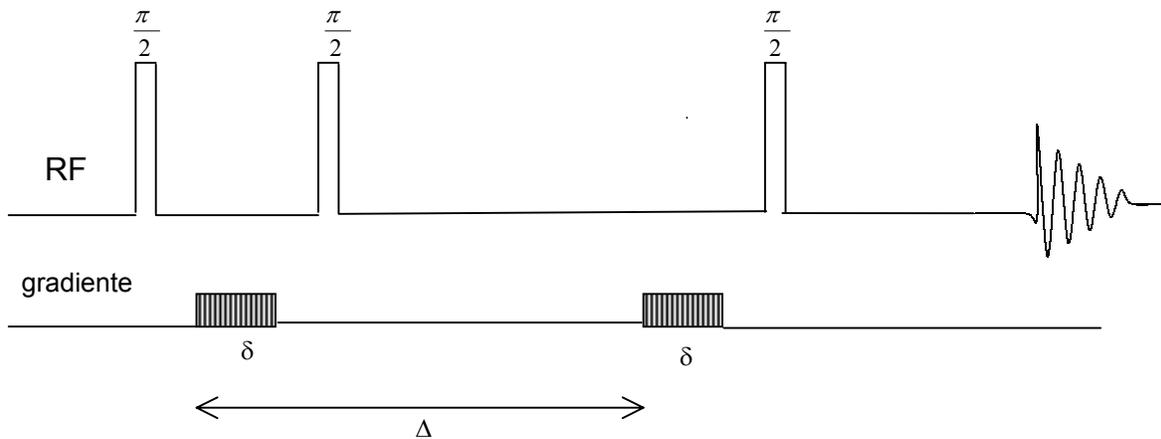
$$E(2\tau) = \exp[-D\beta] \quad (4.29)$$

Entonces, la gráfica semilogarítmica de intensidad relativa del núcleo de interés  $E(2\tau)$  contra la abscisa  $\beta$ , permite la determinación de la pendiente, la cual corresponde con el coeficiente de autodifusión de la molécula monitoreada.



**Figura 4.2.** Secuencia de pulsos del eco del espín sencillo

Cuando el tiempo de relajación transversal de algún núcleo de interés es muy pequeño, como sucede en sistemas de polímeros, la pérdida de la señal es muy rápida. Con el propósito de retardar la atenuación de la señal se puede usar un procedimiento alternativo, el cual se basa en la manipulación del vector magnetización a través de alguna secuencia de pulsos, genéricamente denominada eco estimulado del espín. Ésta consiste en un pulso inicial de  $\pi/2$  que defleca el vector magnetización al plano  $x'y'$ , seguido del pulso de gradiente que pone a precesar a los núcleos con diferentes frecuencias; a continuación, otro pulso de  $\pi/2$  rota el vector magnetización en la dirección  $-z$ . En este punto, la disminución de la señal ocurre principalmente debido al proceso de relajación longitudinal. Posteriormente, otro pulso de  $\pi/2$  rota el vector magnetización hacia el plano  $x'y'$ , en donde se vuelve a prender el pulso de gradiente de campo, con lo cual se consigue el reenfoque de los espines. Esta secuencia tiene la ventaja de que permite usar un tiempo mayor para la difusión ( $\Delta$ ), con lo cual se consigue que las moléculas de mayor masa, o impedidas físicamente, dispongan de un tiempo mayor para su traslación en el medio. La figura 4.3 muestra una secuencia de pulsos con eco estimulado del espín.

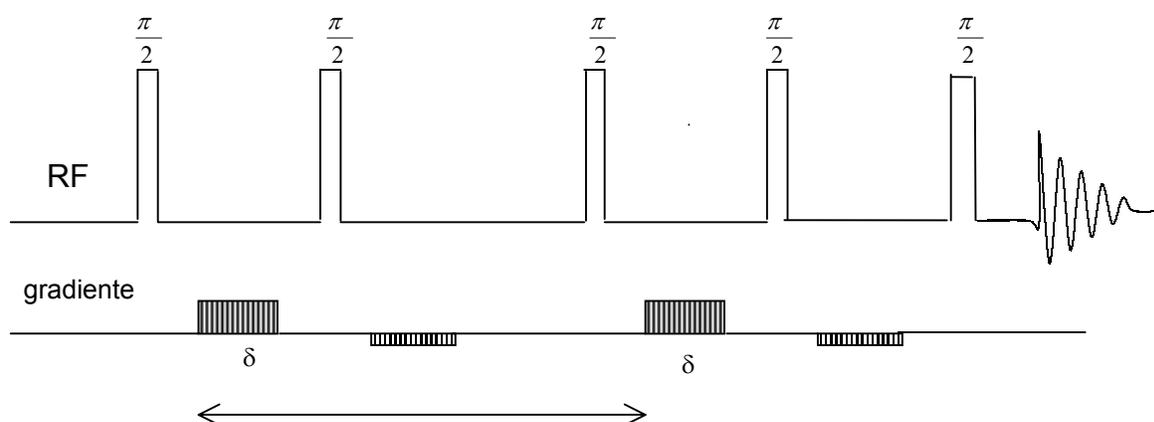


**Figura 4.3.** Secuencia de pulsos del eco del espín estimulado.

La utilidad de la técnica de resonancia magnética nuclear usando gradiente de campo en el estudio sistemático de la difusión traslacional está comprobada, mediante los numerosos artículos publicados relativos a este tema. Es de importancia destacar que, por lo general, permite medir la difusión de las diferentes especies presentes en el medio

y, además, es una técnica que no destruye la muestra usada. Existen publicados varios artículos de revisión del tema, entre ellos están: von Meerwall,<sup>65</sup> Stilbs<sup>66</sup> y, mas recientemente, Price.<sup>64,67</sup>

En la medición del coeficiente de difusión se usó un espectrómetro BRUKER DMX500 operando a 500.13 MHz para protón, provisto con amplificador lineal de gradiente de campo. Los espectros de RMN para protón se obtuvieron mediante sonda de 5 mm de detección inversa multinuclear con gradiente z de hasta  $1.8 \text{ Tm}^{-1}$ . La "pre-emphasis" se calibró para eliminar corrientes parásitas. En la calibración del gradiente lineal se usaron estándares secundario de benceno<sup>67</sup> y glicerina,<sup>68</sup> cuyos coeficientes de difusión a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  son  $2.21 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  y  $1.87 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  respectivamente.



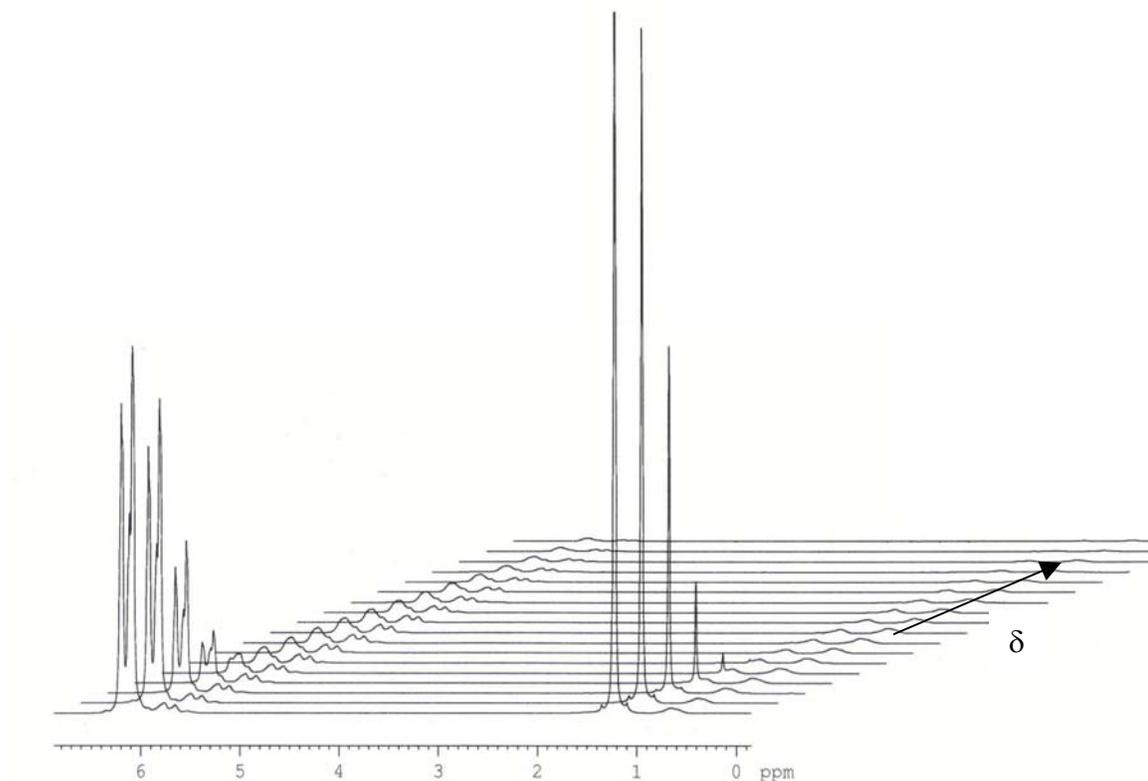
**Figura 4.4.** Secuencia del pulsos LEDSTE.

La secuencia de pulsos empleada fue una modificación de la de eco estimulado: LEDSTE (*longitudinal eddy-current delay stimulated-echo*), establecida por Gibbs y Jonson,<sup>69</sup> Piton et al<sup>6</sup> dan información adicional acerca del ciclo de fase. En la figura 4.4 se muestra esquemáticamente la secuencia de operaciones que realiza el espectrómetro, y en el apéndice B se presenta el programa implementado. Los parámetros empleados fueron los siguientes: la magnitud del gradiente fue  $g = 1.6 \text{ Tm}^{-1}$ ,  $\tau = 30 \text{ ms}$ ,  $\Delta = 212 \text{ ms}$ ,  $\delta = 0 - 8.5 \text{ ms}$ , cuya duración varió en función de la fracción masa de polímero, obteniéndose al menos 25 espectros por experimento, de modo que entre el primero y

último espectro existió una pérdida de la señal mayor al 90 %. Para eliminar la magnetización remanente en el plano xy, se utiliza un pulsos de gradiente “homospoil” de fase inversa al primer pulso de gradiente, con una duración e intensidad de 3 ms y 0.13 ms respectivamente. Además, con el propósito de eliminar corriente espuria al final de la secuencia, y justo antes del pulso  $\pi/2$  de lectura, se empleó un tiempo de retardo  $T_e$  de 3 ms. El tiempo de reciclado de la secuencia de pulsos fue 12 s. Se emplearon un total de 16 transientes para completar el ciclo de la fase de la secuencia de pulsos.

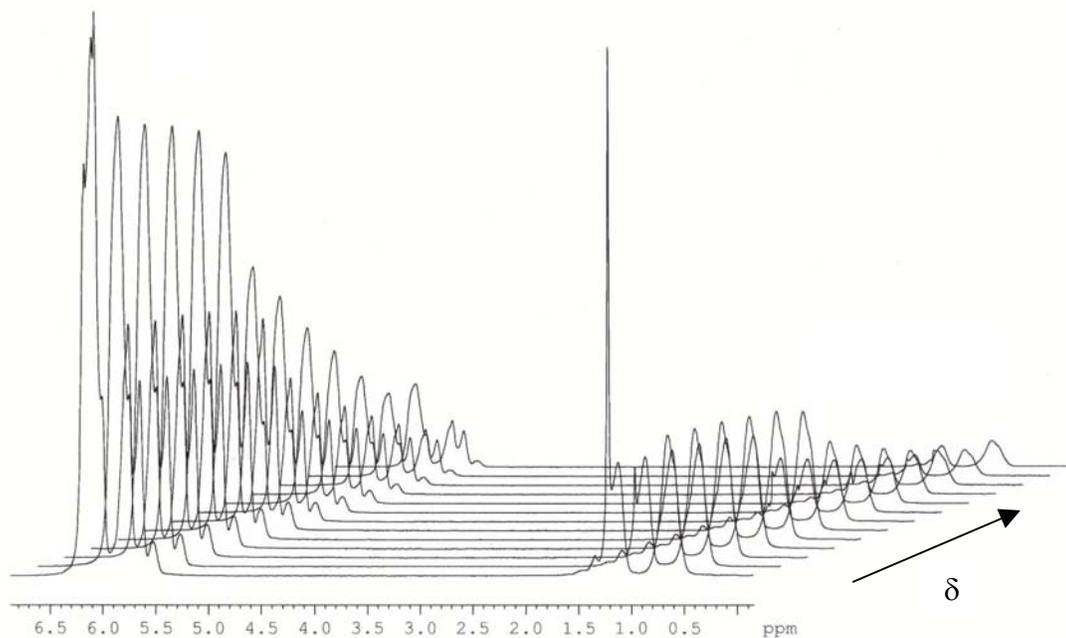
Como una manera de corroborar el buen desempeño de la secuencias de pulsos implementada, y además, como una forma alterna de calibrar el gradiente de campo, se llevó a cabo la medición del coeficiente de difusión de tolueno, para lo cual se prepararon soluciones binarias de diferente concentración de un estándar de poliestireno, con peso molecular de 80 000 Dalton y polidispersidad de 1.07. Se recurrió a este sistema porque ha sido ampliamente estudiado, y por tanto, existen datos publicados de difusión en función de la fracción masa de polímero, por ejemplo Piton et al<sup>6</sup> y Pickup y Blum.<sup>70</sup> Asimismo, el coeficiente de difusión de este sistema se obtuvo como una referencia, en el sentido de que tanto el peso molecular del poliestireno como su polidispersidad, no cambian con el aumento de la concentración de polímero, a diferencia de la polimerización en masa de estireno, que sí varían.

La figura 4.5A muestra el decaimiento de la señal de un conjunto de espectros de protón, correspondientes a una disolución de estándar de poliestireno en tolueno, de concentración, expresada en fracción masa, de 0.15. Los parámetros que se usaron fueron: gradiente de campo pulsado de  $1.8 \text{ T/m}^{-1}$  y tiempo de difusión  $\Delta = 111.09$  milisegundos. El pico que aparece alrededor de 1.25 ppm corresponde a los tres hidrógenos del metilo. Las señales de los hidrógenos metino y metileno del poliestireno deben aparecer a campo alto; sin embargo, sus señales son pequeñas como consecuencia de su escasa concentración molar y su rápida relajación, y por tanto, están enmascaradas por la señal del metilo. Las señales de los diferentes hidrógenos aromáticos de ambas especies químicas aparecen en el intervalo de 5.6 hasta 6.3 ppm, y están traslapadas, sobresaliendo los picos de los protones aromáticos del tolueno, en tanto que los correspondientes al poliestireno son anchos.



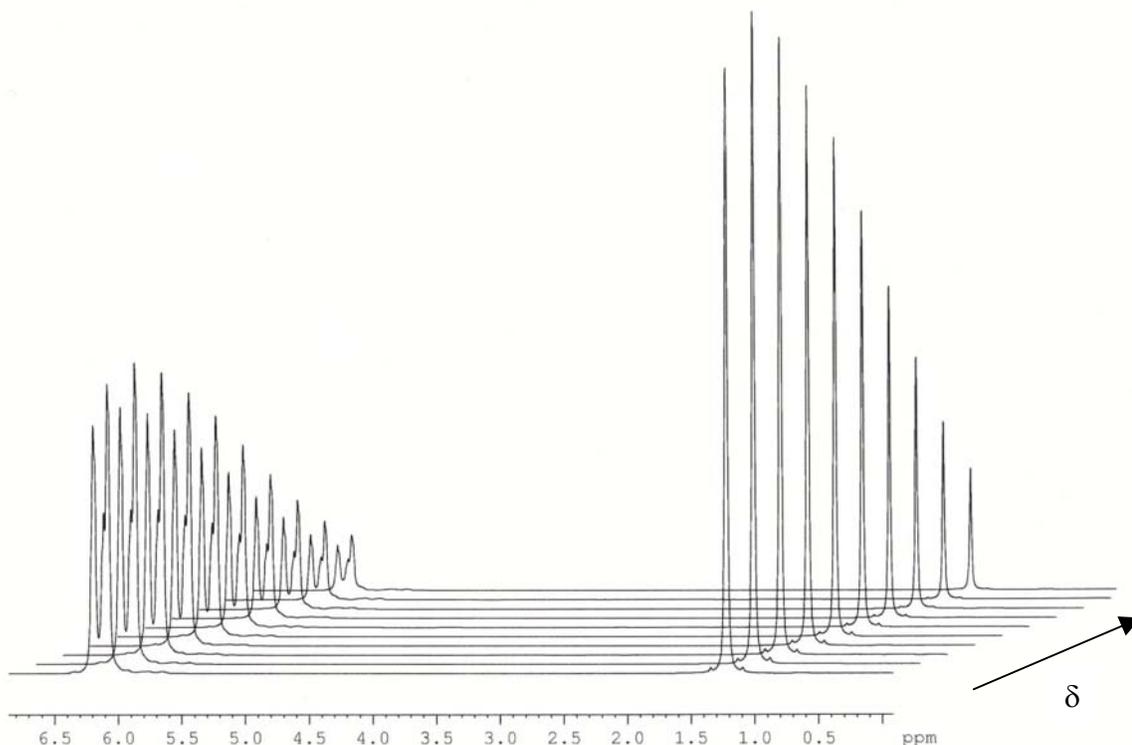
**Figura 4.5A.** Atenuación de la señal de los hidrógenos de la disolución de estándar de poliestireno en tolueno. Se usaron los siguientes parámetros: gradiente de campo pulsado  $g = 1.8 \text{ Tm}^{-1}$ ,  $\Delta = 111.09$  milisegundos,  $\delta$  se incrementó desde cero hasta 3 milisegundos, en el sentido mostrado por la flecha. Temperatura  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En la figura anterior se aprecian dos decaimientos de la señal; el primero corresponde a la pérdida de señal del tolueno, en tanto que el segundo corresponde con el desvanecimiento de la señal del poliestireno. Con el propósito de hacer más visible este efecto, es decir, de apreciar el desvanecimiento de la señal del polímero, no se consideraron los primeros espectros, en donde la señal del tolueno es muy intensa, sino que se partió del espectro obtenido a  $\delta = 300 \text{ } \mu\text{s}$  segundos, donde la señal del tolueno está por desaparecer. Lo anterior se presenta en la figura 4.5B. Para la obtención del coeficiente de difusión del polímero se usó la señal de los hidrógenos aromáticos, y se obtuvo a través del ajuste a la ecuación (4.29) de los datos del último decaimiento.



**Figura 4.5B.** Atenuación de la señal de los hidrógenos de la disolución de estándar de poliestireno en tolueno. Se usaron los siguientes parámetros: gradiente de campo pulsado  $g = 1.8 \text{ Tm}^{-1}$ ,  $\Delta = 111.09$  milisegundos,  $\delta$  se incrementó en el sentido mostrado por la flecha, sólo se presentan los espectros de  $\delta > 300 \mu\text{seg}$ . Temperatura  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

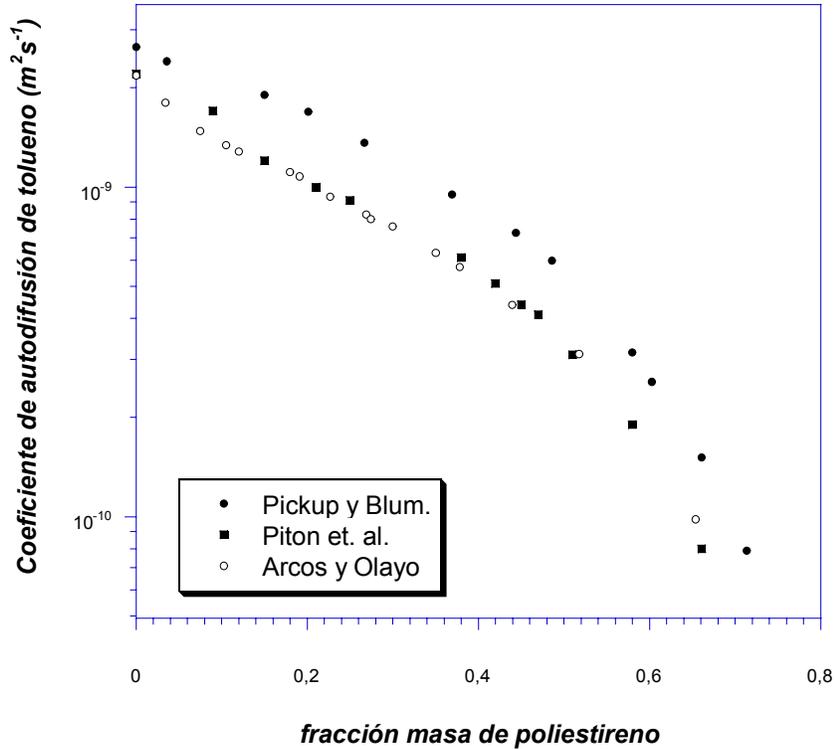
Por otra parte, con el propósito de perder completamente la señal del poliestireno, de modo que sólo permanezca la correspondiente al tolueno, se usó un valor de gradiente de campo relativamente pequeño de  $0.14 \text{ Tm}^{-1}$  y un tiempo de difusión de 1.011 segundos. La figura 4.5C muestra el conjunto de espectros obtenidos. Este tiempo grande hace que la señal del poliestireno haya relajado y únicamente permanezca la del tolueno. En este caso, el coeficiente de difusión se midió a través de la señal de los hidrógenos aromáticos y de los protones alifáticos; como es de esperarse, ambos valores obtenidos son iguales.



**Figura 4.5C.** Atenuación de la señal de los hidrógenos del tolueno. Se usaron los siguientes parámetros: gradiente de campo pulsado  $g = 0.14 \text{ Tm}^{-1}$ ,  $\Delta = 1.011 \text{ seg}$ .  $\delta$  se incrementó en  $100 \mu\text{seg}$ , comenzando en cero y finalizando en  $900 \mu\text{seg}$ , en el sentido mostrado por la flecha. Temperatura  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Los datos obtenidos mediante resonancia magnética nuclear usando gradiente de campo pulsado se ajustaron a la ecuación (4.29), de donde se obtiene el coeficiente de difusión. Ahora, si este experimento nuevamente se aplica a muestras con diferente concentración, entonces se obtiene la dependencia del coeficiente de difusión con la concentración de polímero. Esta dependencia se presenta en la figura 4.6, además se hace la comparación entre los datos obtenidos en nuestro equipo y los publicados por Pickup y Blum,<sup>70</sup> quienes usaron poliestireno de peso molecular de  $2.7 \times 10^5$  Dalton; y de Piton y et al,<sup>6</sup> cuyo sistema también consideró poliestireno de alto peso molecular ( $M_w = 1.25 \times 10^5 - 2.5 \times 10^5$ ). En ambos sistemas, se usó estándar de poliestireno, cuya distribución de pesos moleculares es angosta. La correspondencia con los datos de Piton et al<sup>6</sup> es buena; no obstante, son 30% menores con respecto a los de Pickup y Blum.<sup>70</sup> Sin

embargo, estos autores, en una publicación posterior<sup>71</sup> aceptaron que sus datos sobreestiman la dependencia del coeficiente de difusión.



**Figura 4.6.** Dependencia del coeficiente de difusión de tolueno con la concentración de poliestireno, obtenidos mediante PFGNMR, a 25 °C.

#### 4.6 Técnica de cromatografía por exclusión de tamaño

La distribución de pesos moleculares que con mayor frecuencia se usa, y que hoy es muy común, es la distribución de pesos moleculares logarítmica diferencial,  $x(M)$ ; ello es así debido a que las muestras de polímero, en general, están compuestas por fracciones de peso molecular muy diferente, de varios órdenes de magnitud, lo cual hace que la escala logarítmica para el peso molecular,  $M$ , sea muy conveniente. Por otra parte,

en la configuración del sistema de medición, se suele usar un detector universal de la masa eludida; así, la distribución que realmente se mide es la distribución de masa del polímero,  $w(M)$ . No obstante, en el estudio de la cinética de polimerización, la distribución del número de cadenas,  $n(M)$ , es la que tiene relevancia; la causa es que las ecuaciones de rapidez que describen los balances de población de las cadenas son función de la concentración de las mismas, y por tanto, es un parámetro sensible al mecanismo. Consecuentemente, conviene dar la definición de las diferentes maneras de expresar la distribución de pesos moleculares y su relación entre ellas. Un tratamiento más exhaustivo está presentado por Shortt.<sup>72</sup>

La fracción acumulada en número  $N(M)$  está definida como el número de moléculas de la muestra que tienen peso molecular menor a  $M$ , dividido entre el total de las moléculas de la muestra. Por otra parte, la fracción acumulada en peso  $W(M)$  es la masa de la muestra que tiene peso molecular menor a  $M$ , dividido entre el total de la masa de la muestra. Evidentemente que  $N(M)$  y  $W(M)$  son fracciones, y por lo tanto adimensionales. Sus distribuciones diferenciales están definidas por las relaciones

$$n(M) = \frac{dN(M)}{dM} \quad (4.30a)$$

$$w(M) = \frac{dW(M)}{dM} \quad (4.30b)$$

las distribuciones  $n(M)$  y  $w(M)$  poseen las siguientes propiedades: la cantidad  $n(M)dM$  es la fracción número de moléculas en la muestra que tienen peso molecular entre  $M$  y  $M+dM$ ; en tanto que la cantidad  $w(M)dM$  es la fracción masa de moléculas que tienen peso molecular comprendido entre  $M$  y  $M+dM$ . Las definiciones de las ecuaciones (4.30a y 4.30b) conducen a las siguientes condiciones de normalización para  $n(M)$  y  $w(M)$

$$\int_0^{\infty} n(M)dM = 1 \quad (4.31a)$$

$$\int_0^{\infty} w(M)dM = 1 \quad (4.31b)$$

Nótese que tanto  $n(M)$  y  $w(M)$  tienen unidades de inverso de peso molecular. Ahora, para convertir una distribución a otra se cumple la siguiente relación: para cualquier peso molecular  $M$ , la cantidad  $Mn(M)$  es proporcional a la masa de la muestra con peso molecular entre  $M$  y  $M+dM$ , y por supuesto a  $w(M)$ . Con la normalización se cancela la constante de proporcionalidad y se llega a la expresión

$$w(M) = \frac{Mn(M)}{\int Mn(M)dM} \quad (4.32)$$

y la relación inversa está dado por

$$n(M) = \frac{\frac{w(M)}{M}}{\int \left[ \frac{w(M)}{M} \right] dM} \quad (4.33)$$

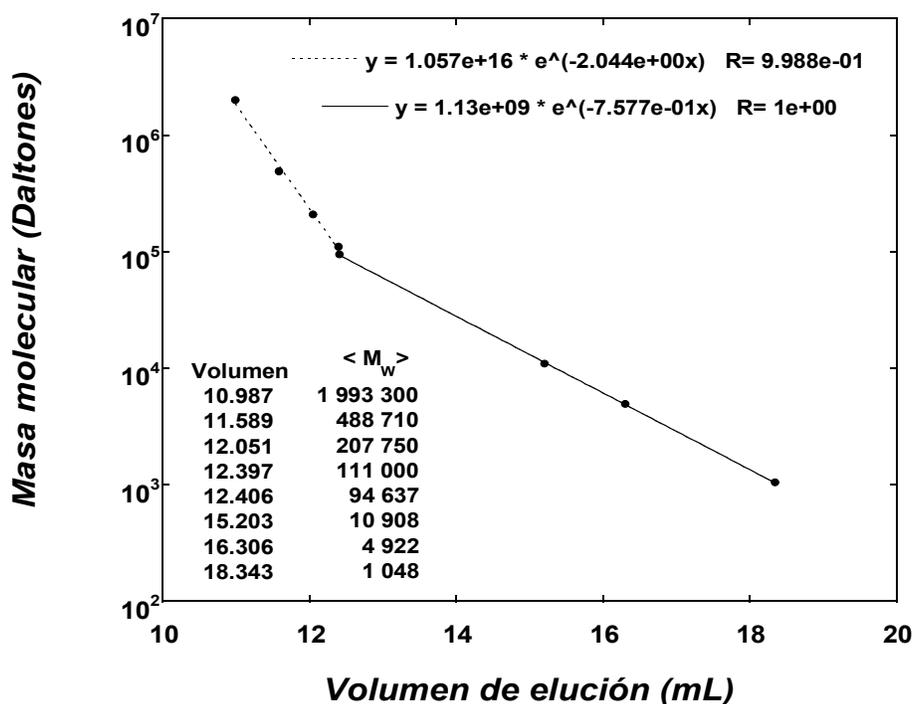
Por otra parte, la relación de  $w(M)$  con la distribución logarítmica diferencial,  $x(M)$ , está dada por la expresión siguiente

$$x(M) = \frac{dW(M)}{d(\log_{10} M)} = \frac{M}{\log_{10} e} \frac{dW(M)}{dM} = \frac{M}{\log_{10} e} w(M) \quad (4.34)$$

En resumen,  $w(M)$  es la distribución de pesos moleculares medida por cromatografía de exclusión por tamaño;  $x(M)$  es la distribución de pesos moleculares comúnmente reportada; no obstante, para el análisis cinético de los datos es muy conveniente  $n(M)$ .

La distribución de pesos moleculares fue medida en un equipo de cromatografía de exclusión por tamaño constituido por: una bomba de HPLC marca VARIAN (modelo 9010), inyector marca RHEODYNE con 200  $\mu$ L de volumen de lazo (modelo 7010),

detector de índice de refracción marca WATERS ASSOCIATES (modelo 2410). La separación de las moléculas de polímero se llevó a cabo en dos columnas empacadas y conectadas en serie, marca WATERS STYRAGEL HR 5E, con intervalo lineal de separación comprendido entre  $2 \times 10^3$  y  $4 \times 10^6$  Dalton, y WATERS STYRAGEL HR 3, cuyo intervalo lineal de separación está comprendido entre 500 y  $3 \times 10^4$  Dalton. El flujo fue establecido en  $1.0 \text{ mL min}^{-1}$  y se usó THF (BAKER, grado HPLC) como disolvente.



**Figura 4.7.** Curva de calibración de las columnas de permeación en gel WATERS STYRAGEL HR3 Y HR5, con disoluciones de estándar de poliestireno en tetrahidrofurano THF.

Las columnas se calibraron con estándares de poliestireno (POLYMER LABS), cuyos pesos moleculares están en el intervalo de 1048 a  $1.99 \times 10^6$  Dalton. La curva de calibración producida se muestra en la figura 4.7, en la cual se aprecian dos regiones que corresponden, cada una de ellas, a una de las columnas; cada una de las regiones se

ajusta bien a una función exponencial, y por tanto, el ajuste de los datos producen las siguientes ecuaciones

$$M = 1.057 \times 10^{16} \exp[-2.044V] \quad (4.35a)$$

$$M = 1.130 \times 10^9 \exp[-0.757V] \quad (4.35b)$$

donde V es el volumen de elusión de la muestra. Asimismo, en la figura también se presenta la relación del valor nominal del peso molecular promedio en peso del estándar de poliestireno  $\langle M_w \rangle$  y el volumen de elusión obtenido en nuestro sistema.

Las concentraciones de los estándares, así como de las muestras, siempre se mantuvieron por debajo de 0.02 % en peso, de acuerdo con lo estipulado por el fabricante de las columnas; todas las muestras fueron corridas varias veces para corroborar la confiabilidad de la distribución de pesos moleculares medida. Los datos fueron registrados cada 0.06 segundos por una tarjeta PCLAB versión 3.0, controlada por el paquete ASTRA versión 2.11 de WYATT TECH. La diferencia entre la masa inyectada y la estimada por el equipo siempre estuvo por debajo de 6 %.

## **5. DINÁMICA DE LA POLIMERIZACIÓN EN MASA DE ESTIRENO**

### **5.1 Introducción**

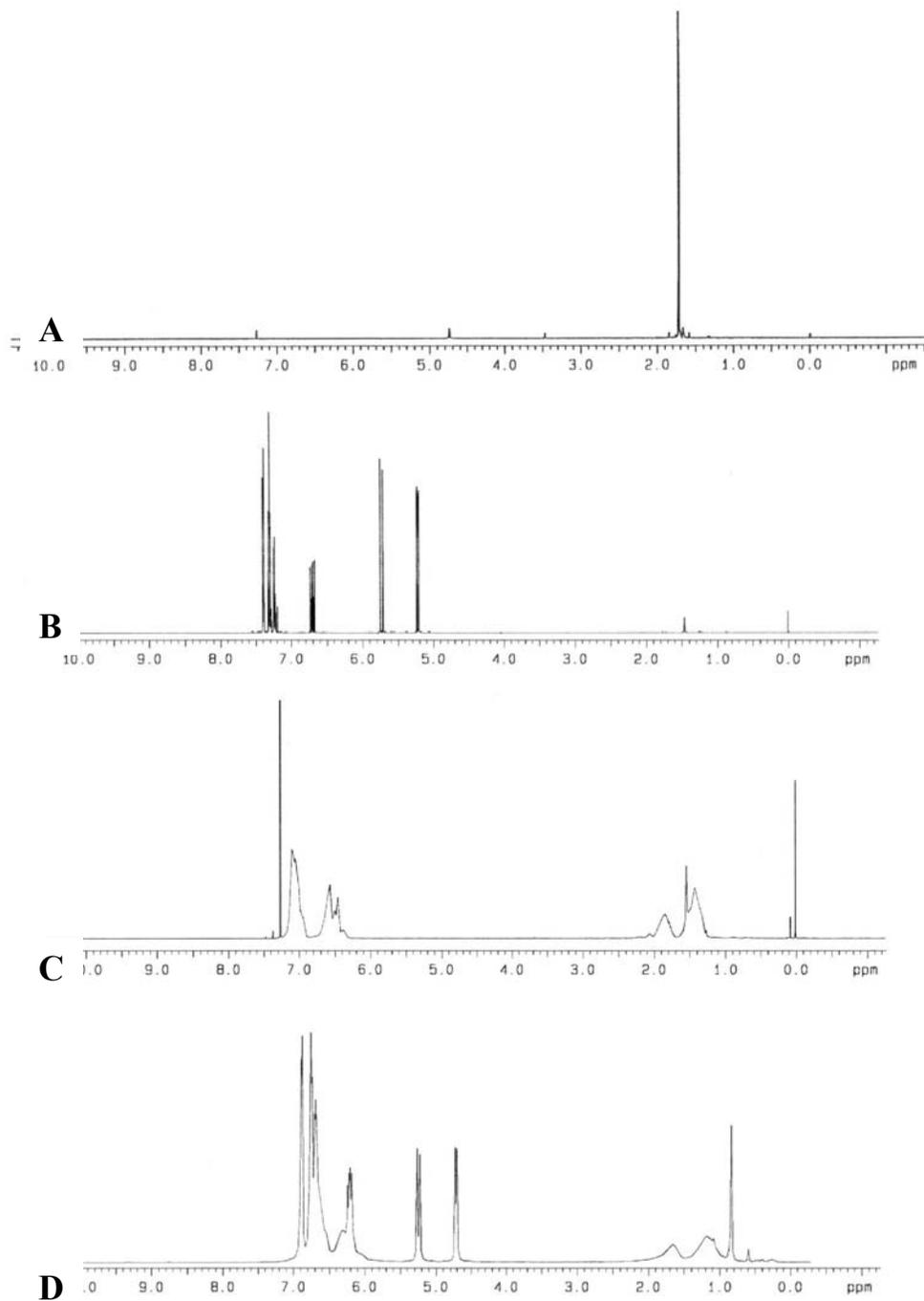
La espectroscopía de resonancia magnética nuclear junto con el uso de gradiente de campo pulsado, PFG-NMR de sus siglas del inglés, es una técnica que permite el estudio sistemático de la difusión. Existen varios artículos de revisión donde se presentan sus fundamentos y posibilidades;<sup>64-66</sup> también, el modo de cómo realizar estos experimentos.<sup>67</sup> Esta técnica se destaca porque permite medir la difusión traslacional de las diferentes especies químicas presentes en el medio, sin tener que destruirlo o alterarlo. Esta técnica es ampliamente usada en sistemas poliméricos y en geles; sin embargo, existen muy pocas publicaciones que informen de la dinámica de algún sistema de polimerización,<sup>6-8</sup> es decir que hayan medido la difusión de todas las especies presentes. El propósito de este capítulo es presentar la difusión en función del avance de la reacción, cuyas mediciones se hicieron a un sistema de polimerización en masa conformado por estireno, AIBN y estireno.

### **5.2 Espectros obtenidos mediante experimentos de resonancia magnética nuclear de protón usando gradiente de campo pulsado**

Con el propósito de identificar en nuestro espectrómetro los desplazamientos químicos de los protones correspondientes al AIBN, estireno y a un estándar de poliestireno, para cada uno de estos compuestos se obtuvieron sus espectros generados por resonancia magnética nuclear sin hacer uso del gradiente de campo. Estos experimentos se realizaron a 25 °C, se usó cloroformo deuterado como disolvente y tetrametilsilano TMS como referencia. La figura 5.1(A) muestra el espectro del AIBN; la señal con desplazamiento químico de 1.72 ppm corresponde al hidrógeno del metilo.

En relación con el estireno, la figura 5.1(B) presenta varios picos; la señal con desplazamiento químico alrededor de 5.27 ppm corresponde al hidrógeno *trans*, el pico alrededor de 5.78 ppm es del hidrógeno *cis* y el correspondiente al *geminal* está alrededor de 6.7 ppm, todos estos hidrógenos pertenecen al grupo vinilo del estireno. A campo más bajo aparecen las señales de los protones del anillo aromático; así, a 7.23 ppm aparece la

señal del *para*, alrededor de 7.32 ppm la correspondiente al *orto*, y a 7.4 ppm la señal del hidrógeno *meta*. El pico cercano a 1.5 ppm se debe a la humedad presente.



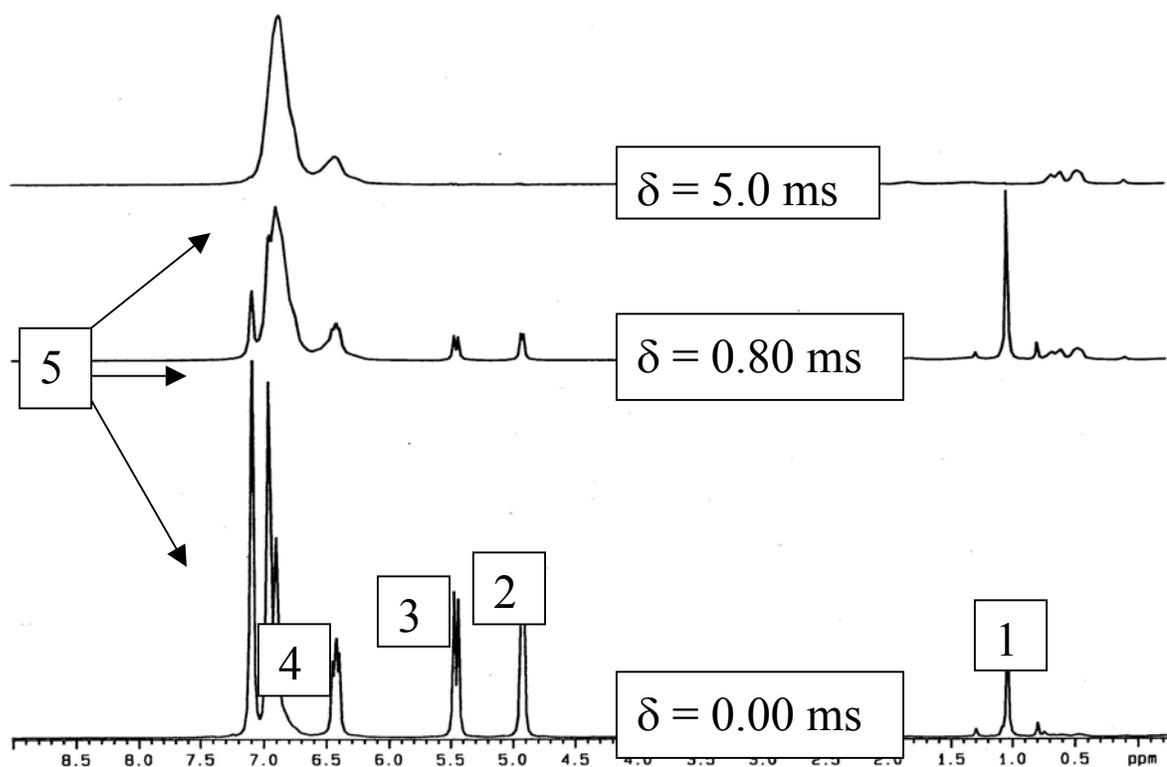
**Figura 5.1.** Espectros de protón obtenidos mediante resonancia magnética nuclear sin hacer uso del gradiente de campo pulsado, mostrando los picos correspondientes a los diferentes desplazamientos químicos de (A) AIBN, (B) estireno, (C) estándar de poliestireno y (D) una muestra de la polimerización en masa de estireno con conversión de 0.52. Todos los espectros se obtuvieron a 25 °C. Los experimentos en A, B y C se corrieron usando como disolvente cloroformo deuterado y TMS.

En cuanto al estándar de poliestireno, con  $\langle M_w \rangle$  de 80 000 Dalton y polidispersidad de 1.07, su espectro se presenta en la figura 5.1(C). En ella se aprecia que las señales son muy anchas y pierden resolución, lo cual es consecuencia de los valores muy pequeños de  $T_1$  y  $T_2$ ; además, su señal relaja muy rápido. A campo alto, los picos con desplazamientos químicos alrededor de 1.4 ppm y 1.75 ppm corresponden a los hidrógenos del metileno y metino, respectivamente. Los picos más desprotegidos corresponden a los hidrógenos aromáticos y sus señales abarcan desde 6.2 ppm, para el hidrógeno *para*, hasta 6.8 ppm, haciendo muy difícil la identificación de los protones *orto* y *meta*. Las señales que aparecen a 1.5 ppm y 7.25 ppm corresponden al agua y cloroformo, respectivamente. El pico a 0.1 ppm se puede deber a la presencia de silicón proveniente de grasa para juntas.

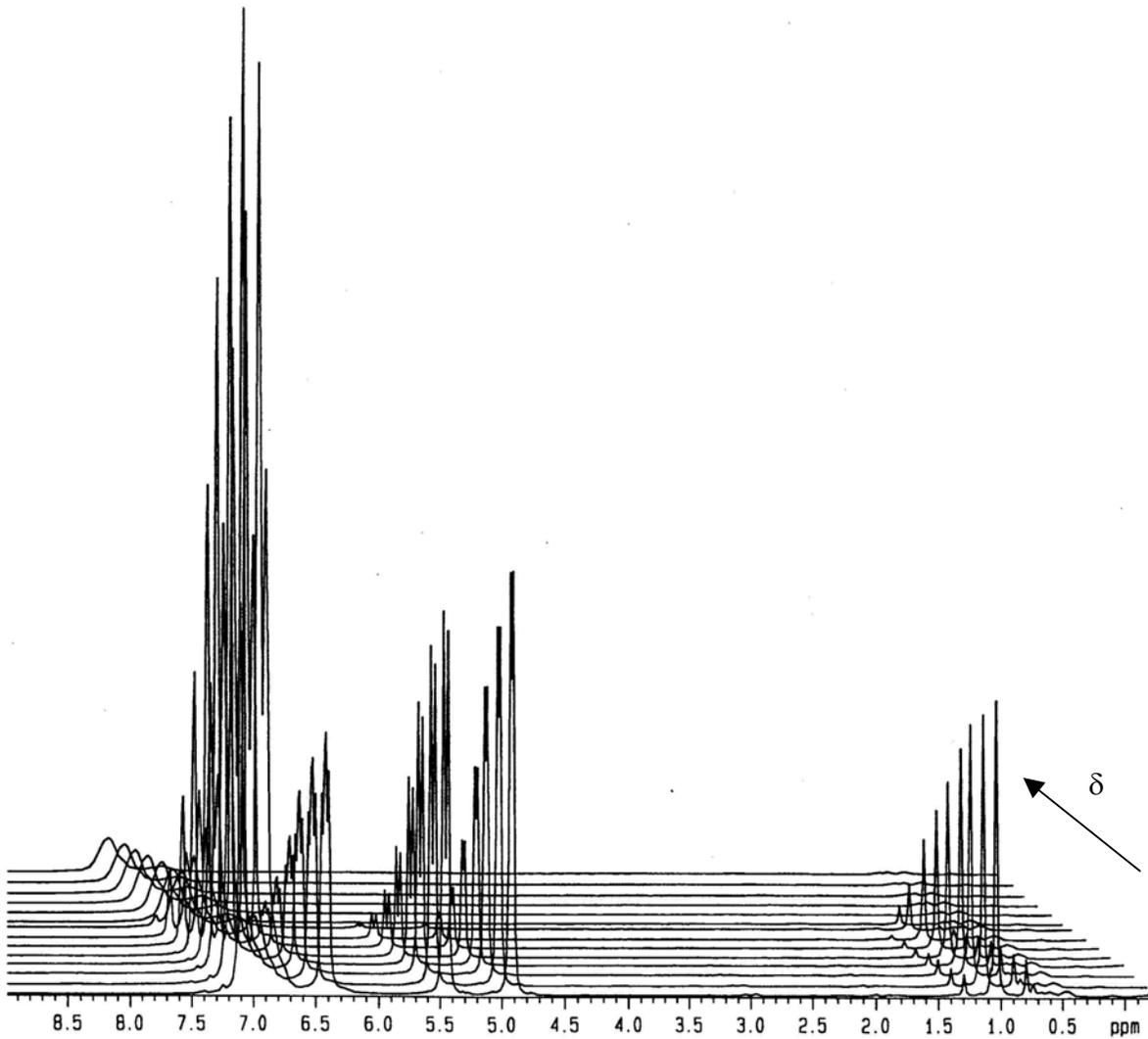
Previamente a la realización del experimento usando el gradiente de campo pulsado, se efectuó el ajuste de campo, es decir, conseguir condiciones homogéneas de campo magnético en el espacio muestreado; evidentemente, para lograr estas condiciones es necesario prescindir del gradiente de campo. Este procedimiento es necesario realizarlo para cada una de las muestras obtenidas de la polimerización en masa de estireno, y que abarcaron el intervalo de conversión asequible. La figura 6.1(D) presenta el espectro de la muestra cuya conversión es de 0.52. En ella aparecen diferenciadas todas las señales de las especies químicas presentes en la muestra y que corresponden al estireno, poliestireno y AIBN. A estas muestras no se les agregó TMS, por lo cual no se tiene ninguna referencia y, consecuentemente, tampoco se pudo asignar el valor de cero en la escala de ppm.

La figura 5.2 muestra algunos espectros de resonancia magnética nuclear usando gradiente de campo pulsado, ilustrando el desplazamiento químico de las diferentes especies a tres valores de  $\delta$ ; así, la señal con desplazamiento químico de alrededor de 1.05 ppm corresponde al hidrógeno del metilo en el AIBN, identificado con el número 1 en la figura. Los picos correspondientes a los hidrógenos del metileno y metino del poliestireno, que deberían aparecer a campo bajo con desplazamiento químico aproximado de 1.15 y 1.7 ppm respectivamente, no están presentes debido a que sus señales relajaron como consecuencia de un tiempo de relajación transversal muy pequeño  $T_2$ . A continuación, a campo bajo, aparecen los picos relativos a los hidrógenos *trans* (4.95 ppm), *cis* (5.45 ppm) y *geminal* (6.45 ppm) del grupo vinilo del estireno.

Finalmente, los picos más desprotegidos son los correspondientes a los hidrógenos *para*, *orto* y *meta* del anillo aromático, tanto del estireno como del poliestireno; pero existen dos diferencias importantes: primero, los picos de los hidrógenos *para* (6.85 ppm), *orto* (6.95 ppm) y *meta* (7.1) del estireno son mucho más nítidos en relación con los del poliestireno, y aparecen ligeramente corridos hacia campo más bajo. Lo anterior es consecuencia del ambiente magnético a que están sujetos los hidrógenos en cuestión; en este caso, los hidrógenos aromáticos del estireno están más desprotegidos magnéticamente. Segundo, la señal del polímero es mucho más ancha en referencia con la del monómero, incluso se traslapa con el pico del hidrógeno *geminal*. Lo ancho de la señal se debe a que el tiempo de relajación transversal del polímero es muy corto. En consecuencia, se puede seguir la difusión del AIBN, del estireno y del polímero, según se elija el pico y se le dé seguimiento a su decaimiento.



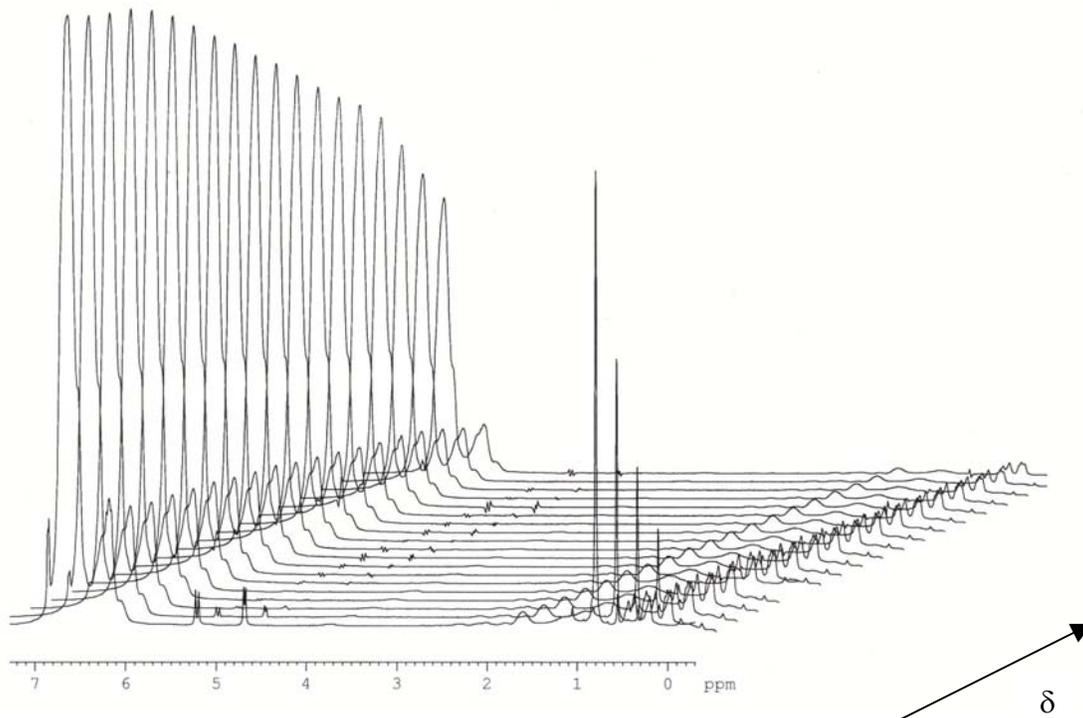
**Figura 5.2.** Espectros de protón obtenidos por PFG-NMR, mostrando los picos correspondientes a los diferentes desplazamientos químicos del AIBN, estireno y poliestireno. (1) Metilo del AIBN; (2,3,4) hidrógenos *trans*, *cis* y *geminal* del estireno; (5) hidrógenos aromáticos del estireno y poliestireno. Los espectros no están escalados, y para propósito de visualización, el obtenido con  $\delta = 0.8$  ms está ampliado varias veces, y evidentemente, el espectro obtenido a  $\delta = 5.0$  ms se amplificó muchas veces mas.



**Figura 5.3.** Desvanecimiento de la señal de protón con el aumento de la duración del pulso de gradiente ( $\delta$ ), a 25 °C, obtenidos por PFG-NMR, para el sistema de polimerización en masa de estireno.  $\delta$  se incrementó desde 0 hasta 6 ms en la dirección indicada por la flecha.

La figura 5.3 muestra un conjunto de espectros obtenidos mediante la técnica de resonancia magnética nuclear de protón usando gradiente de campo pulsado, a 25 °C, de la muestra correspondiente a conversión de 0.52. Es importante tener presente que la intensidad de los picos no es indicativo de la abundancia de los protones, sino que es consecuencia de la rapidez de traslación de las moléculas individuales. El tiempo que

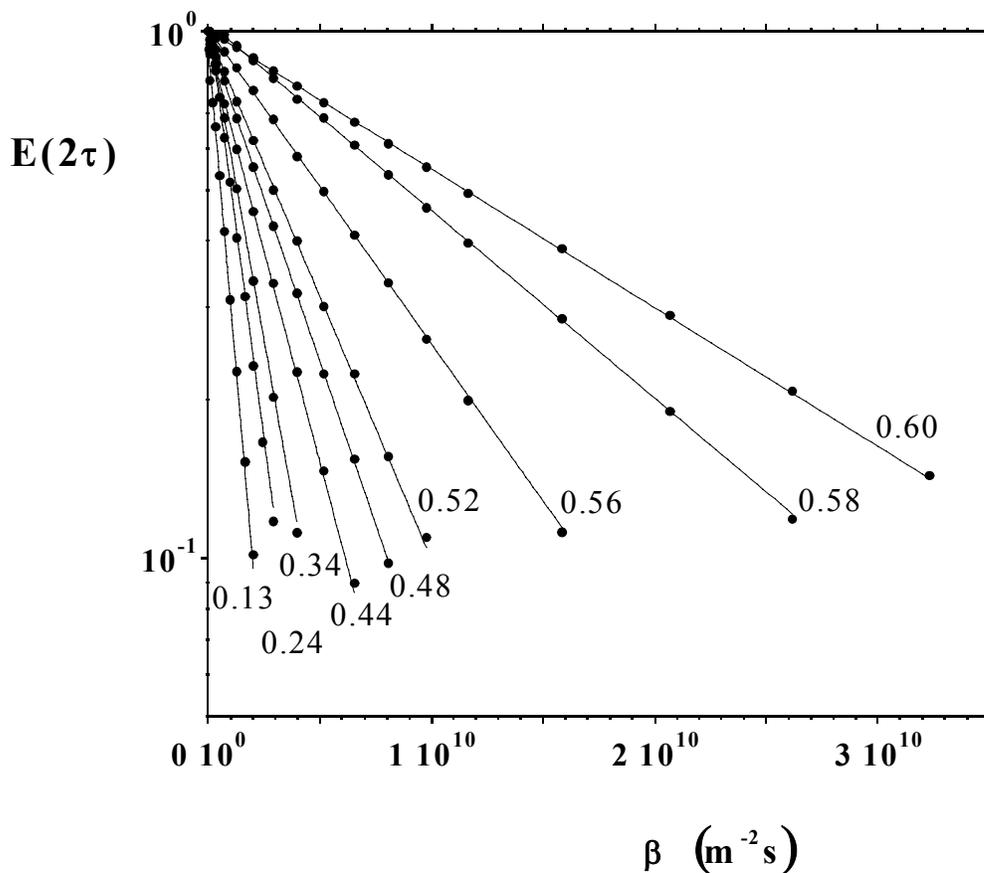
duró prendido el gradiente de campo,  $\delta$ , se varió desde 0 hasta 6 ms; es evidente el desvanecimiento de la señal conforme  $\delta$  aumenta, como consecuencia de la difusión. También se puede apreciar que la resolución de la señal es muy buena, y que los diferentes picos corresponden a los hidrógenos de estireno, poliestireno y AIBN presentes en el medio de reacción. Los picos correspondientes al estireno y AIBN tienen rápido decaimiento en la intensidad de la señal, de modo que para  $\delta > 2$  ms, la señal que aún permanece corresponde únicamente al poliestireno. Esto se presenta en la figura 5.4, donde se muestra el lento desvanecimiento de la señal de los protones aromáticos poliestireno.



**Figura 5.4.** Conjunto de espectros de poliestireno, obtenidos a conversión de 0.52 y con valores de  $\delta > 2$  ms, en donde se aprecia que las señales del estireno y AIBN están desapareciendo por efecto de su relativamente alta difusión.  $\delta$  se incrementó desde 2.5 hasta 6 ms en la dirección indicada por la flecha.

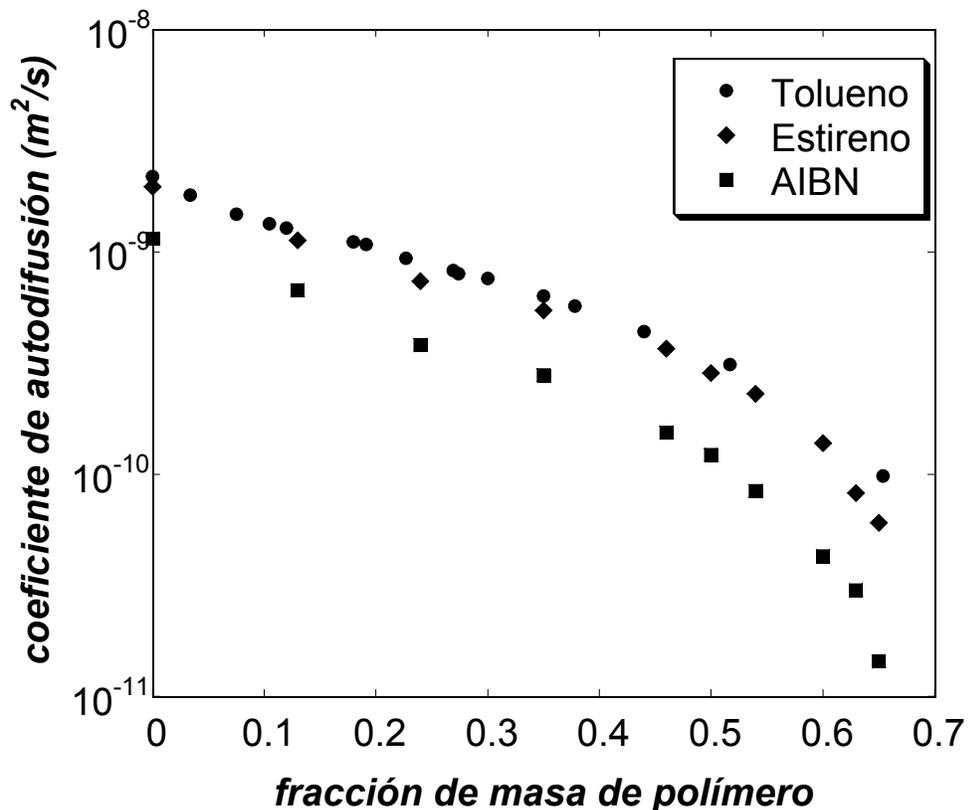
### 5.3 Difusión de moléculas pequeñas

El coeficiente de difusión del estireno se midió dando seguimiento a la señal del hidrógeno *trans*; la atenuación de la señal relativa fue interpretada de acuerdo con la ecuación (4.29). La figura 5.5 muestra la atenuación relativa de la señal proveniente del hidrógeno *trans*  $E(2\tau)$  contra  $\beta$ , para diferentes conversiones; en ella se puede apreciar que el valor del coeficiente de difusión disminuye con el aumento de la conversión; y que todos los experimentos presentan un decaimiento exponencial.



**Figura 5.5.** Gráfica semilogarítmica de la atenuación relativa de la señal del hidrógeno *trans* del estireno para la determinación de su coeficiente de difusión, a 25 °C. Las líneas son el ajuste de los datos con la ecuación (4.29) y los números, que identifican las líneas, expresan la conversión.

El coeficiente de difusión del AIBN se midió a través de la señal del hidrógeno metilo del AIBN, cuya atenuación de la señal se comporta como un decaimiento exponencial, y fue ajustada mediante la ecuación (4.29). El coeficiente de difusión del tolueno fue medido mediante la señal de los hidrógenos aromáticos, cuyo comportamiento de la atenuación de la señal es muy similar a los dos casos considerados previamente, y también fue ajustada a la ecuación (4.29). Esta molécula fue usada como referencia; las soluciones se prepararon bajo condiciones controladas, con estándar de poliestireno (con peso molecular de  $80\ 000\ \text{g mol}^{-1}$  y polidispersidad menor a 1.05). Además, se utilizó para calibración indirecta del espectrómetro. En el capítulo cuatro se encuentra más información al respecto.



**Figura 5.6.** Gráfica del coeficiente de difusión de tolueno, estireno y AIBN en función de la fracción de masa de poliestireno, a  $25\ ^\circ\text{C}$ .

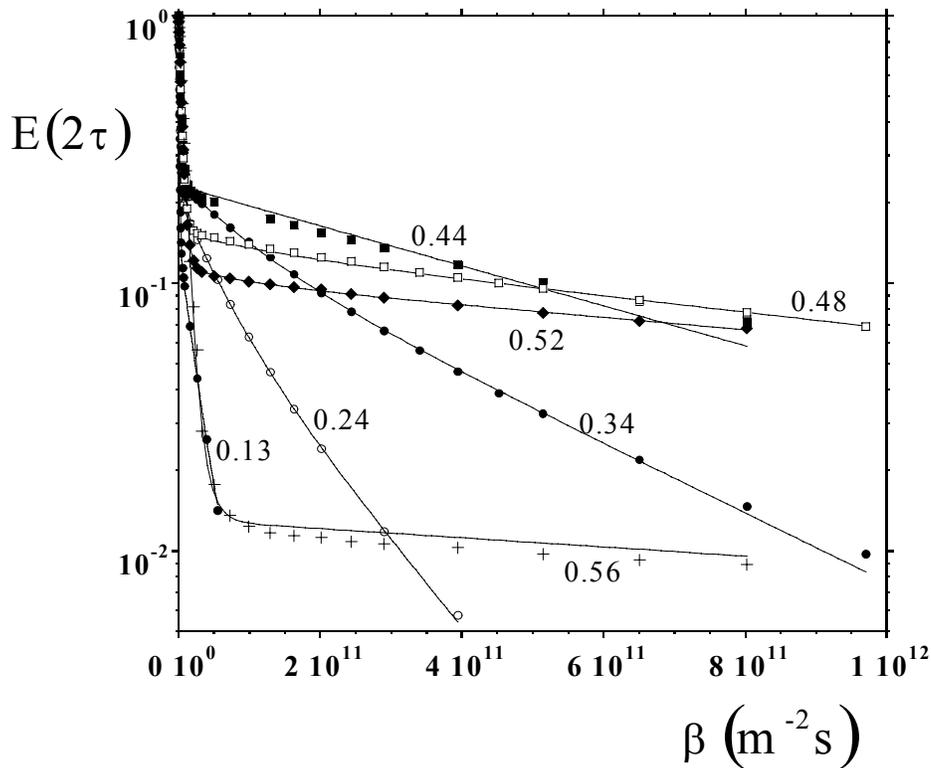
En todos los experimentos se estimaron incertidumbres relativas menores a 4 %, y el comportamiento de la atenuación de la señal es una función exponencial de  $\beta$ , lo cual significa que: la señal corresponde a una especie química, las soluciones fueron homogéneas y la difusión es libre. También se observó el decremento del coeficiente de difusión con el incremento de la fracción de masa de polímero.

La figura 5.6 muestra la dependencia del coeficiente de difusión del estireno, tolueno y AIBN con la concentración de poliestireno; es evidente la disminución en los valores del coeficiente de difusión con el aumento en la concentración de polímero. Esta disminución es suave hasta concentración de polímero cercana a 0.5, pero para concentración mayor, se presenta una rápida disminución en el valor de  $D$ .

#### **5.4 Difusión del polímero**

Los picos correspondientes al polímero comprende la respuesta de todas las especies polimerizadas, desde oligómeros hasta macromoléculas. Por otra parte, la relación señal a ruido correspondiente a los hidrógenos alifáticos no es muy buena, debido a la alta concentración molar de estireno; no obstante, esta relación se mejora con el aumento de la conversión, y la consecuente disminución de la concentración de estireno. Sin embargo, la relación señal a ruido para los hidrógenos aromáticos es mejor; así, se optó por la señal de los hidrógenos aromáticos, y de esta manera estimar un coeficiente de difusión ponderado, que considera en principio, a todas las especies químicas que contengan anillo aromático. El coeficiente de difusión del polímero se obtuvo a través del área que abarcan la señal tanto de los hidrógenos aromáticos como del hidrógeno *geminal*. La figura 5.7 muestra la atenuación de la intensidad relativa de estas señales, la cual exhibe un rápido decremento de la intensidad, llegando a ser mayor al 80 % de la señal original, luego continúa su decaimiento a una tasa menor. Justamente, dos regiones pueden ser diferenciadas: la primera tiene que ver con la difusión de monómero y de pequeñas especies oligoméricas; la existencia de una ligera tendencia de los puntos a apartarse de un decaimiento exponencial, sugiere la presencia de pequeños oligómeros en el primer decaimiento. El coeficiente de difusión estimado para estas pequeñas especies oligoméricas tiene un valor similar al estimado para el estireno, con un incertidumbre ligeramente mayor, aunque dentro del error experimental. La segunda región está relacionada a las especies macromoleculares, cuyo desplazamiento es mucho

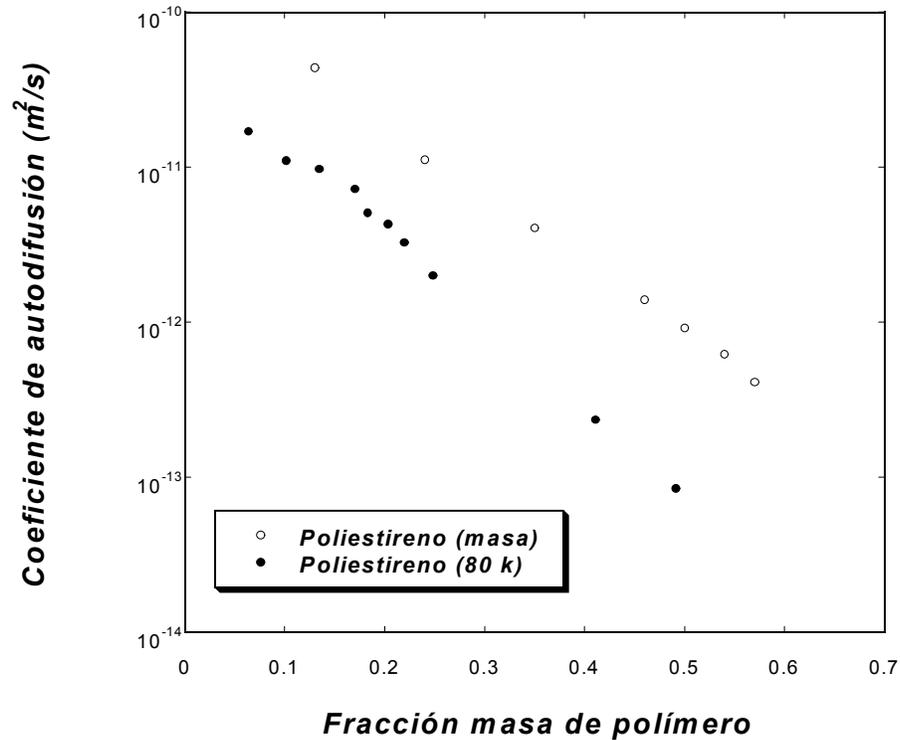
más lento; de manera que la contribución de las especies pequeñas ha desaparecido. Estos puntos no siguen un decaimiento estrictamente exponencial, lo cual es consecuencia de la polidispersidad del polímero; sin embargo, el ajuste de los datos a la ecuación (4.29) tiene una incertidumbre relativa menor a 5 %. En consecuencia, dos coeficientes de difusión promedio pueden ser estimados.



**Figura 5.7.** Gráfica semilogarítmica de la atenuación de la señal de los hidrógenos aromáticos, tanto del estireno como del poliestireno, en función de la duración del pulso de gradiente, a 25 °C. Las líneas son ayuda visual; es evidente la existencia de dos decaimientos. Los números identifican a la conversión.

La figura 5.8 muestra el comportamiento experimental del coeficiente de difusión del poliestireno, tanto para el experimento de polimerización en masa como para la disolución del estándar en tolueno. En la región diluida, no fue posible la obtención de datos debido a que la señal del polímero fue muy ruidosa; en tanto que en la región

concentrada, tampoco se pudo conseguir datos, dadas las restricciones de: tiempo de relajación muy corto del polímero y de sensibilidad de la técnica. Los valores del coeficiente de difusión del polímero abarcan tres órdenes de magnitud, y disminuyen con el aumento de la concentración de polímero.



**Figura 5.8.** Gráfica del coeficiente de difusión de polímero contra la fracción de masa de polímero, a 25 °C. Los círculos rellenos corresponden a la disolución del estándar de poliestireno en tolueno, en tanto que los círculos sin relleno pertenecen al sistema de poliestireno obtenido en la polimerización en masa.

La medición del coeficiente de difusión de las diferentes especies presentes en el medio de reacción no fue posible a temperaturas mayores a 25 °C, debido a que la reacción se reiniciaba, y por tanto, no se podía mantener en un valor fijo a la conversión,

de modo que los datos de intensidad relativa no siguen el comportamiento esperado de acuerdo con la ecuación (4.29).

### **5.5 Análisis de los datos de difusión de las moléculas pequeñas**

Para la interpretación de los datos experimentales del coeficiente de difusión del estireno, tolueno y AIBN se probaron los modelos disponibles y de interés actual, como son modelos de obstrucción, de volumen libre, derivados de teoría hidrodinámica y modelos basados en ley de escalamiento. Una revisión del tema fue realizada por Masaro y Zhu.<sup>36</sup> Todos los modelos muestran que representan bien el comportamiento de moléculas pequeñas en el intervalo de concentración diluida y moderada; sin embargo, todos son incapaces de reproducir el comportamiento de la difusión en el régimen concentrado. Adicionalmente, el modelo de volumen libre de Ventras y Duda<sup>73, 74</sup> ha mostrado ser uno de los mejores para representar bien la difusión de moléculas pequeñas, pero el gran número de parámetros que requiere para su implementación, particularmente en un sistema ternario, los cuales se deben determinar en experimentos independientes, lo hacen impráctico.

A modo de ejemplo, se presenta el ajuste de los datos con el modelo de Petit et al,<sup>8</sup> el cual tiene una sencillez que lo hace atractivo, y sus parámetros de ajuste poseen un significado físico claro. También se muestra un modelo tipo ley de escalamiento para el coeficiente de fricción sugerido a Langevin y Redonlez,<sup>75</sup> el cual suele ser muy útil en este tipo de sistemas.

#### **Modelo de Petit et al.**

El modelo de Petit et al<sup>8</sup> se apoya en la consideración que hace la teoría de escalamiento de De Gennes,<sup>76</sup> la cual supone a una solución de polímeros semidiluida como una red estadística y transiente, con tamaño de malla  $\xi$  y que se conoce como longitud de correlación. Los autores proponen que la difusión de una molécula, inmersa en la maraña de polímero, es un proceso con una barrera energética; de esta manera puede suponerse que la molécula en difusión reside temporalmente en una cavidad, y que

la difusión ocurre cuando la molécula adquiere la suficiente energía para salvar la barrera de potencial y poder saltar a la cavidad siguiente.

La primera ley de Fick aplicada al modelo de "lattice" conduce a la siguiente expresión para el coeficiente de difusión

$$D = \xi^2 \kappa \quad (5.1)$$

donde  $\kappa$  es la frecuencia de salto, y se espera una dependencia con el tamaño de la molécula y la temperatura; tiene la forma funcional de la ecuación de Arrhenius

$$\kappa = F_p \exp\left[-\frac{\Delta E}{k_B T}\right] \quad (5.2)$$

donde  $F_p$  es el factor preexponencial, que tiene que ver con el número de saltos;  $\Delta E$  es la energía de la barrera de potencial y  $T$  la temperatura. Entonces,  $\kappa$  es la rapidez a la cual una molécula que reside en un hoyo de potencial puede saltar hasta otra cavidad, como consecuencia del movimiento browniano.  $\Delta E$  es una energía libre que se origina de contribuciones entálpicas y entrópicas.

Por otra parte, la dependencia de  $\xi$  con la concentración de polímero en el régimen semidiluido está dada por<sup>28, 76</sup>

$$\xi = R_g \left(\frac{c^*}{c}\right)^{\nu} = \beta c^{-\nu} \quad (5.3)$$

donde  $R_g$  es el radio de giro,  $c^*$  es la concentración de inicio de traslape que divide a los regímenes diluido y semidiluido, y  $c$  es la concentración de polímero.  $\xi$  sólo depende de la concentración, y no del peso molecular, si la cadena de polímero es mas larga que la longitud característica de una celda de la malla y la concentración de la solución es mayor que  $c^*$ ; por tanto,  $\beta$  debe ser constante y no depender de la concentración de

polímero ni del peso molecular del mismo. Mediante la sustitución de la ecuación (5.3) en la (5.1) se tiene

$$D = \kappa\beta^2 c^{-2\nu} \quad (5.4)$$

Esta expresión para D es adecuada para concentración de polímero en el régimen semidiluido; pero falla cuando la concentración de polímero se aproxima a cero. Es decir que esta ecuación, estrictamente es válida para  $c > c^*$ . Para considerar a la región diluida, hay que tomar en consideración los coeficientes de fricción entre la molécula que se difunde y el medio que la rodea. En general, se supone que el coeficiente de fricción, f, está constituido por la contribución aditiva de (a) la fricción de la molécula en cuestión y el solvente  $f_0$  (solución diluida), y (b) la fricción de la molécula con la maraña de polímero  $f_p$  (solución semidiluida); o sea que

$$f = f_0 + f_p \quad (5.5)$$

donde  $f_p$  representa la fricción exceso debida a la presencia de polímero. Mediante el uso de la relación Nernst-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{f} \quad (5.6)$$

la ecuación (5.5) se transforma en

$$\frac{k_B T}{D_s} = \frac{k_B T}{D_0} + \frac{k_B T}{D} \quad (5.7)$$

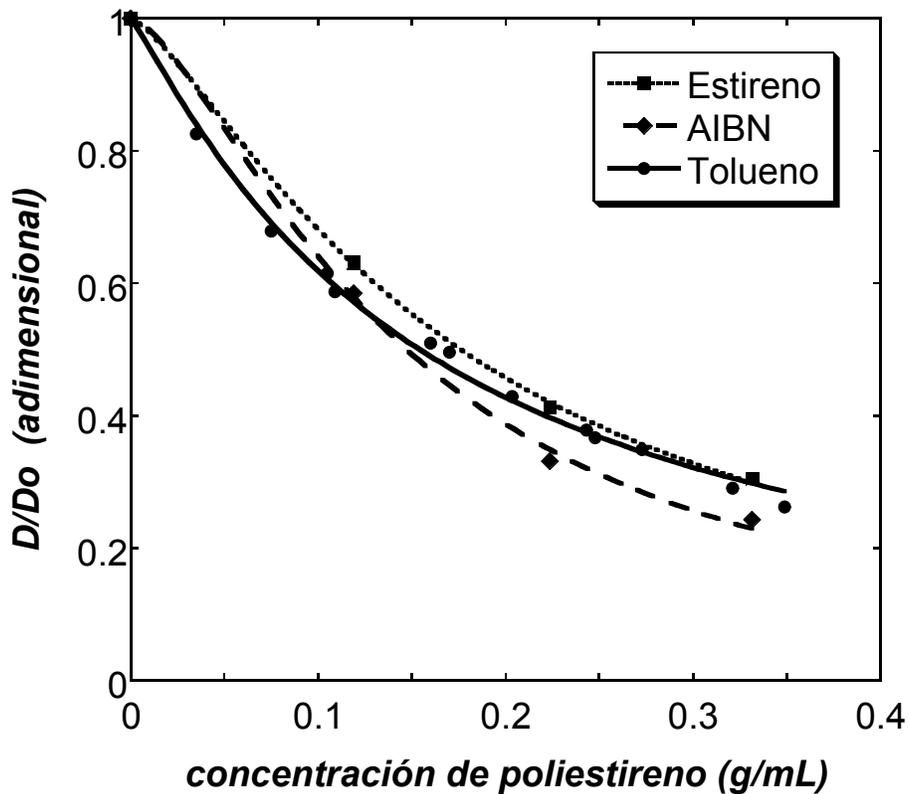
Donde  $D_0$  es el coeficiente de difusión de la molécula que se difunde en ausencia de polímero. Con la sustitución de la ecuación (5.4) y la cancelación de términos semejantes se obtiene la expresión siguiente

$$\frac{1}{D_s} = \frac{1}{D_0} + \frac{1}{\kappa\beta^2 c^{-2\nu}} \quad (5.8)$$

y mediante el arreglo de la ecuación (5.8) se llega a la expresión

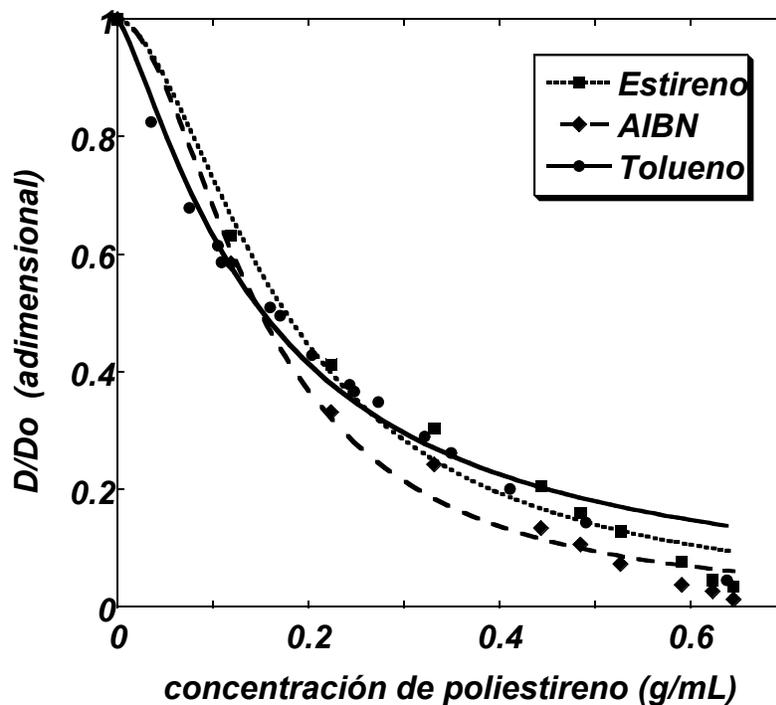
$$\frac{D_s}{D_o} = \frac{1}{1 + ac^{2v}} \quad (5.9)$$

con  $a = \frac{D_o}{\kappa\beta^2}$ ; donde  $\kappa\beta^2$  y  $v$  son los parámetros característicos del modelo.



**Figura 5.9.** Gráfica del coeficiente de difusión reducido contra la concentración de polímero, a 25 °C. Las líneas corresponden a los ajustes hechos con el modelo de Petit et al,<sup>8</sup> ecuación (5.9).

En la figura 5.9 se presenta los datos del coeficiente de difusión reducido,  $D/D_0$ , del tolueno, estireno y AIBN, en función de la concentración de poliestireno, a 25 °C. El ajuste hecho con la ecuación (5.9) es muy bueno hasta concentración de 0.35 g/mL; en la tabla 5.1 se presentan los valores obtenidos para  $\nu$  y  $\kappa\beta^2$ . Por su parte, Petit et al,<sup>28</sup> Masaro y Zhu,<sup>29</sup> y Masaro et al<sup>30</sup> publicaron datos de difusión de agua, etilenglicol y otras moléculas polares en presencia de diferentes matrices de polímero, por ejemplo alcohol polivinílico e hidroxipropil-etil celulosa, entre otros, en donde se muestra que el modelo de Petit,<sup>8</sup> invariablemente, tiene buena correspondencia con los experimentos para concentración de polímero menor a 0.4 g/mL. El exponente  $\nu$  parece ser característico del sistema particular, el valor de este exponente debe estar comprendido el intervalo de 0.5 y 1.0, lo cual se cumple para los sistemas aquí presentados. En consecuencia,  $\nu$  debe manifestar la calidad del disolvente en un sistema de polímero y disolvente específico; adicionalmente, no se ha encontrado dependencia con el peso molecular de la matriz polimérica.



**Figura 5.10.** Gráfica del coeficiente de difusión reducido contra la concentración de polímero, a 25 °C. Las líneas corresponden a los ajustes hechos con el modelo de Petit et al.<sup>8</sup> ecuación (5.9).

En cuanto al otro parámetro de ajuste  $\kappa\beta^2$ , éste es proporcional al tamaño de la molécula que se difunde, como se aprecia en los datos mostrados por Masaro et al.<sup>29,30</sup> En nuestro caso, a diferencia de los datos anteriores de Masaro, el polímero obtenido (mediante polimerización en masa) es polidisperso, y además, aumenta tanto su peso molecular como su índice de polidispersidad con el avance de la reacción. En este sistema ternario: estireno, AIBN y poliestireno, el valor de  $\kappa\beta^2$  disminuye con el aumento del tamaño de la molécula; lo anterior está de acuerdo con lo informado por Masaro et al.<sup>29,30</sup>

En conclusión, el modelo de Petit et al.<sup>8</sup> es adecuado para describir el comportamiento difusivo de moléculas relativamente pequeñas, tanto no polares como polares, hasta un valor de concentración de polímero cercano al 0.4 g/mL; para un valor mayor, su ajuste no es adecuado, como se puede apreciar de la figura 5.10. Esto puede explicarse del siguiente modo: con base en el modelo de “blob” de De Gennes, el valor de  $v$  sólo depende de la calidad del disolvente y debe ser una constante del sistema en particular. En cambio, el parámetro  $\kappa$  no es una constante, de hecho,  $F_p$  y  $\Delta E$  (sobre los cuales depende  $\kappa$ ) deberían ser una función de la concentración de polímero, esto es evidente con el aumento de la concentración. Asimismo, hay evidencia de que la ecuación de Nernst-Einstein puede no ser adecuada para describir la relación existente entre el factor de fricción y la difusión, como se verá en la siguiente sección.

**Tabla 5.I.**  $D_0$  y parámetros  $v$  y  $\kappa\beta^2$  obtenidos para varias moléculas difusoras en solución con polietileno, mediante el ajuste a la ecuación (5.9), a 25 °C.

PS, $M_w$	soluto	$D_0 \times 10^9$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$v$	$\kappa\beta^2 \times 10^{10}$
Estándar 80 000	tolueno	$2.18 \pm 0.04$	$0.56 \pm 0.02$	$2.7 \pm 0.2$
Masa 20 500 - 53 100	estireno	$1.97 \pm 0.03$	$0.67 \pm 0.02$	$1.9 \pm 0.1$
	AIBN	$1.15 \pm 0.06$	$0.75 \pm 0.05$	$0.7 \pm 0.1$

### **Modelo fenomenológico basado en una ley de escalamiento**

Ullmann y colaboradores<sup>77</sup> informaron acerca del comportamiento difusivo de partículas esféricas, particularmente de látex de poliestireno modificado con carboxilato, inmersas en una solución de albúmina de suero de bovino estabilizada con 0.15 M de NaCl y pH de 7. Estos autores midieron el coeficiente de difusión de las partículas y la viscosidad de la solución en función de la concentración de proteína. Sus resultados revelan que la difusión y la viscosidad son fenómenos independientes en el régimen semidiluido, es decir, que estos coeficientes no están relacionados mediante la ecuación de Stokes-Einstein. Para valores grandes de la concentración de polímero, el cociente de viscosidades  $\eta_p/\eta$  es menor que la relación de difusividades  $D/D_o$ , en donde el subíndice “o” se refiere a la solución sin polímero; de modo que la viscosidad macroscópica, medida con viscosímetros capilares, resultó ser mayor a la estimada a partir de mediciones de difusión.

Las partículas de este látex también muestran un comportamiento similar cuando están en soluciones de ácido poliacrílico, de acuerdo con lo informado por Lin y Phillies.<sup>78</sup> La albúmina, a diferencia del ácido poliacrílico, no experimenta enmarañamiento porque está impedida por ser una proteína globular; en ambas situaciones, el comportamiento de las partículas de látex a concentración alta de polímero no sigue la ecuación de Stokes-Einstein, y la causa de este hecho no se puede atribuir al enmarañamiento de la malla polimérica, sino a la concentración de polímero. Phillies<sup>79</sup> asevera que el coeficiente de difusión y el coeficiente de viscosidad son parámetros independientes; lo anterior lo sustenta en la medición de difusividad mediante espectroscopia de dispersión de luz, y de viscosidad a través de viscosímetros capilares, en donde encuentra que la difusión medida de las moléculas de ensayo es mayor a la estimada a partir de las mediciones de viscosidad.

En consecuencia, cuando el tamaño de la molécula difusora es similar al tamaño de celda de la malla polimérica ( $R \approx \xi$ ), lo cual implicaría que la concentración de polímero es alta, la ecuación de Stokes-Einstein ya no es válida. Este comportamiento también es el esperado para partículas más pequeñas.

En cualquier sistema de polímero y disolvente (o monómero) se pueden distinguir claramente dos situaciones físicas bajo las cuales se da la difusión de la molécula pequeña. En las microregiones donde la concentración de polímero es baja, la molécula se puede difundir más rápido en comparación con aquellas donde la concentración de polímero es alta. Si un sistema de disolvente y polímero es concentrado, entonces existe un factor adicional que retarda el movimiento traslacional de las moléculas a través de la red polimérica, y nuevamente, la ecuación de Stokes-Einstein no es válida. Este factor de retraso puede ser descrito mediante una ley de escalamiento. Esta idea está consignada en la literatura,<sup>75</sup>

$$\frac{f_o}{f_c} = \psi\left(\frac{R}{\xi}\right) \quad (5.10)$$

Donde  $f_c$  es el coeficiente de fricción a concentración  $c$  y  $f_o$  es el coeficiente de fricción del disolvente. Sin embargo, no está explícita la forma funcional de dicha ley de escalamiento, y es de esperar que  $\psi(x) \approx 1$  para  $x < 1$  y  $\psi(x) \approx \frac{\eta_o}{\eta_M}$  para  $x \gg 1$ . Aquí  $\eta_M$  es la viscosidad macroscópica de la solución y  $\eta_o$  es la viscosidad del disolvente. En este sentido, Langevin y Rondelez<sup>75</sup> propusieron la siguiente función de escalamiento para el coeficiente de sedimentación  $s$

$$\frac{s}{s_o} = \psi\left(\frac{R}{\xi}\right) = \exp\left[-\left(\frac{R}{\xi}\right)^\delta\right] + \frac{\eta_o}{\eta} \quad (5.11)$$

Sin embargo, solamente dispusieron de datos en la región diluida, de manera que el término relativo al cociente de viscosidades se ignoró. Asimismo, el término exponencial fue suficiente para representar bien el comportamiento de sedimentación.

Por otra parte, y con conocimiento del trabajo de Langevin y Rondelez,<sup>75</sup> Petit et al<sup>28</sup> propusieron para la difusión de una partícula de diámetro  $d$ , que considere a la difusión y a la viscosidad como fenómenos independientes, la ley de escalamiento siguiente

$$\frac{D}{D_0} = \exp\left(-\frac{d}{\xi}\right) + \frac{\eta_0}{\eta} \quad (5.12)$$

Siguiendo la propuesta de De Gennes<sup>28, 76</sup> para la dependencia de  $\xi$  con la concentración de polímero (ecuación 5.3), la ecuación anterior adquiere la siguiente forma

$$\frac{D}{D_0} = \exp\left(-\frac{d}{\beta} c^\nu\right) + \frac{\eta_0}{\eta} \quad (5.13)$$

El término exponencial en la ecuación precedente está en concordancia con los modelos que se obtienen a través de la teoría hidrodinámica,<sup>79-81</sup> y representan bien el comportamiento difusivo de moléculas pequeñas hasta el régimen semidiluido. Para el régimen concentrado, este tratamiento no se ha llevado a cabo, simplemente se ignora al término  $\eta_0/\eta$ , y no existe una propuesta explícita para la dependencia del cociente de viscosidades con la concentración, en el contexto del escalamiento aquí presentado.

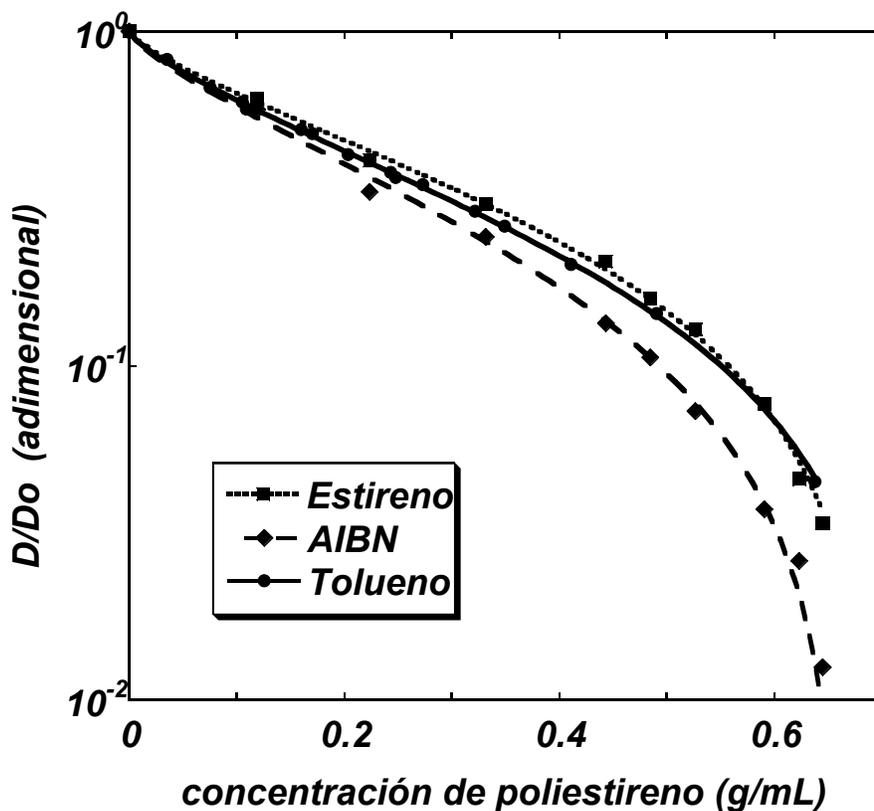
En el caso de la solución semidiluida, las moléculas pequeñas pueden penetrar relativamente sin dificultad la malla de polímero; sin embargo, para solución concentrada, donde se alcanzan valores de concentración mayores a la de inicio de enmarañamiento,  $c_e$ , el tamaño de malla es del orden del diámetro de la molécula difusora, y las interacciones en modo hidrodinámico entre el polímero y la molécula pequeña son considerables, y su importancia se incrementa a medida que aumenta la concentración de polímero en la disolución. El ajuste a la función exponencial distendida de datos de viscosidad o difusión, en intervalos de concentración que comprende desde el régimen diluido hasta el fundido, ha evidenciado que ésta no reproduce el comportamiento experimental en todo este intervalo, sino que falla, precisamente, en los regímenes concentrado y fundido; para esta situación, los datos se ajustan a un modelo tipo ley de potencias.

En el régimen concentrado y antes del fundido, la relación de difusividades disminuye abruptamente, lo cual induce a pensar en que otro mecanismo es el que domina el proceso de difusión. Con base en lo anterior, y para considerar un diferente tipo de mecanismo que pudiera dominar en este régimen, y que causa el rápido decremento

del valor del coeficiente de difusión, se propone la siguiente función, con un doble escalamiento para la difusión de moléculas pequeñas inmersas en una maraña de polímero

$$\frac{D}{D_0} = \exp(-m_1 c^v) + m_2 c^{m_3} \quad (5.14)$$

Donde  $c$  es la concentración,  $m_1 = d/\beta = d/R_g c^{*v}$ ,  $m_2$  y  $m_3$  son parámetros libres.



**Figura 5.11.** Gráfica del coeficiente de difusión reducido en función de la concentración de poliestireno, a 25 °C. Las líneas muestran el ajuste de la ecuación de doble escalamiento con la concentración, ecuación (5.14).

En la figura 5.11 se muestra el coeficiente de difusión reducido del tolueno, estireno y AIBN en función de la concentración de polímero; los datos se ajustaron a la ecuación (5.14) mediante un ajuste no lineal de mínimos cuadrados, donde  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  se han dejado libres y  $\nu$  se fijó en 0.75, de acuerdo con el concepto de buen solvente.<sup>76</sup> El ajuste es adecuado en todo el intervalo de concentración de polímero; los valores de los parámetros de ajuste están condensados en la tabla 5.II. El parámetro  $m_1$  da un valor promedio de 2.7 y es independiente, tanto del tamaño de la molécula difusora como del peso molecular del polímero; además, es muy similar al obtenido mediante teoría hidrodinámica en sistemas con solutos y matrices poliméricas diferentes: Petit et al,<sup>28</sup> Masaro et al<sup>29,30</sup> y Phillies,<sup>79</sup> por ejemplo. El parámetro  $m_2$  y el exponente  $m_3$  disminuyen con el aumento del tamaño de molécula; una posible explicación podría ser que  $m_2$  y  $m_3$  representan la resistencia a la que se enfrentan las moléculas pequeñas para poder penetrar entre las celdas de la malla polimérica.

**Tabla 5.II.** Parámetros  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  para diferentes moléculas difusoras en solución con poliestireno, obtenidos mediante el ajuste de la ecuación (5.14), a 25 °C.

PS, $M_w$	soluto	$m_1$	$m_2$	$m_3$
Estándar 80 000	tolueno	$2.56 \pm 0.09$	$- 0.21 \pm 0.03$	$1.3 \pm 0.4$
Masa 20 500 -53 100	estireno	$2.3 \pm 0.3$	$- 0.28 \pm 0.04$	$1.3 \pm 0.7$
	AIBN	$2.6 \pm 3$	$- 0.2 \pm 0.1$	$0.8 \pm 4$

### **5.6 Análisis de los datos de difusión del poliestireno**

En los trabajos hasta ahora publicados existe la evidencia de que la reptación del polímero es un fenómeno muy localizado, es decir que ésta se presenta cuando el polímero sobrepasa un valor de masa molar mínima, y dentro de un intervalo pequeño de concentración de polímero. En este sentido, Schaeffer y colaboradores<sup>82</sup> argumentaron que la reptación pura sólo ocurre a valores de masa molar extremadamente grandes y muy baja concentración de polímero, menor a 1g/L. Phillies<sup>83</sup> comunicó que la componente reptacional de la difusión de polímeros en solución es marginal, y que el comportamiento difusivo se explica mejor a través de un modelo de escalamiento

hidrodinámico. Callaghan y Pinder<sup>84</sup> informaron que el valor de masa molar mínimo para el cual observaron la reptación es de 110 000 Dalton. Sin embargo, von Meerwall et al<sup>85</sup> impugnaron las observaciones anteriores, postulando que en dichos trabajos no se consideró la resistencia debida a la fricción local de los segmentos de la cadena de polímero; no obstante, aún con este tratamiento, el comportamiento reptacional sólo se muestra en un pequeño intervalo de concentración. Finalmente, esta manera de interpretar los datos experimentales no es sencilla y práctica, y no abarca un intervalo amplio de concentración.

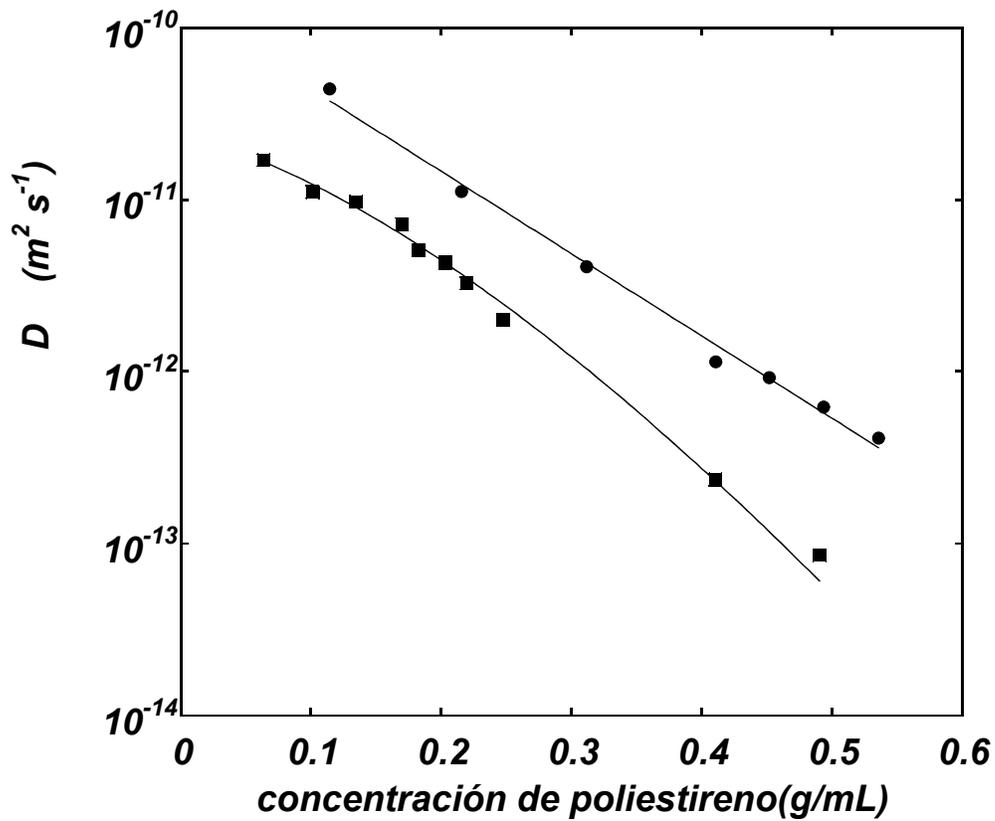
Un tratamiento usado en la descripción del comportamiento de la difusión de los polímeros es el enfoque fenomenológico, el cual consiste en el empleo de la ecuación “universal”, introducida por Phillies,<sup>79,83,86</sup> y cuya forma corresponde a una función exponencial del tipo siguiente

$$D = D_0 \exp(-\alpha c^{\nu}) \quad (5.15)$$

donde  $\alpha$ , el prefactor de escalamiento, está relacionada con el tamaño de la molécula difusora;  $\nu$ , el exponente de escalamiento, es un parámetro característico del sistema. Esta función ha demostrado su utilidad en un amplio intervalo de concentración, que comprende desde el régimen diluido hasta el concentrado, más allá de la concentración de inicio del enmarañamiento de las cadenas de polímero. En general, de acuerdo con Phillies,<sup>87</sup> el límite de validez de esta ecuación se ha identificado con el criterio dado por  $D/D_0 \ll 10^{-3}$ .

La figura 5.12 contiene la gráfica semilogarítmica del coeficiente de difusión en función de la concentración de poliestireno, a 25 °C. Nuevamente, los cuadrados corresponden a estándar de poliestireno y los círculos rellenos al poliestireno sintetizado en masa; en tanto que las líneas representan el ajuste de los datos a la ecuación (5.15) mediante regresión no lineal. El ajuste de los datos del estándar de poliestireno en el intervalo de concentración trabajado es muy bueno, obteniendo para  $\alpha$  el valor de 16 y para  $\nu$  el de 1.4; en tanto que para el poliestireno obtenido mediante polimerización en masa se obtuvieron  $\alpha = 11$  y  $\nu = 1$ . Como se esperaba,  $\alpha$  depende de la masa molar del

polímero, aumentando su valor con el incremento de la masa molar del polímero;  $\nu$  refleja la interacción entre el polímero y disolvente.



**Figura 5.12.** Gráfica del coeficiente de difusión contra concentración de polímero, a 25 °C. Los cuadrados corresponden a estándar de poliestireno y los círculos rellenos al poliestireno sintetizado en masa. Las líneas muestran el ajuste de la ecuación (5.15).

## **5.7 Conclusiones**

El coeficiente de difusión de estireno, AIBN y poliestireno fueron medidos en función de un amplio intervalo de concentración de polímero, en un sistema huloso, a través de la técnica de gradiente de campo pulsado de resonancia magnética nuclear. Los resultados son reproducibles.

En cuanto a la difusión de moléculas pequeñas, un cambio en su comportamiento difusivo se ha observado con el aumento de la concentración de polímero. Este comportamiento se ha explicado con base en la libertad que tienen las moléculas para trasladarse: en los regímenes diluido y semidiluido, las moléculas pequeñas pueden moverse relativamente fácil entre las cadenas de polímero, mientras que en el régimen concentrado las macromoléculas interfieren significativamente con su movilidad. En el primer caso, existen diferentes modelos que representan correctamente los datos de difusión; sin embargo, fallan su predicción con el aumento de la concentración. En este trabajo se propuso un modelo fenomenológico, basado en consideraciones de escalamiento del coeficiente de difusión con la concentración, el cual representa bien el comportamiento difusivo de las moléculas pequeñas, en el intervalo de concentración considerado.

La situación de la difusión de las macromoléculas es mas compleja, no obstante, el tratamiento fenomenológico, a través de la ecuación exponencial distendida (stretched exponential equation) ha ajustado adecuadamente los datos experimentales de difusión en función de la concentración, del poliestireno, y provee una relación simple y útil para la predicción.

## **6 CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN EN MASA DE ESTIRENO**

### **6.1 Introducción**

En este capítulo se presentan la cinética de la polimerización del estireno y la evolución de la distribución de pesos moleculares del poliestireno sintetizado en nuestro experimento. En el capítulo 3 se presentó el modelo de Clay y Gilbert,<sup>59</sup> el cual es útil en la interpretación del mecanismo que controla la distribución de pesos moleculares formada durante la polimerización vía radicales libres; asimismo, también permite evaluar las constantes de transferencia de cadena, de propagación y de terminación bimolecular, pero de forma acoplada. Sin embargo, debido a que tanto  $k_{tr}$  y  $k_p$  se conocen con certeza para muchos monómeros, y particularmente del estireno, se puede determinar el valor de  $k_t$ . No obstante de que se dispone de este modelo, actualmente no se ha publicado lo suficiente, y particularmente de sistemas de polimerización en masa, para tener valores disponibles de  $k_t$  evaluados mediante esta metodología.

Clay et al<sup>90</sup> informaron de experimentos de polimerización en emulsión de estireno, sembrados con dos tamaños de látex; los cuales abarcaron hasta conversión de 80 %. Estos autores obtuvieron valores de  $\langle k_t \rangle$  en función de la conversión; sin embargo, dichos valores no concuerdan con los medidos por técnicas de relajación. Su explicación, para justificar esta diferencia, está sustentada en el flux de radicales libres producido en ambos tipos de experimentos, los cuales generan una población de radicales distinta.

Tefera et al<sup>91</sup> realizaron experimentos de polimerización en suspensión de estireno; este sistema tiene, en general, un comportamiento muy parecido al sistema en masa, en lo relativo a la curva de conversión contra tiempo, el calor de polimerización y la dependencia de la tasa inicial de reacción con la concentración de iniciador. Por otra parte, el tamaño de partículas, el tipo y concentración de los estabilizadores, y las condiciones de agitación, por lo general, no influyen significativamente en la rapidez de polimerización de los procesos de suspensión; además, la transferencia de masa entre las fases acuosa y orgánica no afecta globalmente el proceso.<sup>92</sup> Por lo tanto, la polimerización que ocurre en el interior de las gotas orgánicas, suspendidas en el medio de reacción, se puede equiparar a una polimerización en masa a escala pequeña. Estos

autores realizaron experimentos a 70 °C, 75 °C y 80 °C; a tres diferentes concentraciones de iniciador (AIBN), pero siempre relativamente bajas: 0.15 %, 0.3 % y 0.45 %. En todos los experimentos efectuados se encontró que a conversión menor a 0.8, las distribuciones de pesos moleculares son monomodales; sin embargo, para conversión alta, llegan a ser bimodales. Asimismo, también Yamada et al<sup>93</sup> informaron de resultados similares en sus experimentos de polimerización de estireno en masa.

Tefera et al<sup>91</sup> explicaron que tanto el comportamiento asintótico de la curva de conversión contra tiempo a conversión alta, como la distribución bimodal de pesos moleculares, son consecuencia de la drástica disminución de la eficiencia del iniciador, y por tanto, los radicales están creciendo su cadena un tanto aislados. En lo referente a la terminación bimolecular, estos autores ajustaron sus datos experimentales a su modelo de conversión en función del tiempo,<sup>94</sup> en donde el parámetro libre es el coeficiente de terminación bimolecular, el cual consideraron independiente del tamaño de los radicales. Luego, con este parámetro de ajuste simulaban el peso molecular promedio en número y peso molecular promedio en peso. Los resultados de la simulación no fueron correctos, dando valores muy superiores de  $\langle M_n \rangle$  y  $\langle M_w \rangle$ , en relación con los medidos por cromatografía por exclusión de tamaños.

En este sentido, poco se ha considerado a los sistemas en masa. Clay et al<sup>95</sup> informaron de la polimerización en masa de metacrilato de metilo y estireno, este último a conversión menor a 8 %. Estos autores concluyeron que las gráficas de  $\ln P(M)$  contra  $M$  muestran una región lineal a altos pesos moleculares si la cesantía del crecimiento de la cadena ocurre por transferencia de cadena, desproporción o terminación dependiente del tamaño de cadena.

En este capítulo, algunas de las interpretaciones que se hacen de las distribuciones de pesos moleculares obtenidas en la polimerización en masa de estireno se sustentan en el mencionado trabajo de Clay y Gilbert.<sup>59</sup>

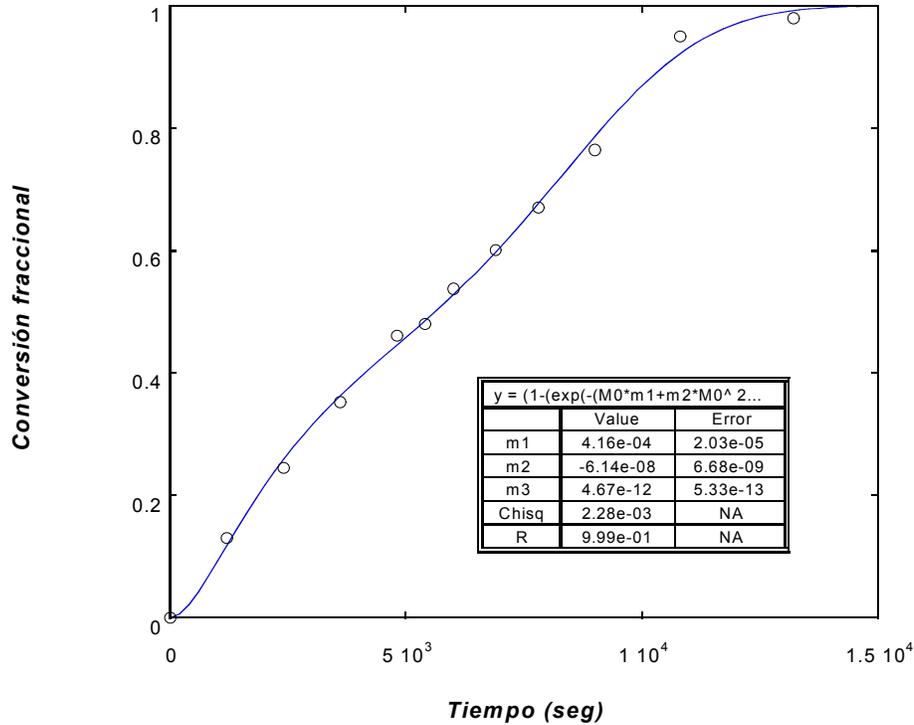
## **6.2 Conversión de monómero a polímero**

La figura 6.1 muestra la curva de conversión fraccional  $x$  contra tiempo  $t$ , para la polimerización en masa de estireno, efectuada a 70 °C y con 5.8% en peso de iniciador; los puntos se obtuvieron mediante gravimetría y fueron estimados mediante la ecuación (4.1). La línea representa el ajuste al modelo empírico siguiente, mediante mínimos cuadrados

$$x = \left[ 1 - \exp \left[ - \left( m_1 t + m_2 t^2 + m_3 t^3 \right) \right] \right]^2 \quad (6.1)$$

donde  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  son parámetros libres de ajuste; en la tabla contenida dentro de la figura se presenta la incertidumbre de cada uno de ellos. Por otra parte, la diferencia porcentual entre el valor calculado por el modelo y el dato experimental es menor al 0.1%, con excepción de los dos últimos puntos, a alta conversión, donde esta diferencia es cercana al 3 %, y por tanto, el ajuste es adecuado.

La curva de conversión contra tiempo muestra que la polimerización cesa a conversión cercana a 0.95, es decir que la conversión alcanza una cuasi-meseta por debajo del valor de 1.0. Este comportamiento generalmente se espera para polimerizaciones vía radicales libres, si la temperatura está por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero. Este resultado está en concordancia con los presentados por Tefera et al<sup>91</sup> y O'Driscoll y Huang<sup>96</sup>



**Figura 6.1.** Conversión fraccional de estireno en función del tiempo. Los círculos son las mediciones experimentales y la línea continua es el modelo empírico, ecuación (6.1)

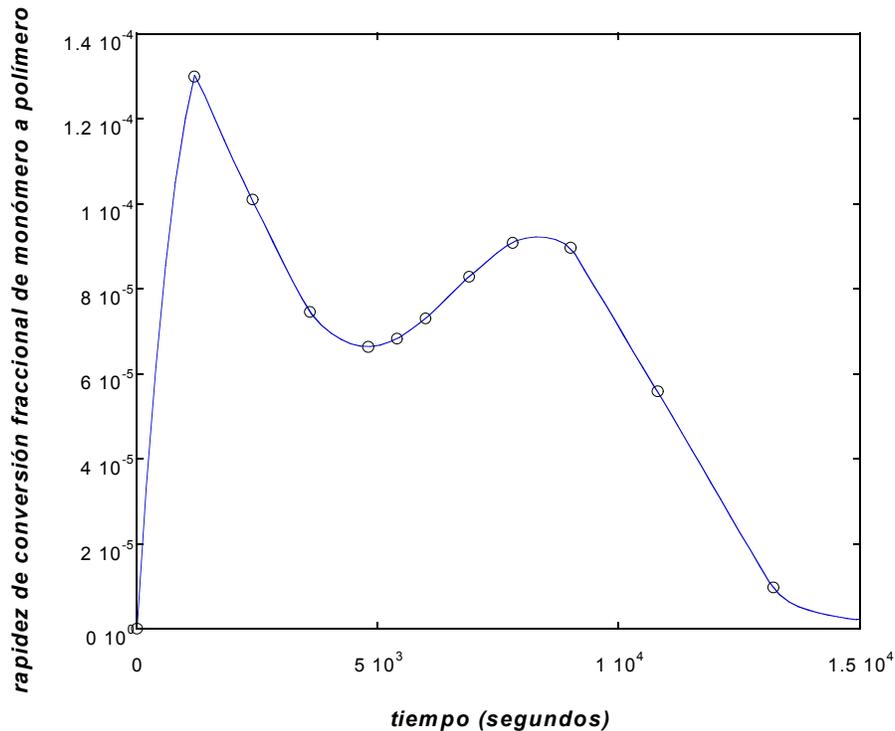
### 6.3 Rapidez de polimerización

Es frecuente expresar a la rapidez de reacción en unidades de mol L<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>; sin embargo, en la discusión siguiente, es más favorable usar la rapidez de reacción en términos de la conversión fraccional. La derivada de la conversión con respecto al tiempo es proporcional a la rapidez de polimerización; en consecuencia, en la polimerización en masa mediante radicales libre la ecuación general para la rapidez de conversión fraccional de monómero a polímero es

$$\frac{dx}{dt} = k_p [R\cdot] (1 - x) \quad (6.2)$$

donde  $k_p$  es la constante de propagación de la reacción, y  $[R^*]$  es la concentración de radicales libres.

Por otra parte, la rapidez de reacción se estimó mediante la derivación con respecto al tiempo de la ecuación 6.1. La figura 6.2 muestra la tasa de conversión en función del tiempo. Los círculos representan su evaluación en los puntos experimentales y la línea es simplemente ayuda visual. Esta curva muestra un mínimo alrededor de  $6 \times 10^3$  seg, que corresponde a conversión cercana a 0.5. En ausencia del llamado efecto gel, la rapidez de conversión debería disminuir monótonamente en el tiempo (o conversión); sin embargo, es evidente que este comportamiento no sucede en el experimento, y por tanto, está presente el fenómeno de la autoaceleración, el cual es causado por el aumento en la concentración de radicales libres. Consecuentemente, a continuación se ha de estimar la concentración de radicales libres en función del tiempo.



**Figura 6.2.** Evolución de la rapidez de conversión fraccional. La línea continua representa la derivada temporal del modelo empírico, ecuación (6.1), en tanto que los círculos corresponden a la evaluación de la rapidez de conversión fraccional a tiempos de muestreo.

#### 6.4 Evolución de la concentración de radicales libres

Para la estimación de la concentración de radicales libres se procedió de la siguiente manera: primero, se obtuvo la derivada con respecto al tiempo de la función de conversión, ecuación (6.1); luego, esta derivada se igualó a la expresión de la rapidez de conversión, ecuación (6.2), obteniéndose la dependencia de la concentración de radicales libres con la conversión mediante la relación siguiente

$$[R^{\bullet}] = \frac{dx/dt}{k_p(1-x)} \quad (6.3)$$

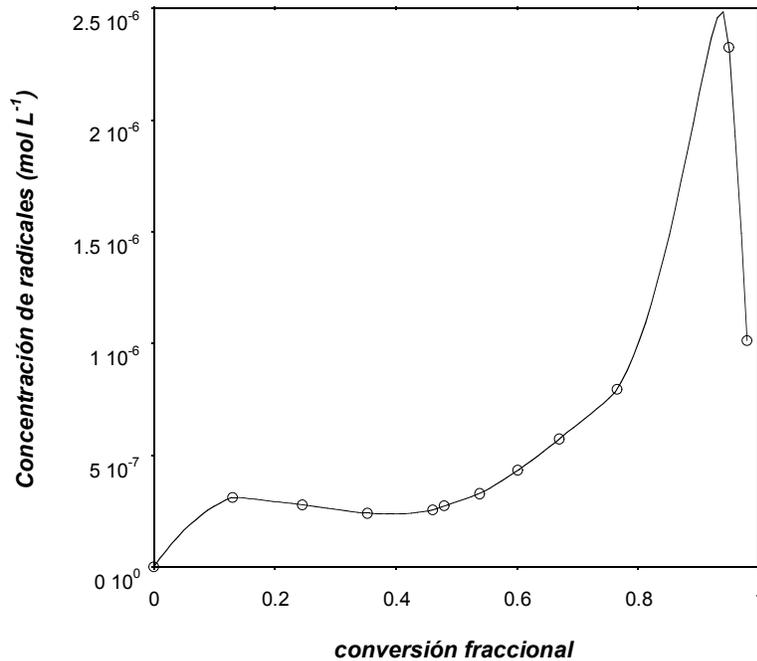
Los valores obtenidos mediante este procedimiento están presentados en la figura 6.3; donde la constante de propagación del estireno se estimó a partir del tercer comunicado de la UIPAC,<sup>13</sup> y en el cual se ha acordado la dependencia de la constante de propagación con la temperatura, mediante la expresión

$$k_p [L mol^{-1} s^{-1}] = 10^{7.630} \exp \left[ -\frac{32.51 \text{ kJ mol}^{-1}}{RT} \right] \quad (6.4)$$

su evaluación a 70 °C, da el valor de 480.12 L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, que es el valor aquí usado. En dicha figura los círculos mostrados corresponden a la evaluación de la concentración de radicales libres en los puntos experimentales. Se aprecia que la concentración de radicales aumenta desde cero, al inicio de la reacción, hasta alcanzar un valor relativamente constante y cercano a 2.5 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>. Sin embargo, a partir de conversión aproximada de 0.5, se nota un súbito aumento en la concentración de radicales, lo cual es consistente con la presencia del efecto gel.

En general, la constante de propagación no depende con la conversión en un amplio intervalo de conversión; sin embargo, cuando la viscosidad del medio aumenta muy considerablemente, la tasa de propagación de la reacción puede llegar a tener control por parte de la difusión; este fenómeno puede estar presente durante el efecto de autoaceleración de la reacción. La ecuación (6.4) no toma en cuenta esta última

consideración, por lo cual los valores estimados de la concentración de radicales libres, para conversión mayor a 0.8, pueden ser menores a los que en realidad estarían presentes.



**Figura 6.3.** Evolución de la concentración de radicales libres. Los círculos se evaluaron mediante la ecuación (6.3) y la línea es ayuda visual.

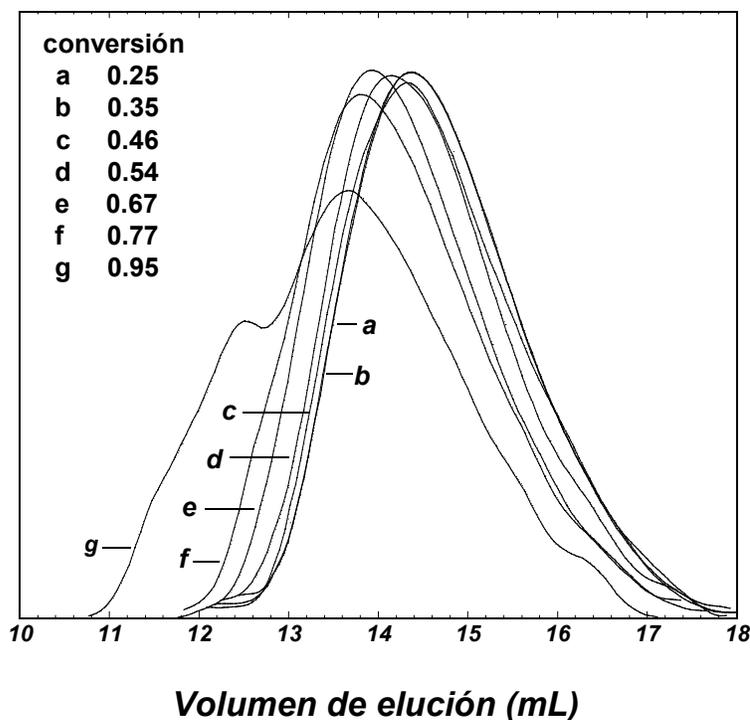
### **6.5 Cromatogramas obtenidos mediante exclusión por tamaños**

La figura 6.4 muestra los cromatogramas obtenidos a partir del análisis de las muestras de poliestireno sintetizado en la polimerización en masa. El eje de las ordenadas representa la frecuencia de aparición de la masa del polímero, en tanto que el eje de las abscisas es el volumen en el cual eluye una fracción de la muestra con determinado peso molecular. El detector universal mide la concentración de la masa  $c_i$  que está presente en un pequeñísimo volumen  $\Delta i$  que fluye por la celda del refractómetro

diferencial, con lo cual, la fracción de masa correspondiente a cada volumen de elusión se estimó a partir de la siguiente ecuación

$$w_i = \frac{c_i}{\sum c_i} \quad (6.5)$$

Resulta evidente que para valores de conversión de 0.25, 0.35 y posiblemente menores, no se aprecia un cambio en la distribución; a 0.46 y 0.54 existe un ligerísimo corrimiento hacia volumen de elusión menor, en tanto que para conversión de 0.67 y 0.77 es muy notorio el desplazamiento hacia volumen de elusión menor. A conversión de 0.95, la distribución es claramente bimodal y se desplazó aún más hacia volumen de elusión menor.



**Figura 6.4.** Cromatogramas de poliestireno producido en la polimerización en masa, como parámetro la conversión. Éstos se obtuvieron mediante cromatografía por exclusión de tamaños. Se usó THF como efluente y un flujo de 1 mL min<sup>-1</sup>.

### 6.6 Evolución del peso molecular promedio y la polidispersidad

La figura 6.5 muestra la dependencia del peso molecular promedio en peso  $\langle M_w \rangle$  y la polidispersidad  $\gamma$  en función de la conversión, para el experimento de polimerización en masa de estireno. Se observa que  $\langle M_w \rangle$  permanece aproximadamente constante en un valor cercano a  $2.1 \times 10^4$  Daltones, hasta conversión cercana al 0.5, para después paulatinamente aumentar. Por su parte, la polidispersidad también muestra este comportamiento, manteniéndose constante en un valor cercano a 1.7; este valor está muy cercano al informado por O'Driscoll y Huang<sup>96</sup> de 1.6; Sin embargo, un incremento repentino se observa a conversión alta. En la tabla 6.1 está concentrada la información acerca de la caracterización del polímero.

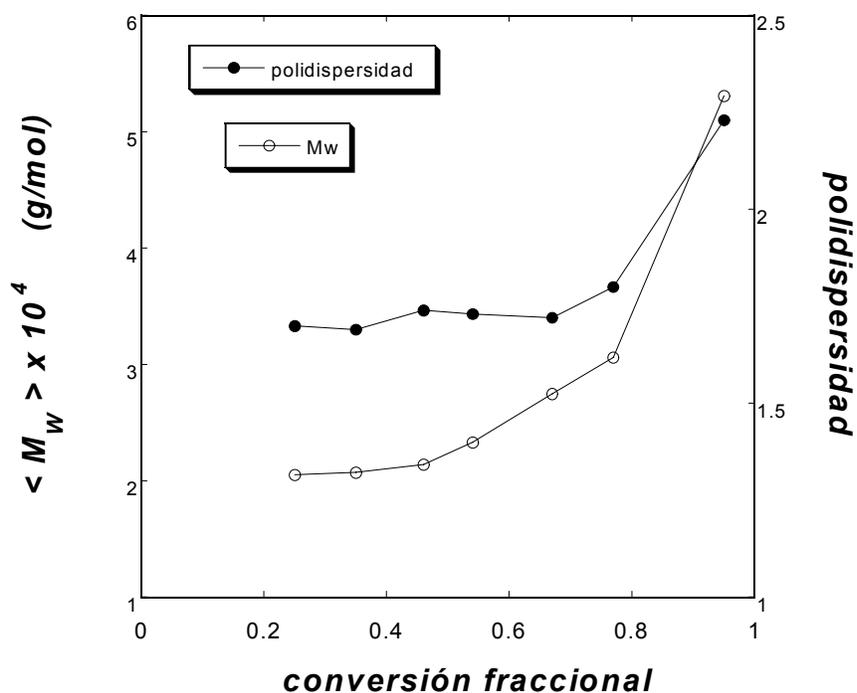


Figura 6.5. Evolución del peso molecular promedio y de la polidispersidad

Dos escenarios pueden inferirse de este comportamiento. En el caso donde el  $\langle M_w \rangle$  permanece aproximadamente constante puede implicar que el mecanismo, responsable de la cesantía del crecimiento de la cadena, no cambia; sin embargo, la situación donde  $\langle M_w \rangle$  comienza a aumentar podría involucrar que al menos un mecanismo, que controla la rapidez de terminación, está cambiando.

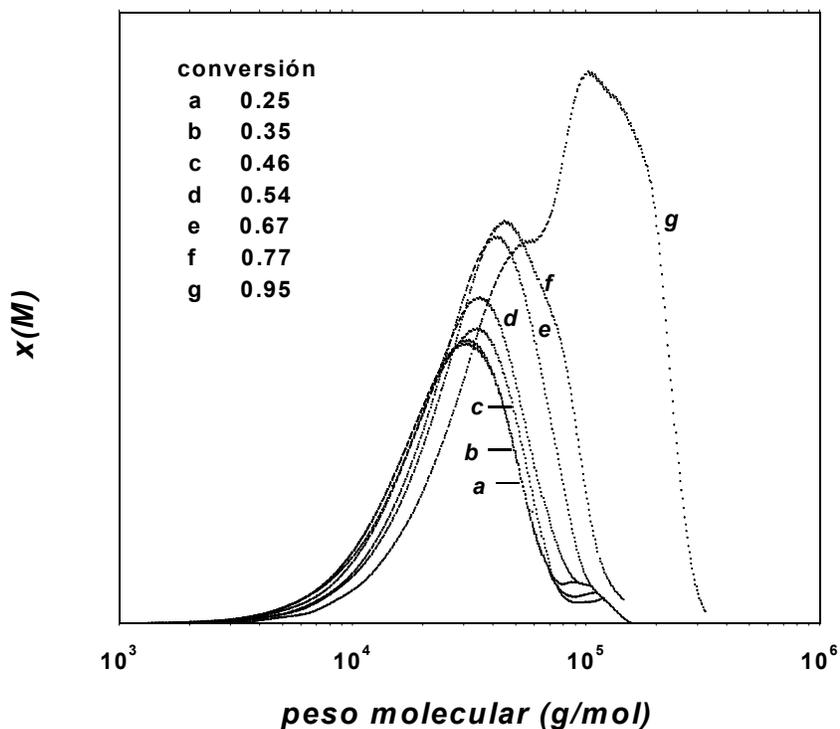
**Tabla 6.I Caracterización del polímero**

muestra	tiempo (min)	conversión fraccional	Mw x 10 <sup>3</sup> (Daltones)	polidispersidad
MAB1-2	40	0.24	20.5	1.70
MAC2-1	60	0.34	20.7	1.69
MAD1-1	80	0.44	21.4	1.74
MAF2-1	100	0.52	23.3	1.73
MAK2-1	130	0.67	27.5	1.72
MAM2-1	150	0.77	30.6	1.80
MAO1-3	180	0.95	53.1	2.23

### **6.7 Evolución de la distribución de pesos moleculares**

La evolución de la distribución de pesos moleculares logarítmica diferencial está presentada en la figura 6.6; estas distribuciones cambian relativamente poco durante el transcurso de la polimerización; no obstante, el cambio mas evidente ocurre a conversión alta, donde es obvio que la distribución se ensancha y que el peso molecular promedio aumenta significativamente. Por ejemplo, a conversión de 0.67 se tiene que  $\langle M_w \rangle = 2.75 \times 10^4$  y  $\gamma = 1.72$ ; en cambio, a conversión de 0.95,  $\langle M_w \rangle = 5.31 \times 10^4$  y  $\gamma = 2.23$ . Una posible explicación de este comportamiento es que a conversión baja, la rapidez de terminación y el coeficiente de la rapidez de terminación  $\langle k_t \rangle$  tienen un valor muy grande y, por tanto, es el proceso que, primordialmente, cesa el crecimiento de la cadena. Esta explicación es consistente con el efecto de alta concentración de iniciador, como fue concebido el experimento. Además, si la rapidez de terminación es aproximadamente constante entonces las distribuciones de pesos moleculares, tanto instantánea como acumulada, deben ser similares. Este comportamiento es evidente para las distribuciones correspondientes a conversiones de 0.25 y 0.35, en las cuales sus distribuciones son

prácticamente idénticas. Sin embargo, a conversión alta, la distribución es una bimodal, donde el aumento en el peso molecular puede atribuirse a la presencia del efecto de autoaceleración y su consecuente disminución de la rapidez de terminación. Por tanto, la disminución de  $\langle k_t \rangle$  causa un aumento de la fracción de polímero con peso molecular alto, e inherentemente, que la distribución se vuelva más amplia, aumentando su polidispersidad.



**Figura 6.6.** Evolución de la distribución logarítmica diferencial acumulada de pesos moleculares. Las letras identifican la distribución formada hasta una determinada conversión.

### **6.8 Evolución de la distribución de longitudes de cadena**

De las distribuciones frecuentemente consideradas, la distribución de número de cadenas, también llamada de longitudes de cadena, es la más sensible al proceso de

terminación de la reacción. La figura 6.7 muestra la evolución de la distribución acumulada y normalizada del número de cadenas  $P(N)$ , en la gráfica de  $\ln P(N)$  contra  $M$ . Esta distribución fue obtenida mediante la ecuación siguiente

$$P(N_i) = \frac{\frac{c_i}{M_i}}{\sum \frac{c_i}{M_i}} \quad (6.6)$$

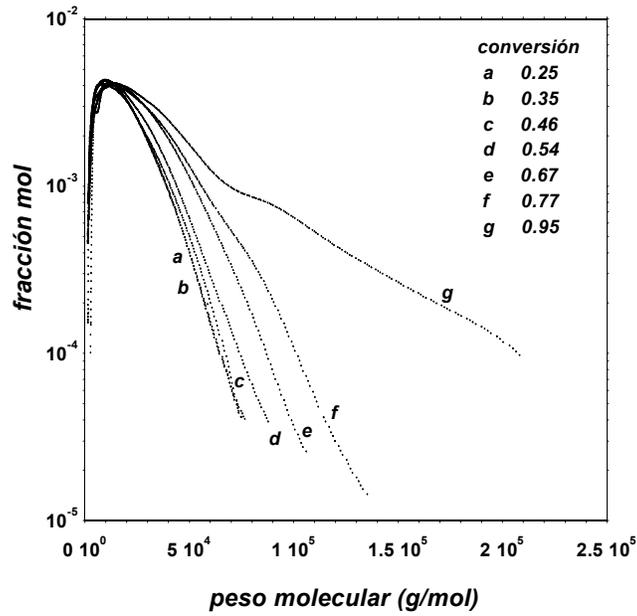
y que es equivalente a la ecuación (4.31); donde  $c_i$  es la concentración en masa/volumen de polímero con peso molecular  $M_i$  (el peso molecular  $M$  y el número de segmentos o longitud de cadena o grado de polimerización  $N$  son directamente proporcionales, siendo  $M_0$ , la masa molar del monómero, la constante de proporcionalidad). Todas estas distribuciones muestran una región cóncava hacia abajo en el intervalo de pesos moleculares relativamente pequeños; en cambio, en el intervalo de pesos moleculares altos ( $> 4 \times 10^4$ ) su comportamiento es aproximadamente lineal; asimismo, todas ellas presentan un máximo. También, en relación con los diferentes intervalos de conversión, a conversión final el peso molecular es el más alto y su comportamiento lineal se extiende aún más en la región de pesos moleculares altos.

Clay y Gilbert,<sup>59</sup> con base en sus resultados obtenidos del modelamiento de la distribución de longitudes de cadena en un sistema de polimerización mediante radicales libres, postularon que la forma cóncava de la distribución es consecuencia de la combinación entre radicales libres, el cual es el mecanismo dominante para la cesantía del crecimiento de la cadena del poliestireno. Otros trabajos también avalan este hecho acerca de la terminación del estireno: Allen et al<sup>97</sup> y Hensley et al<sup>98</sup>. Además, la región lineal correspondería a la situación en donde el proceso de terminación bimolecular se puede representar bien mediante un coeficiente de terminación promedio  $\langle k_t \rangle$ , el cual es consecuencia de las contribuciones individuales de las numerosas reacciones bimoleculares que ocurren en la terminación entre un radical de tamaño pequeño y otro grande. Este coeficiente está dado por la ecuación (3.39), que ahora se re-escribe haciendo uso de la ecuación (3.36), la cual representa la concentración total de radicales libres

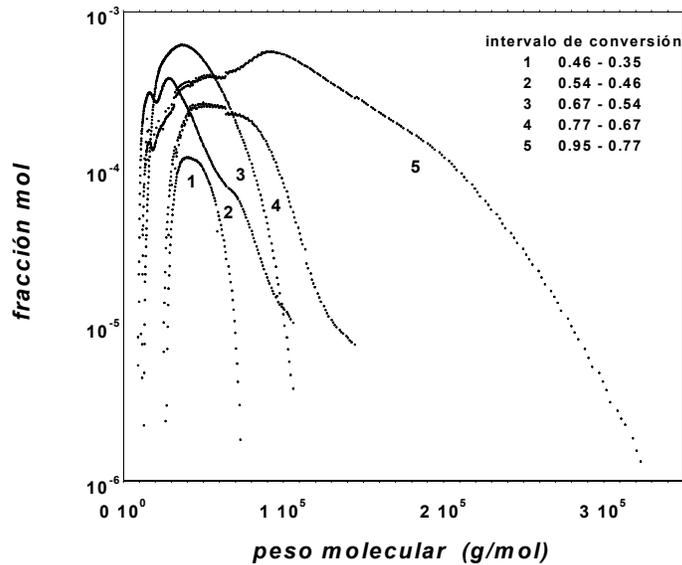
$$\langle k_t \rangle = \int \int k_t(N', N'') \frac{R(N')}{[R]} \frac{R(N'')}{[R]} dN' dN'' \quad (6.7)$$

Por otra parte, la distribución pseudo instantánea del número de cadenas  $P_{ins}(N)$ , representa aquella fracción de cadenas de polímero formada durante un intervalo de conversión determinado. Aquí se estimó mediante la sustracción de dos distribuciones acumuladas, normalizadas y sucesivas para el intervalo de conversión considerado. La figura 6.8 muestra la evolución de la distribución pseudo instantánea del número de cadenas, mediante la gráfica semilogarítmica de  $P_{ins}(N)$  contra  $M$ . Todas ellas muestran una región cóncava hacia abajo y un máximo en la región de peso molecular bajo. Además, a conversión baja, la forma de estas distribuciones es más redondeada; y con el aumento de la conversión, en la zona de peso molecular alto, una región lineal llega a estar mejor definida. Así, estos resultados sugieren que el mecanismo que suprime el crecimiento de la cadena y que es causante de la forma cóncava de la distribución, está presente de manera importante a conversión baja. Se puede suponer que en este caso, la eficiencia del iniciador es grande y que la terminación se lleva a cabo entre dos radicales relativamente pequeños, en donde la difusión traslacional no es el mecanismo involucrado en la terminación bimolecular. Asimismo, el mecanismo responsable de la terminación, y que es promotor de la forma lineal de la distribución, es más relevante conforme la conversión aumenta, llegando a ser significativo a conversión alta. En este caso, se puede sugerir que la eficiencia del iniciador está disminuyendo con el avance de la reacción, que los radicales están en posibilidad de lograr un tamaño mucho más grande y que la terminación entre dos radicales se verifica entre uno con tamaño grande y otro de tamaño pequeño. Consecuentemente, la porción lineal de las curvas presentadas en la figura 6.8 son adecuadas para la estimación de  $\langle k_t \rangle$ .

Las distribuciones acumuladas correspondientes a conversiones de 0.25 y 0.35 son prácticamente iguales, de modo que la sustracción de una de ellas (la distribución obtenida a 0.25 de conversión) de la distribución de 0.35 de conversión debe ser cero, porque ambas están normalizadas; por tanto, la distribución pseudo instantánea debe presentar la misma forma que ambas distribuciones en cuestión.



**Figura 6.7.** Evolución de la distribución acumulada de tamaños de cadena. Las letras indican la conversión. Este tipo de distribución se obtuvo mediante la ecuación (6.6).



**Figura 6.8.** Evolución de la distribución pseudo-instantánea de tamaños de cadena. Los números identifican el intervalo de conversión usado para obtener la distribución pseudo-instantánea.

En cuanto al intervalo de conversión comprendido entre 0.46 y 0.35, la  $P_{ins}(N)$  obtenida muestra un achatamiento pequeño, desde  $3.6 \times 10^4$  hasta  $4.7 \times 10^4$  Daltones y

no exhibe una región lineal. Una posible explicación de este comportamiento es que existe una escasa frecuencia de combinaciones entre radicales con cadena pequeña, cuyo resultado sería la producción de cadenas de polímero con peso molecular menor que  $3 \times 10^4$ . Por otra parte, existen muy pocos radicales con cadena grande que puedan producir polímero con peso molecular excepcionalmente alto. De esta forma, este achatamiento es consecuencia de una alta e igual probabilidad de combinación entre pares de radicales que son capaces de producir polímero con peso molecular en este intervalo; como resultado, el coeficiente de terminación bimolecular es independiente de la longitud de cadena de los radicales. No obstante, la región lineal mostrada en las distribuciones acumuladas (en altos pesos moleculares) se puede atribuir a la transferencia de cadena y a la población marginal de radicales con cadena muy grande.

Las distribuciones pseudo instantáneas correspondientes a los otros intervalos de mayor conversión también presentan el achatamiento, el cual está más extendido. Asimismo, la aparición de una región lineal comienza a ser evidente conforme se incrementa la conversión; siendo la distribución del intervalo de conversión comprendido entre 0.95 y 0.77 la más definida, además de que presenta dos regiones lineales.

## **6.9 Estimación del coeficiente de terminación bimolecular**

*(A) Coeficiente de terminación bimolecular independiente del tamaño de los radicales.*

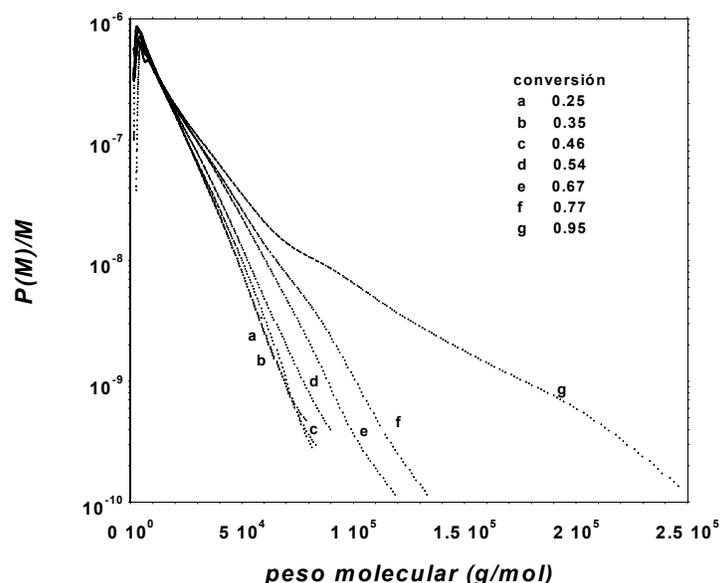
La presencia de una región más o menos constante, o achatamiento, en las distribuciones pseudo instantáneas de este sistema, sugiere que el comportamiento cinético está de acuerdo con el control por parte de la difusión segmental o efectiva (no la traslacional), propuesto inicialmente por Benson y North,<sup>4</sup> y por tanto, el coeficiente de terminación bimolecular es independiente del tamaño de los radicales; además, si la terminación es por combinación, consecuentemente, la distribución de pesos moleculares para esta situación, en donde el coeficiente de terminación es independiente del tamaño de los radicales y de la concentración de polímero, está dada por la ecuación (3.48), escrita ahora en función del peso molecular, donde se ignoraron los términos correspondientes a la transferencia de cadena y a la terminación por desproporción

$$\frac{P(M)}{M} = \exp \left[ - \frac{2k_{tc} [R^\bullet]}{k_p C_M M_0} M \right] \quad (6.8)$$

siendo  $C_M$  la concentración de monómero inicial y  $M_0$  la masa molar del estireno. Asimismo, con la finalidad de evaluar el coeficiente de terminación de acuerdo con la ecuación anterior, se presenta la gráfica de  $\ln [P(M)/M]$  contra  $M$  en la figura 6.9. De manera que  $k_t$  está relacionado con la pendiente  $\Lambda$  de acuerdo con la expresión siguiente

$$\Lambda = - \frac{2k_{tc} [R^\bullet]}{k_p C_M M_0} \quad (6.9)$$

La justificación para poder usar las distribuciones acumuladas, y no las pseudoinstantáneas, estriba en que al menos para conversión menor a 0.46, no muestran dependencia con el tiempo, y la dependencia con el grado de polimerización es la misma; en consecuencia, ambos tipos de distribuciones, acumulada y pseudointantánea, presentan la misma dependencia con  $M$ . A conversión mayor a 0.46, ésta forma de presentar la distribuciones se conservan sencillamente como ilustrativas. En la figura 6.9, las curvas correspondientes a conversión 0.25 y 0.35 exhiben un máximo a bajo peso molecular y después tienen un comportamiento exponencial; en tanto que las curvas a mayor conversión muestran dos máximos y luego el comportamiento exponencial. La región cóncava se puede atribuir al efecto de la transferencia de cadena a monómero. Para valores de conversión mayores a 0.77, el comportamiento no corresponde con una exponencial sencilla. Para esta región de conversión, el modelo de Clay y Gilbert<sup>59</sup> no es adecuado para la interpretación de datos en donde la distribución de radicales libres muestra dependencia con el tiempo. Además, el coeficiente de terminación puede no ser independiente del tamaño de cadena del radical.



**Figura 6.9.** Gráfica de  $P(M)/M$  contra  $M$ , obtenidas mediante el supuesto de que el coeficiente de terminación bimolecular es independiente del tamaño de los radicales. Las distribuciones correspondientes a conversión menor a 0.46 no muestran dependencia con el tiempo (o conversión). La porción lineal de las curvas se ajustó a la ecuación (6.8), con el propósito de evaluar el coeficiente de terminación a través de la ecuación (6.9).

En cuanto a los valores del coeficiente de terminación obtenidos mediante la ecuación (6.9) para conversión hasta 0.54, éstos fueron evaluados con los datos correspondientes a valores mayores a 9 000 Dalton, los cuales se ajustaron a una función exponencial a través del método de mínimos cuadrados; de este modo, se obtuvo la pendiente  $\Lambda$ . Los valores de  $k_p$  y  $[R\cdot]$  usados ya fueron presentados en secciones previas, y el valor de  $C_M$  se estableció desde el inicio del experimento en  $8.6 \text{ mol L}^{-1}$ . Los valores de  $k_t$  se presentan en la figura 6.10, siendo representados mediante círculos sin relleno.

*(B) Coeficiente de terminación dependiente del tamaño de los radicales.*

La propuesta de Clay y Gilbert<sup>59</sup> que considera a  $\langle k_t \rangle$  dependiente del tamaño de los radicales es válida en el intervalo medio de conversión; sin embargo, resulta claro que

para alta conversión, esta propuesta no es válida, dado que con el tiempo existe una acumulación de radicales libres. No obstante, a manera de ejercicio, se hará el ajuste de la distribución instantánea de longitudes de cadena a la ecuación (3.52b), rescrita de la siguiente forma

$$\lim_{M \rightarrow \infty} P_{\text{ins}}(M) = \exp(\Lambda_{\text{gr}} M) \quad (6.10)$$

donde  $\Lambda_{\text{gr}}$  está definida mediante la expresión siguiente

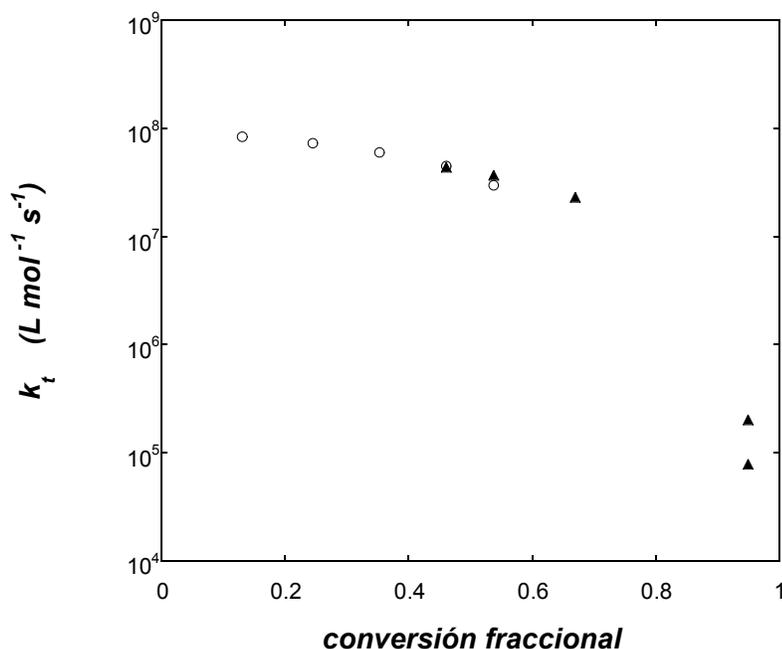
$$\Lambda_{\text{gr}} = -\frac{\langle k_t \rangle [R^\bullet] + k_{tr} C_M}{k_p C_M M_0} \quad (6.11)$$

En consecuencia, la pendiente  $\Lambda_{\text{gr}}$  se evaluó de las distribuciones acumuladas (figura 6.7) hasta conversión de 0.46, y para valores de conversión mayores se usaron las distribuciones pseudo instantáneas (gráfica 6.8), mediante del ajuste de la región correspondiente a altos pesos moleculares a una función exponencial. Finalmente,  $\langle k_t \rangle$  se despejó de la ecuación (6.11).

Los valores usados de  $C_M$ ,  $k_p$  y  $[R^\bullet]$  ya fueron anteriormente establecidos y el valor de  $k_{tr}$  fue de  $9.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , de acuerdo con Tobolsky y Offenbach.<sup>99</sup> Como se esperaba, para estas condiciones de reacción, el valor de  $k_{tr}$  no es significativo. Los valores de  $\langle k_t \rangle$  obtenidos se muestran en la figura 6.9, éstos están representados por triángulos rellenos. En el caso del intervalo de conversión comprendido entre 0.95 y 0.77, la distribución pseudo instantánea muestra claramente dos regiones exponenciales; en consecuencia, se estimaron dos valores de  $\langle k_t \rangle$  para ambas regiones.

En el caso de la terminación dependiente de la longitud de cadena, se pueden presentar dos diferentes situaciones. Una de ellas consistiría en el aniquilamiento entre dos radicales de longitudes de cadena grandes. En el otro, el aniquilamiento entre radicales estaría dado entre un oligoradical y un macroradical. La primera posibilidad es relativamente pobre, puesto que la probabilidad de que dos macroradicales se difundan, de manera que sus centros reactivos se encontrasen frente a frente para poder reaccionar, es muy pequeña. En cuanto a la terminación entre un oligoradical y un

macroradical, ésta es la más favorecida. La gráfica 6.8, en el intervalo de conversión entre 0.95 y 0.77, muestra que la distribución pseudoinstantánea a altos pesos moleculares presenta dos regiones exponenciales, lo que sería indicativo de la terminación entre dos poblaciones de macroradicales con un oligoradical.



**Figura 6.10.** Comparación del coeficiente de terminación bimolecular. Los círculos representan los valores obtenidos a través de la ecuación (6.9) y son independientes del tamaño de los radicales; en tanto que los triángulos corresponden a los valores obtenidos mediante la ecuación (6.11) y son dependientes del tamaño de los radicales.

### **6.10 Comparación del coeficiente de terminación contra el coeficiente de autodifusión**

En el capítulo 5 se mostró la funcionalidad del coeficiente de autodifusión con la conversión, en tanto que en la sección antecedente se presenta la dependencia del coeficiente de terminación con la conversión. Ambos coeficientes fueron evaluados a través de técnicas independientes. En esta sección se comparan los valores de dichos coeficientes en función de la conversión. La relación entre los coeficientes de autodifusión

y terminación bimolecular la proporciona la ecuación de Smoluchowski,<sup>19</sup> la cual se presentó en el capítulo 3 y está dada por la ecuación (3.17). Se hace hincapié en que el coeficiente de terminación se evaluó a 70 °C, a partir de las distribuciones de peso molecular; mientras que el coeficiente de autodifusión se midió a 25 °C, mediante resonancia magnética nuclear usando gradiente de campo pulsado. En este sentido, es necesario buscar una correlación del coeficiente de autodifusión con la temperatura.

Blum y Pickup<sup>100</sup> realizaron mediciones del coeficiente de autodifusión de moléculas de diferentes disolventes (tolueno, acetato de n-butilo, ciclohexano) en función de la concentración de poliestireno ( $\langle M_w \rangle = 280\,000$  g/mol y  $18\,000$  g/mol) y de la temperatura, desde el régimen semidiluido hasta el concentrado, encontrando que el coeficiente de autodifusión normalizado  $D/D_0$  de los diferentes disolventes sigue una curva patrón o universal en función de la concentración, y que es independiente de la temperatura y del tipo de disolvente. Posteriormente, estos mismos autores, en otra publicación<sup>70</sup> realizaron mediciones exhaustivas del coeficiente de autodifusión de tolueno en disolución con poliestireno, en condiciones experimentales que abarcaron desde 0.04 hasta 0.90 de fracción de masa de poliestireno, y desde 25 hasta 115 grados centígrados. Estos nuevos datos muestran, sin lugar a dudas, que el coeficiente de autodifusión reducido es independiente de la temperatura y de la concentración hasta una fracción de masa de polímero de 0.25, y en el intervalo comprendido entre 0.25 y 0.50 de fracción de masa de poliestireno, la dependencia con la temperatura es débil. A concentración mayor a 0.50, la dependencia del coeficiente de autodifusión reducido con la temperatura sigue mostrando una funcionalidad tipo Arrhenius; pero evidencia una fuerte dependencia con la concentración de polímero. En consecuencia, para mitigar el factor temperatura y relacionar el coeficiente de autodifusión con el coeficiente de terminación, siguiendo el tratamiento de Smoluchowski (ecuación 3.17), se propone la siguiente normalización

$$\frac{D(w_p, T)}{D^0(T)} \propto \frac{k_t(w_p, T)}{k_t^0(T)} \quad (6.12)$$

En donde  $D^0(T)$  es el coeficiente de autodifusión del monómero sin polímero y  $k_t^0(T)$  el coeficiente de terminación sin la presencia de polímero. En la figura 6.11 se

presentan los coeficientes de autodifusión y de terminación normalizados como se obtuvieron en este trabajo, en función de la concentración de poliestireno sintetizado durante la polimerización en masa de estireno. Para la transformación de conversión fraccional a concentración en g/ml se usó la siguiente relación

$$c = \frac{x}{\frac{1-x}{\rho_{mon}} + \frac{x}{\rho_{pol}}} \quad (6.13)$$

donde  $\rho_{mon}$  es la densidad del monómero, en este caso se usó 0.9 g/ml para el estireno, y  $\rho_{pol}$  es la densidad del polímero, que para el poliestireno se usó el valor de 1.05 g/ml.

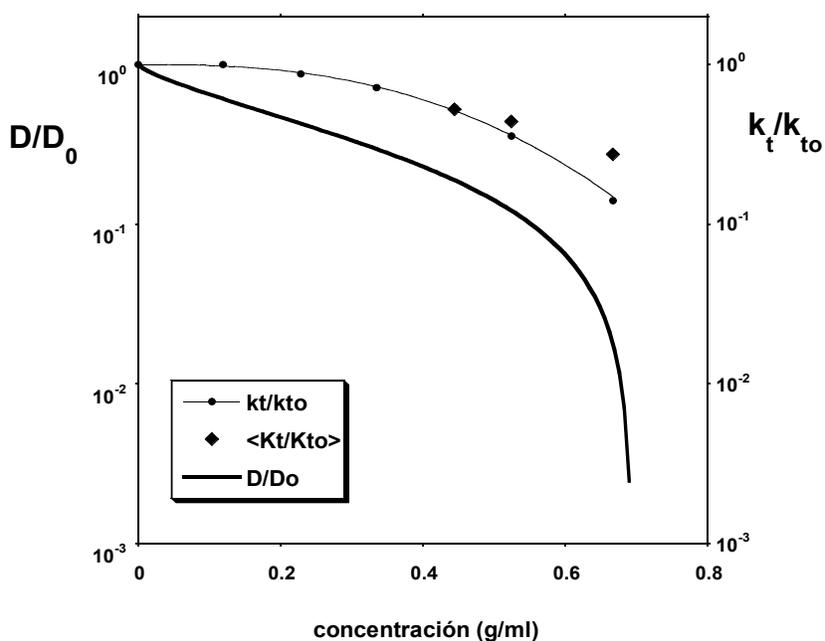
Los datos coeficiente de terminación bimolecular reducido  $k_t/k_{t0}$  se ajustaron a la siguiente función

$$\frac{k_t}{k_{t0}} = \exp(-\alpha c^n) \quad (6.14)$$

obteniéndose los siguientes valores de los parámetros de ajuste:  $\alpha = 5.46$  y  $n = 2.6$ .

La comparación entre nuestros datos del coeficiente de autodifusión reducido y el coeficiente de terminación reducido muestra que sus valores discrepan. En relación con el coeficiente de terminación bimolecular, éste muestra una dependencia muy débil con la conversión, en el intervalo comprendido desde cero hasta valores cercanos a 0.4. Adicionalmente, una evidencia que apoya la independencia del coeficiente de terminación con la conversión en el régimen diluido, es la insensibilidad que muestran las distribuciones de pesos moleculares con la conversión hasta valores cercanos a 0.35. Este comportamiento se interpreta, con base en lo postulado por Benson y North,<sup>4</sup> de la

siguiente manera: la difusión efectiva es la etapa lenta, y no la difusión traslacional (que fue la medida en los experimentos de RMN), y por tanto, es el mecanismo que determina la distribución de pesos moleculares formada durante este intervalo. Este mecanismo es independiente del tamaño de los radicales libres que se aniquilan y de la concentración de polímero; pero debe ser muy sensible a los segmentos o grupos funcionales vecinos al centro activo. Asimismo, la correlación de la constante de terminación bimolecular recientemente publicada por Buback y Kuchta<sup>58</sup> (ecuación 3.28), la cual se obtuvo a través de la técnica de polimerización mediante secuencia de pulsos de láser (PS-PLP), no muestra dependencia con la concentración de polímero hasta valores de fracción de masa cercanos a 0.20. En consecuencia, el valor obtenido a 70 ° C es de  $1.2 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , el cual se comparan bien con el reportado en este trabajo, que para el valor de fracción de masa de 0.13 es de  $0.83 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



**Figura 6.11.** Tendencias mostradas por el coeficiente de autodifusión reducido  $D/D_0$  y el coeficiente de terminación bimolecular reducido  $k_t/k_{t0}$  en función de la concentración de polímero formado durante la polimerización en masa de estireno. La línea continua corresponde al modelo de difusión propuesto en la ecuación (5.14), en tanto que la línea en trazos es un ajuste de los datos de  $k_t/k_{t0}$  a una función exponencial distendida (ecuación 6.14).

Como se aprecia de la figura anterior, y con base en la expresión de Smoluchowski, el coeficiente de difusión a conversión baja (expresada como concentración, desde cero hasta 0.3 g/ml) subestima el comportamiento del coeficiente de terminación, en tanto que para el intervalo comprendido entre 0.3 y 0.6 g/ml, la tendencia entre el coeficiente de difusión y el coeficiente de terminación es la misma, lo cual es indicativo de que la difusión traslacional es proporcional al coeficiente de terminación, y su relación la proporciona la ecuación de Smoluchowski (ecuación 3.17). Esto está en acuerdo con lo postulado por Benson y North<sup>4</sup>.

En relación con el intervalo de alta conversión, la disponibilidad de datos duros, particularmente para la difusión, es escasa; además, el modelo de Clay y Gilbert,<sup>59</sup> que sugiere cómo estimar al coeficiente de terminación, adolece de inconsistencia, pues en la solución de las ecuaciones diferenciales correspondientes a la población de radicales libres se hace la suposición de que la concentración de radicales libres permanece invariante en el tiempo, lo cual no es cierto; sin embargo, la tendencia mostrada en la figura 6.11 sugiere una abrupta disminución en los valores de ambos coeficientes.

### **6.11 Conclusiones**

Mediante gravimetría se evaluó la conversión de estireno en su polimerización en masa, a 70 °C y 5.8 % en peso de iniciador. Se estimó la evolución de la concentración de radicales libres en el sistema de reacción, a través de un modelo empírico para la conversión, encontrando que su concentración repentinamente se incrementa en más de cinco veces, lo cual es consistente con la observación de la autoaceleración presente en este sistema de polimerización.

La distribución de peso molecular logarítmica diferencial  $x(M)$  en función de la conversión cambia relativamente poco; sin embargo, para valores de conversión mayores a 0.70, ésta se ensancha y se desplaza hacia pesos moleculares más altos. Por otra parte, la distribución de longitudes de cadena  $P(M)$  ha sido útil para la determinación del coeficiente de terminación bimolecular.

Asimismo, para este sistema, es evidente que existe un cambio en el mecanismo que cesa el crecimiento de la cadena del polímero, siendo la terminación bimolecular

independiente del tamaño de cadena de los radicales, el mecanismo que domina el peso molecular del polímero producido, desde conversión cero y hasta conversión cercana a 0.60. En todo este intervalo, el coeficiente de terminación disminuye muy lentamente su valor en función de la conversión.

Está ampliamente aceptado que la etapa difusiva es la que controla el proceso de terminación bimolecular; sin embargo, conforme transcurre la polimerización, el mecanismo de difusión cambia. Así, se sugiere que a conversión baja es una difusión efectiva, independiente del tamaño de los radicales involucrados en la terminación y de la concentración de polímero, la responsable del proceso de terminación. A conversiones intermedias, la difusión traslacional llega a ser la causante del proceso de terminación.

También, se mostró que los valores de  $\langle k_t \rangle$  son específicos para cada sistema en particular, y por tanto, es muy conveniente ser minucioso en el informe de los valores de  $\langle k_t \rangle$  y aportar todos los detalles acerca de las condiciones bajo las cuales se efectuó la polimerización.

## **8. CONCLUSIONES Y EXTENSIÓN**

La técnica de espectroscopía de resonancia magnética nuclear aplicando pulsos de gradientes de campo se usó en un sistema de polimerización en masa de estireno; los valores del coeficiente de difusión de estireno, poliestireno y AIBN se midieron exitosamente en un amplio intervalo de conversión. Asimismo, para la implementación de esta técnica en el Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, los resultados obtenidos con sistemas modelo se confrontaron contra datos publicados en la literatura internacional, mostrando buena concordancia entre sí.

Se encontró que la secuencia de pulsos LEDSTE (longitudinal eddy-current delay stimulated-echo) es útil en el estudio de sistemas cuyos tiempos de relajación son relativamente cortos, como sucede con los polímeros de alto peso molecular o medio altamente viscoso. Es de resaltar el hecho de que esta secuencia permitió medir la difusión de las diferentes especies químicas presentes en el medio de reacción hasta concentración de polímero alta; con lo cual se induce hacia el estudio dinámico de sistemas complejos. En México, ésta es la primera vez que se realizan este tipo de mediciones; de este modo, ahora se dispone de una herramienta útil que podrá ser usada en el estudio de sistemas complejos, con amplias posibilidades de aplicación a sistemas de coloides y auto-organizados.

En relación con el comportamiento dinámico del sistema de polimerización, en este trabajo se presenta un modelo fenomenológico para la difusión de moléculas pequeñas, basado en un doble escalamiento, el cual es útil porque permitió disponer de una función que considera todo el intervalo de concentración estudiado, cubriendo intervalos de concentración que los otros modelos no lo hacen.

La difusión del polímero es aún más compleja, sin embargo, el enfoque fenomenológico propuesto por Phillies es adecuado para describir el comportamiento del coeficiente de difusión de poliestireno en función de la concentración, en diferentes disolventes; además, proporciona una expresión sencilla y útil con fines de predicción.

El estudio dinámico de la polimerización permite la extensión hacia la cinética de polimerización vía radicales libres, particularmente en relación con la terminación bimolecular, en donde la difusión es el fenómeno dominante del proceso de terminación.

La forma funcional de la distribución de longitudes de cadena permite una evaluación precisa de los parámetros cinéticos en el modelo de reacción y, por tanto, se puede obtener información acerca de los mecanismos que cesan el crecimiento de la cadena de polímero. Se mostró que este método es una herramienta útil, y que puede proporcionar información valiosa acerca de la cinética de polimerización vía radicales libres, particularmente en lo referente a la terminación bimolecular.

Se encontró que existe un cambio en el mecanismo que cesa el crecimiento de la cadena del polímero, manifestándose como una distribución bimodal de pesos moleculares. Así, la terminación bimolecular independiente del tamaño de cadena de los radicales es el mecanismo que domina el peso molecular del polímero producido en la parte inicial de la polimerización. Para valores de conversión mayores, el mecanismo dominante es la terminación bimolecular dependiente del tamaño de los radicales.

La comparación entre el coeficiente de difusión y el coeficiente de terminación mostró que la rapidez de polimerización global está controlada por la difusión traslacional en el intervalo de concentración semidiluido, y que la difusión traslacional no controla la rapidez en el régimen diluido y en el régimen concentrado. Sin embargo, en cuanto al mecanismo de terminación, no se han podido establecer conclusiones irrefutables. Esta dificultad se debe, en parte, a que  $\langle k_t \rangle$  es específica para cada sistema en particular, y por tanto, depende de la concentración inicial del iniciador químico.

## Apéndice A

### *Pérdida de fase en el experimento del eco del espín*

La posición angular de un espín nuclear en presencia de un gradiente de campo está dado por

$$\varphi(t) = \gamma B_0 t + \gamma \int_0^t g(t') z(t') dt' \quad (\text{A.1})$$

donde el primer término del lado derecho de la ecuación se debe al campo magnético estático y el segundo término a la presencia del gradiente de campo.

Supongamos que un conjunto de espines en equilibrio térmico se sujeta a una secuencia de pulsos como la descrita en la figura A.1. Previamente al primer pulso, la magnetización neta se orienta a lo largo del eje z. La aplicación de un pulso de  $\pi/2$  radianes provoca la rotación de la magnetización neta hacia el plano x'y (perpendicular al campo estático). En el tiempo  $t_1$ , y que está comprendido dentro del primer intervalo de tiempo  $\tau$ , se prende el gradiente de intensidad  $g$  y duración  $\delta$ , de modo que al final del periodo  $\tau$ , la posición angular del espín  $i$ ésimo es

$$\varphi_i(\tau) = \gamma B_0 \tau + \gamma g \int_{t_1}^{t_1+\delta} z_i(t) dt \quad (\text{A.2})$$

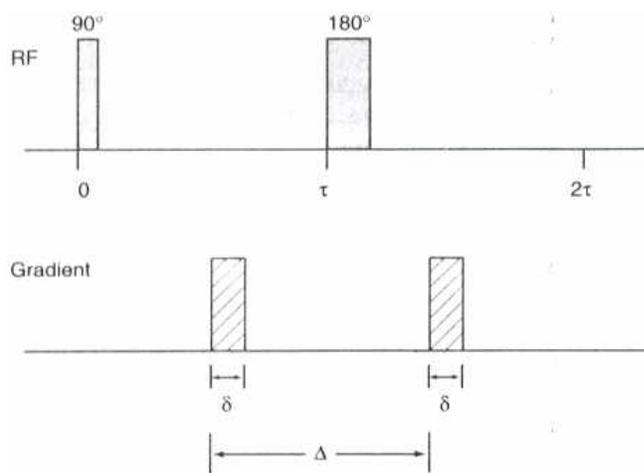
A continuación, y al final del periodo  $\tau$  se aplica un pulso de  $\pi$  radianes con el objeto de revertir la posición angular de los espines, es decir, los espines que precesan a mayor frecuencia se colocarán en una posición de atraso con respecto a los espines de menor frecuencia. Luego, en el tiempo  $t_1+\Delta$  se prende un segundo pulso de gradiente de igual intensidad y duración como el anteriormente usado. Finalmente, al final del periodo  $2\tau$  se habrá conseguido que los espines se re-enfoquen. Ahora, la posición angular de  $i$ ésimo espín es

$$\varphi_i(2\tau) = \left[ \gamma B_0 \tau + \gamma g \int_{t_1}^{t_1+\delta} z_i(t) dt \right] - \left[ \gamma B_0 \tau + \gamma g \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\Delta+\delta} z_i(t') dt' \right] \quad (\text{A.3})$$

En consecuencia, el desfase correspondiente al espín de un núcleo está dado por la expresión siguiente

$$\varphi_i(2\tau) = \gamma g \left[ \int_{t_1}^{t_1+\delta} z_i(t) dt - \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\Delta+\delta} z_i(t') dt' \right] \quad (\text{A.4})$$

En cualquier experimento ordinario de Resonancia Magnética Nuclear, el sistema bajo estudio está constituido por un número muy grande de núcleos atómicos, de manera que la contabilización de la pérdida de fase de todos los núcleos presentes origina la función de desfase o de distribución de fase relativa  $P(\varphi, 2\tau)$ .



**Figura A.1.** Secuencia de pulsos del eco del espín simple.

Si existe una pérdida de fase debido a la difusión de las moléculas en presencia de algún gradiente de campo magnético, entonces, este desfase tiene como consecuencia, inherentemente, la disminución en la intensidad del eco del espín, y está dada por la expresión<sup>102, 103</sup>

$$S(2\tau) = S(2\tau)_{g=0} \int_{-\infty}^{\infty} P(\varphi, 2\tau) e^{i\varphi} d\varphi \quad (\text{A.5})$$

Aquí  $S(2\tau)_{g=0}$  corresponde a la señal sin la presencia del gradiente de campo. Con base en el teorema De Moivre

$$e^{i\varphi} = \cos\varphi + i\sin\varphi \quad (\text{A.6})$$

Considerando la parte real de la ecuación anterior, y mediante su sustitución en la (A.5) se llega a la siguiente

$$S(2\tau) = S(2\tau)_{g=0} \int_{-\infty}^{\infty} P(\varphi, 2\tau) \cos\varphi d\varphi \quad (\text{A.7})$$

En la discusión precedente no se han considerado los procesos de relajación que ocurren durante la secuencia de pulsos. En este sentido, si la difusión no está presente, o en condiciones de ausencia de difusión y de gradientes, la intensidad de la señal al tiempo  $t = 2\tau$  es igual a

$$S(2\tau)_{g=0} = S(0) \exp\left[-\frac{2\tau}{T_2}\right] \quad (\text{A.8})$$

Donde  $S(0)$  es la señal inmediatamente después del pulso de 90 grados,  $T_2$  es el tiempo de relajación transversal y  $2\tau$  es el tiempo de eco total. El decaimiento exponencial es la contribución de la relajación transversal del núcleo a la pérdida de la señal.

La difusión traslacional sujeta a la acción de gradientes de campo también ocasiona una pérdida de la señal; sin embargo, la atenuación debida a la relajación y la atenuación ocasionada por la difusión y los pulsos de gradientes son independientes, de modo que la ecuación (A.7) se puede describir de la siguiente manera

$$S(2\tau) = S(0) \exp\left[-\frac{2\tau}{T_2}\right] f(\delta, g, \Delta, D) \quad (\text{A.9})$$

donde  $f(\delta, g, \Delta, D)$  es una función que representa la atenuación de la señal debido a la difusión.  $g$  es la intensidad del gradiente aplicado,  $\delta$  es la duración del pulso de gradiente aplicado,  $\Delta$  la duración entre pulsos de gradiente y que representa el tiempo durante el cual se mide la difusión de la moléculas y,  $D$  es el coeficiente de autodifusión.

Con el propósito de que la atenuación en la intensidad de la señal sea consecuencia, únicamente, de la difusión en presencia de gradientes de campo, las mediciones obtenidas se deben efectuar mientras  $\tau$  permanece constante. Entonces, es posible separar las contribuciones de ambos mediante la normalización de la ecuación (A.9), con lo cual se llega a la ecuación siguiente

$$E(2\tau) = \frac{S(2\tau)}{S(2\tau)_{g=0}} = f(\delta, g, \Delta, D) \quad (\text{A.10})$$

En un experimento de resonancia magnética nuclear usando gradientes de campo pulsado se pueden variar  $g$ ,  $\delta$  o  $\Delta$ , independientemente de  $\tau$ , y la normalización sigue siendo válida.

#### *Autodifusión en un medio isotrópico*

La difusión libre de las moléculas a través de un medio está descrita por la segunda ley de Fick de la difusión<sup>102</sup>

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 c(\vec{r}, t) \quad (\text{A.11})$$

donde  $c(\vec{r}, t)$  es la concentración de moléculas (número de moléculas por unidad de volumen) en función de la posición  $\vec{r}$  y del tiempo  $t$ .

En el caso de la autodifusión, en donde no existe un gradiente de concentración macroscópico, se calcula la probabilidad total  $P(\vec{r}_1, t)$  de encontrar a una partícula en la posición  $\vec{r}_1$  después de transcurrir un tiempo  $t$ . Esto es

$$P(\ddot{r}_1, t) = \int \rho(\ddot{r}_0) P(\ddot{r}_0, \ddot{r}_1, t) d\ddot{r}_0 \quad (\text{A.12})$$

Donde  $\rho(\ddot{r}_0)$  es la densidad de partículas y,  $\rho(\ddot{r}_0)P(\ddot{r}_0, \ddot{r}_1, t)$  representa la probabilidad de encontrar a una partícula en la posición  $\ddot{r}_1$  al tiempo  $t$ , si su movimiento inició en la posición  $\ddot{r}_0$ . La integración sobre  $\ddot{r}_0$  contabiliza todas las posibles posiciones de partida de la partícula.  $P(\ddot{r}_1, t)$  es similar al término de concentración, pues describe la probabilidad de encontrar a una partícula en algún lugar en un tiempo determinado; es decir que es un tipo de concentración en términos de probabilidad,  $P(\ddot{r}_0, \ddot{r}_1, t)$  promediada a partir de un conjunto grande de partículas, y por tanto, se puede suponer que cumple con la ecuación de difusión.<sup>103</sup> En consecuencia,  $P(\ddot{r}_0, \ddot{r}_1, t)$  sustituye a  $c(\ddot{r}, t)$  en la ecuación (A.11), llegando a la expresión siguiente

$$\frac{\partial P(\ddot{r}_0, \ddot{r}_1, t)}{\partial t} = D\nabla^2 P(\ddot{r}_0, \ddot{r}_1, t) \quad (\text{A.13})$$

En la situación de que ocurra la difusión isotrópica en un medio homogéneo, la solución a la ecuación anterior se obtiene a través de la transformación de Fourier,<sup>104</sup> con las condiciones a la frontera  $P \rightarrow 0$  cuando  $\ddot{r}_1 \rightarrow \infty$ , y está dada por<sup>62</sup>

$$P(\ddot{r}_0, \ddot{r}_1, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp\left[-\frac{(\ddot{r}_1 - \ddot{r}_0)^2}{4Dt}\right] \quad (\text{A.14})$$

Si la difusión es libre, gaussiana y en una dirección (en la dirección de  $z$ ), la ecuación anterior se reduce a la siguiente

$$P(0, z, t) = (4\pi Dt)^{-1/2} \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right] \quad (\text{A.15})$$

A continuación se establece la relación entre la variable gaussiana  $z_i(t)$  y el desfase neto  $\phi_i(t)$ . La integral de una variable, la cual es una función de probabilidad gaussiana y que en nuestro caso es  $z(t)$ , es en sí misma también una función de probabilidad gaussiana.<sup>105</sup> En consecuencia, se tiene que

$$P(\varphi, 2\tau) = (2\pi \langle \varphi^2 \rangle_{prom})^{-1/2} \exp\left[-\frac{\varphi^2}{2 \langle \varphi^2 \rangle_{prom}}\right] \quad (A.16)$$

Donde  $\langle \varphi^2 \rangle$  es el cambio de fase cuadrático promedio al tiempo  $2\tau$ , y está dado por

$$\langle \varphi^2 \rangle_{prom} = \gamma^2 g^2 \left\langle \left[ \int_{t_1}^{t_1+\delta} z_i(t) dt - \int_{t_1+\Delta}^{t_1+\Delta+\delta} z_i(t') dt' \right]^2 \right\rangle_{prom} \quad (A.17)$$

Ahora, si en la evaluación del decaimiento de la señal, ecuación (A.7), se usa la distribución de fases dada por ecuación (A.16), entonces se llega a

$$S(2\tau) = S(2\tau)_{g=0} \exp\left[-\frac{\langle \varphi^2 \rangle}{2}\right] \quad (A.18)$$

La evaluación de la integral en la ecuación (A.17) conduce al siguiente resultado<sup>64</sup> para el desfase cuadrático promedio

$$\langle \varphi^2 \rangle_{prom} = \gamma^2 g^2 2D\delta^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right) \quad (A.19)$$

En consecuencia, mediante la sustitución de la ecuación anterior en la (A.18) se llega a que la atenuación de la señal debida únicamente a la difusión en presencia de gradientes de campo, ecuación (A.10), está dada por

$$\ln[E(2\tau)] = -\gamma^2 g^2 D\delta^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right) \quad (A.20)$$

Este resultado es válido para la difusión libre de moléculas, en un medio isotrópico y en la dirección del gradiente de campo.

**Apéndice B**

Programa de la secuencia de pulsos LEDSTE implementado en el espectrómetro Bruker DMX-500, para la medición de coeficiente de difusión mediante la técnica de resonancia magnética nuclear usando gradiente de campo pulsado.

```
;ledste
;avance-version
;Diffusion measurement using stimulated spin echoes
;Reference: Mark. C. Pitón, Robert G. Gilbert, Bogdan E. Chapman
;et al., Macromolecules 1993, Vol. 26, No 17, 4472-4477.
#include <Avance.incl>
#include <Grad.incl>
"d29=d28-p19"
```

```
1 ze
2 dl
  pl ph1
  50m UNBLKGRAD
  p16:gp1
  d16
  p1 ph2
  30u
  p19:gp2
  d15
  p1 ph3
  30u
  p16:gp3
  d16
  p1 ph4
  30u
  p19:gp4
  d29
  p1 ph5
  20u BLKGRAD
  go=2 ph31
  wr #0
exit

ph1=0
ph2=0 2
ph3=0
ph4=0 0 2 2
ph5=0 0 0 0 1 1 1 1 2 2 2 2 3 3 3 3
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1 2 0 0 2 3 1 1 3
```

```
;p11 : f1 channel - power level for pulse (default)
;p1 : f1 channel - 90 degree high power pulse
;p16: gradient pulse
;d1 : relaxation delay;1-5 * TI
;d15: diffusion time
;d16: delay for homospoil/gradient recovery
;p19: homospoil pulse
;d28: delay to allow decay of Eddy currents
;d29: d28-p19
;NS: 16 * n
```

```
;use gradient ratio:  gp 1 : gp 3
;                      1 : 1
;use spoil gradient  gp 2 : gp 4
;                      -1 : -1
;use gradient pulse name: rectangular.1
```

**Bibliografía y referencias.**

- 1) Matyjaszewski, K. En: Matyjaszewski K. editor, *ACS symposium series 768*, Washington, D. C.: American Chemical Society, 2000.2 – 26.
- 2) Fukuda, T. y Goto, A. En: Matyjaszewski K. editor, *ACS symposium series 768*, Washington, D. C.: American Chemical Society, 2000. 27 – 38.
- 3) Buback, M. En: Matyjaszewski K. editor, *ACS symposium series 768*, Washington, D. C.: American Chemical Society, 2000. 39 - 56.
- 4) Benson, S. W.; North, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 935 - 940.
- 5) Russell, G. T.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H. *Macromolecules*, 1992, 25, 2459.
- 6) Piton, M. C.; Gilbert, R. G.; Chapman, B. E.; Kuchel, P. W. *Macromolecules*. 1993, 26, 4472 -4477.
- 7) Griffiths, M. C.; Strauch, J.; Monteiro, M. J.; Gilbert, R. G. *Macromolecules*, 1998, 31, 7835 – 7844.
- 8) Petit, J. -M.; Roux, B.; Zhu, X. X.; Macdonald, P. M. *Macromolecules* 1996, 29, 6031-6036.
- 9) Beuermann, S.; Buback, M. *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 191 – 254.
- 10) Brandrup, J. y Immergut, E. H., Editores. *Polymer Handbook*, 3a ed., New York Wiley-Interscience, 1989.
- 11) Buback, M.; García-Rubio, L. H.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H.; Guillot, J.; Hamielec, A. E.; Hill, D.; O'Driscoll, K. F.; Olaj, O. F.; Shen, J.; Solomon, D.; Moad, G.; Sticker, M.; Tirrel, M.; Winnik, M. A. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1988, 26, 293 - .
- 12) Buback, M.; Gilbert, R. G.; Russell, G. T.; Hill, D. J. T.; Moad, G.; O'Driscoll, K. F.; Shen, J.; Winnik. *J. Polym. Sci.: Part A: polymer Chemistry*, 1992, 30, 851-863.
- 13) Buback, M.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Klumperman, B.; Kuchta, F. D.; Manders, B. G.; O'Driscoll, K. F.; Russell, G. T.; Schweer, J. *Macromol. Chem. Phys.* 1995, 196, 3267 – 3280.
- 14) Bamford, C. H.; Barb, W. G.; Jenkins, A. D.; Onyon, P. F. *The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms*, Butterworth: London, 1958, Capítulo 2.
- 15) Bovey, F. A.; Winslow, F. H., Eds. *Macromolecules, An Introduction to Polymer Science*, Academic Press: New York, 1979, Capítulo 2.

- 16) Odian, G. G. *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons: New York, 1991, Capítulo 3.
- 17) Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Free Radical Polymerization*; Pergamon: Oxford, 1995.
- 18) Mita, I.; Horie, K. *JMS-REV. Macromol. Chem. Phys.* 1987, C27(1), 91 – 169.
- 19) Smoluchowski, M. Z. *Phys. Chem.* 1918, 92, 129.
- 20) Stubbs, J. M.; Karlsson, O. K.; Sundberg, E. J.; Durant, Y. G.; Sundberg, D. C. *Colloids and Surf. A: Physicochem Engng. Aspects*, 1999.
- 21) Stannett, V.; Crank, J.; Park, G. S. *Diffusion in polymers*, Academic Press: New York, 1968.
- 22) Gao, P.; Fagerness, P.E. *Pharm Res*, 1995, 12, 955-964.
- 23) Ogawa, Y. *J. Biomater Sci., Polym. Ed.* 1997, 8, 391.
- 24) Clericuzio, M.; Parker, W. O.; Soprani, M.; Andrei, M. *Solid State Ionics*, 1995, 82, 179-192.
- 25) Matsukawa, S.; Ando, I. *Macromolecules*, 1997, 30, 8310-8313.
- 26) Nilsson, S.; Söderman, O.; Reimer, J. *Langmuir*, 1998, 14, 6396-6402.
- 27) Nilsson, S.; Thuresson, K.; Lindman, B., Nyström, B. *Macromolecules*, 2000, 33, 9641 – 9649.
- 28) Petit, J. M.; Zhu, X. X.; Macdonald, P. M. *Macromolecules* 1996, 29, 70-76.
- 29) Masaro, L.; Zhu, X. X.; *Macromolecules* 1999, 32, 5383-5390.
- 30) Masaro, L.; Ousalem, M.; Baille, W. E.; Lessard, D.; Zhu, X. X. *Macromolecules* 1999, 32, 4375-4382.
- 31) Waggoner, R. A.; Blum, F. D.; MacElroy, J. M. D. *Macromolecules*, 1993, 26, 6841-6848.
- 32) Wheeler, L. M.; Lodge, T. P. *Macromolecules*, 1989, 22, 3399-3408.
- 33) Lodge, T.P.; Markland, P.; Wheeler, L. M. *Macromolecules*, 1989, 22, 3409-3418.
- 34) Tirrel, M. *Rubber Chem. Tech.* 1984, 57, 523-556.
- 35) von Meerwall, E. D. *Rubber Chem. Tech.* 1985, 58, 527-560.

- 36) Masaro, L.; Zhu, X. X. *Prog Polym Sci* 1999, 24, 731-775.
- 37) Karlsson, O. J.; Stubbs, J. M.; Karlsson, L. E.; Sundberg, D. C. *Polymer*, 2001, 42, 4915 – 4923.
- 38) Faldi, A.; Tirrell, M.; Lodge, T.; von Meerwall, E. *Macromolecules*, 1994, 27, 4184 - 4192.
- 39) Price W. S., *Concepts Magn Reson.* 1998, 10, 197-237.
- 40) Tonge, M. P.; Stubbs, J. M.; Sundberg, D. C., Gilbert, R. G. *Polymer*, 2000, 41, 3659 - 3670.
- 41) Griffiths, M. C.; Strauch, J.; Monteiro, M. J.; Gilbert, R. G. *Macromolecules* 1998, 31, 7835 - 7844.
- 42) Zhang, J.; Wang, C. *Macromolecules*, 1987, 20, 683 - 685.
- 43) Matheson, M. S.; Auer, E. E.; Bevilacqua, E. B.; Hart, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 497.
- 44) Matheson, M. S.; Auer, E. E.; Bevilacqua, E. B.; Hart, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1949, 71, 2610.
- 45) Matheson, M. S.; Auer, E. E.; Bevilacqua, E. B.; Hart, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 1700; 5395.
- 46) Aleksandrov, A. P.; Genkin V. N.; Kitai, M. S.; Smirnova, I. M.; Sokolov, V. V. *Sov J Quant Electron*, 1977, 5, 547.
- 47) Olaj, O. F.; Bitai, I.; Hinkelmann, F. *Makromol Chem.*, 1987, 188, 1689 –
- 48) Olaj, O. F.; Schnöll-Bitai, I. *Eur Poly J.* 1989, 25, 635 –
- 49) Deady, M.; Mau, A.W. H.; Moad, G.; Spurling, T. H. *Makromol Chem.*, 1993, 194, 1691 –
- 50) Kowollik, C. *PhD Thesis.* Göttingen; 1999.
- 51) Schweer, J. *PhD Thesis.* Göttingen, 1988
- 52) Buback, M; Schweer, J. *Z Phys Chem N F*, 1989, 161, 153
- 53) Buback, M.; Kowollik, C. *Macromolecules*, 1998, 31, 3211 -
- 54) Buback, M.; Degener, B.; Huckestein, B. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1989, 10, 311

- 55) Beuermann, S.; Buback, M.; Russell, G. T. *Macromol Chem Phys*, 1995, 196, 2493-2516
- 56) Buback, M.; Kuchta, F. D. *Macromol Chem Phys*. 1995, 196, 1887 –
- 57) Buback, M.; Kowollik, C.; Kurz, C. H.; Wahl, A. *Macromol Chem Phys*. 2000, 201, 464-
- 58) Buback, M.; Kuchta, F. D. *Macromol Chem Phys*. 1997, 198, 1455 –
- 59) Clay P. A.; Gilbert, R. G. *Macromolecules*, 1995, 28, 552 – 569.
- 60) Russell, G. T.; Gilbert, R. G.; Napper, D. H. *Macromolecules*, 1993, 26, 3538.
- 61) Bloch, F. *Phys. Rev.* 1946, 70, 460.
- 62) Carr, H. Y.; Purcell, E. M. *Phys. Rev.* 1954, 94, 630 - 638.
- 63) Douglass, D. C.; McCall, D. W. *J. Chem. Phys.* 1958, 62, 1102 – 1107.
- 64) Price W. S., *Concepts Magn Reson.* 1997, 9, 299 – 336.
- 65) Von Meerwall, E. D. *Adv Polym Sci.* 1983, 54, 1 -29.
- 66) Stilbs, P. *Progres NMR Spectrosc.* 1987, 19, 1 -45.
- 67) Price W. S., *Concepts Magn Reson.* 1998, 10, 197 – 236.
- 68) Hrovat, M. I.; Wade, C. G. *J Magn Reson.* 1981, 44, 62 -75.
- 69) Gibbs, S. J. Johnson, C. S. Jr. *J Magn Reson.* 1981, 44, 62 -75.
- 70) Pickup, S.; Blum, F. D. *Macromolecules*, 1989, 22, 3961 – 3968.
- 71) Waggoner, R. A.; Blum, F. D.; MacElroy, J. M. D. *Macromolecules*, 1993, 26, 6841 – 6848.
- 72) Shortt, D.W. *J Liquid Chromatography.* 1993, 16, 3371 -3391.
- 73) Ventras, J. S.; Duda, J. L. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1977, 15, 417 – 439.
- 74) Ventras, J. S.; Ventras, C. M. *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* 2003, 41, 501 – 507.
- 75) Langevin, D.; Rondelez, F. *Polymer* 1978, 19, 875-882.
- 76) De Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1979.

- 77) Ullman, G. S. ; Ullman, K.; Lindner, R. M.; Phillies, G. D. J. *J. Phys. Sci.* 1985, 105, 315.
- 78) Lin, T. H.; Phillies, G. D. J. *Macromolecules*, 1984, 17, 1686 –.
- 79) Phillies, G. D. J. *J Phys Chem* 1989, 93, 5029-5039.
- 80) Cukier; R. I. *Macromolecules*, 1984, 17, 252 –.
- 81) Altenbrger, A. R.; Tirrel, M.; Dahler, J. S. *J. Chem. Phys.* 1986, 84, 5122 - .
- 82) Schaeffer, D. W.; Joanny, J. F.; Pincus, P. *Macromolecules* 1980, 13, 1280-1289.
- 83) Phillies, G. D. J. *Macromolecules*, 1987, 20, 558-564.
- 84) Callaghan, P. T; Pinder D. N. *Macromolecules* 1981, 14, 1334-1340.
- 85) Von Meerwall, E. D.; Amis, E. J.; Ferry, J. D. *Macromolecules* 1985, 18, 260-266.
- 86) Phillies, G. D. J. *Macromolecules*, 1988, 21, 3101-3106.
- 87) Phillies, G. D. J., *J Phys Chem* 1992, 96, 10061-10068.
- 88) Whang, B. C. Y.; Ballard, M. J.; Napper, D. H.; Gilbert, R. G. *Aust. J. Chem.* 1991, 44, 1133-1137.
- 89) Miller; C. M.; Clay, P. A.; Gilbert, R. G.; El-Asser, M. S. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1997, 35, 989 – 1006.
- 90) Clay P. A.; Christie, D. I.; Gilbert, R. G. *ACS symposium series 685*, Washington, D. C.: American Chemical Society, 1998, 104 - 119.
- 91) Tefera, N.; Weickert, G.; Bloodworth, R; Schweer, J. *Macromol. Chem. Phys.* 1994, 195, 3067 -3085.
- 92) Yuan, H. G.; Kalfas, G.; Ray, W. H. *J. Macromol. Sci. Part C: Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1991, 31, 215.
- 93) Yamada, B.; Kageoka, M.; Otsu, T. *Polym Bul.* 1992, 28, 75.
- 94) Weickert, G.; Tefera, N. en “*4th International Workshop on Polymer Reaction Engineering*”, K.-H. Reichert y H.-U Moritz editores, Verlag Chemie, Weinheim 1992.
- 95) Clay P. A.; Gilbert, R. G.; Russell, G. T. *Macromolecules*, 1997, 30, 1935 – 1946.
- 96) O'Driscoll, K. F.; Huang, J. *Eur. Polym. J.* 1989, 25, 629.

- 97) Allen, P. E. M.; Patrick, C. R. *Kinetics and Methods of Polymerization Reactions*, Ellis Horwood: Chichester, 1974.
- 98) Hensley, D. R.; Goodrich, S. D.; Huckstep, A. Y.; Harwood, H. J.; Rinaldi, P. L. *Macromolecules* 1995, 28, 1586-1591.
- 99) Tobolski, A. V.; Offenbach, J. J. *Polym. Sci.* 1955, 196, 311.
- 100) Blum, F. D.; Pickup, S. *J Coat. Technol.* 1987, 59 (753), 53 – 59.
- 101) Friis, N.; Hamielec, A. E. *ACS Symposium Series*, No. 24, 1976, 82 - 91
- 102) Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, Oxford, 1975.
- 103) Callaghan, P. T. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Clarendon Press, Oxford, 1991.
- 104) Debnath, L. *Integral Transforms and Their Applications*, CTC Press, Boca Raton, FL, 1995.
- 105) Van Kampen, N. G. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North Holland, Amsterdam, 1981.