



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

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

**SÍNTESIS CONTROLADA DE
POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) DE BAJA MASA MOLAR
EN CONDICIONES DE OPERACIÓN SEGURAS**

Por

Gerardo Cáceres Montenegro

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

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

A Gerardo Nahuel, Vilma Andrea, y a mi madre

AGRADECIMIENTOS

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

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

A Roque Minari, por su colaboración en casi todos los trabajos de esta Tesis.

A la SENACYT (Panamá) por el apoyo económico.

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

A todos los miembros del Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización del INTEC, en especial a Marcelo Brandolini y José Luis Castañeda, por su colaboración y los “botes” brindados.

A Adriana y Diana de la oficina de Postgrado de la Facultad de Ingeniería Química, por su apoyo incondicional en las diligencias administrativas.

A los Cousinet, mi familia adoptiva en Santa Fe, especialmente a Carlos, Liliana y doña Ángela, por su amistad y apoyo sincero.

A Robert Kranz, por su amistad y por todos los momentos filosóficos compartidos.

A mis padres, Gerardo y Jacinta, por sus ejemplos de superación y apoyo; y a mi hermana Sandra por creer en mí.

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

RESUMEN

En la polimerización “batch” en solución se utiliza un solvente que actúa como diluyente del monómero y del polímero producido, reduciendo la viscosidad del medio de reacción y consecuentemente los problemas de mezclado y de transferencia de calor, que son comunes en la polimerización “batch” en masa. Sin embargo, producir poli(ácido acrílico) de baja masa molar en solución (entre 20 y 30% en masa) y vía radicales libres aún así resulta complicado. Esto se debe a la elevada reactividad del monómero y a su elevada exotermicidad, las cuales pueden desencadenar situaciones peligrosas durante la polimerización. Por otro lado, los poli(ácido acrílicos) sintetizados por este método presentan considerables variaciones de masas molares y polidispersidades entre los diferentes lotes producidos.

En esta Tesis se investiga la polimerización “semibatch” en solución acuosa del ácido acrílico en condiciones cercanas a la inanición del monómero (a muy baja concentración del mismo durante toda la reacción), con y sin el agregado de agentes de transferencia de cadena, con el propósito de controlar las masas molares y la polidispersidad del homopolímero producido, y a su vez reducir los requerimientos de transferencia de energía respecto de la operación “batch” convencional. Se propone también un modelo matemático simple de la polimerización, capaz de simular adecuadamente los experimentos realizados.

En el Capítulo 1, se desarrollan los antecedentes, consideraciones generales e importancia de los polímeros para el desarrollo tecnológico y su incidencia en la sociedad moderna. Además, se realiza una revisión del mecanismo y cinética de la polimerización por radicales libres en solución, de la caracterización molecular de polímeros por cromatografía líquida de exclusión por tamaños y por viscosimetría capilar, y de los fundamentos del modelado matemático de homopolimerizaciones en solución.

En el Capítulo 2, se presenta una compilación de los principales estudios previamente realizados sobre cinética y mecanismos de reacción de la polimerización del ácido acrílico en solución. Además, se presentan los resultados del trabajo experimental sobre la polimerización “semibatch” en solución del ácido acrílico, bajo las siguientes condiciones: a) sin utilizar agentes de transferencia de cadena y variando en cada experimento la

concentración del iniciador y la temperatura de reacción (60 ó 70 °C); b) utilizando 2-mercapoetanol (a distintas concentraciones) como agente de transferencia de cadena, y dosificándolo a lo largo de la reacción; y c) utilizando ácido mercaptoacético como agente de transferencia de cadena, bajo las mismas condiciones usadas en b). Las estrategias “semibatch” utilizadas permitieron controlar adecuadamente la masa molar del poli(ácido acrílico), operando en condiciones isotérmicas seguras.

En el Capítulo 3 se describen los antecedentes de la caracterización de polielectrolitos por cromatografía líquida de exclusión por tamaños en fase acuosa y por viscometría capilar. Además, se realiza un estudio del sesgo resultante (en la técnica cromatográfica) al variar la concentración de poli(ácido acrílico) para diferentes masas molares (bajas, medias y altas), con el objeto de establecer las condiciones que permitan obtener cromatogramas con resolución y repetitividad aceptables. A partir de este estudio, se adopta un algoritmo matemático para el procesamiento de los cromatogramas obtenidos. También se evalúa la incertidumbre de la técnica cromatográfica por medio de un modelo estadístico, y su exactitud mediante la técnica auxiliar de viscometría capilar en solvente. La metodología propuesta permite corregir adecuadamente las desviaciones producidas en las masas molares.

En el Capítulo 4, se plantea el esquema cinético y se desarrolla un modelo matemático simple para predecir las principales variables de reacción en las polimerizaciones realizadas en ausencia de agentes de transferencia de cadena. Se postulan hipótesis basadas en los resultados experimentales obtenidos en el Capítulo 2 y en los análisis de NMR de los polímeros sintetizados, y se muestran los resultados de simulación de las reacciones realizadas a 60 °C. Las predicciones del modelo se ajustaron de manera aceptable a la conversión, y a las masas molares del poli(ácido acrílico). Además, se pudo estimar el grado de ramificación tanto en sus ramas cortas, como en sus ramas largas.

En el Capítulo 5, se presentan las principales conclusiones de la Tesis y algunas recomendaciones para posibles investigaciones futuras. En definitiva, se ha logrado desarrollar estrategias de polimerización semibatch robustas y efectivas que permiten producir poli(ácido acrílico) a altas conversiones, con masas molares intermedias ($35000 < M_n < 90000 \text{ g.mol}^{-1}$) y MMD relativamente estrecha ($D_n \approx 2$) las cuales pueden ser de interés para aplicaciones industriales que involucren grandes volúmenes de reacción.

ÍNDICE GENERAL

	Página
RESUMEN	iv
ÍNDICE GENERAL	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABLAS	xii
ABREVIATURAS	xiv
PRÓLOGO	1
<u>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN GENERAL</u>	3
1.1 Introducción.....	3
1.2 Polimerización por Radicales Libres.....	6
1.2.1 Mecanismo y cinética de la polimerización por radicales libres	7
1.2.2 Procesos de Polimerización por radicales libres	14
1.3 Caracterización de los homopolímeros en solución	16
1.3.1 Estimación de la distribución de las masas molares por cromatografía líquida de exclusión por tamaños.....	16
1.3.2 Detectores utilizados en cromatografía líquida de exclusión por tamaño	18
1.3.2.1 Detectores sensibles a la concentración de polímero	19
1.3.2.2 Detectores sensibles a la masa molar del polímero	20
1.3.3 Principales fuentes de error de la técnica de cromatografía líquida de exclusión por tamaño	20
1.3.4 Estimación de la masa molar por viscometría capilar.....	21
1.4 Cálculo de masas molares en las polimerizaciones por radicales libres	24
1.4.1 Consideraciones cinéticas	26
1.4.1.1 Estimación de las masas molares a partir de los momentos de las distribuciones de masas molares	27
1.4.2 Control de las masas molares en las polimerizaciones por radicales libres mediante el empleo de agentes de transferencia de cadena.....	30

1.5 Modelado matemático de homopolimerizaciones radicalarias de derivados acrílicos	32
1.5.1 Modelo matemático genérico para las homopolimerizaciones radicalarias “semibatch” llevadas a cabo en solución	33
<u>CAPÍTULO 2: SÍNTESIS CONTROLADA DE POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) CON INICIADORES DISOCIATIVOS</u>	36
2.1 Introducción.....	36
2.1.1 Los persulfatos como iniciadores de la polimerización del AA	37
2.1.2 Uso de CTAs en la polimerización del AA	41
2.1.3 Consideraciones sobre la cinética de la polimerización en agua del AA	43
2.1.4 Abstracción de hidrógeno intramolecular (“backbiting”) e intermolecular (transferencia al polímero) en los poliacrilatos.....	49
2.1.5 Antecedentes y consideraciones generales del esquema experimental utilizado.....	52
2.2 Trabajo experimental.....	54
2.2.1 Polimerización “semibatch” en solución de AA con persulfato de potasio como iniciador.....	54
2.2.2 Polimerización “semibatch” en solución de AA con persulfato de potasio utilizando agentes de transferencia	60
2.2.3 Conclusiones	69
<u>CAPÍTULO 3: MEDICIÓN DE MASAS MOLARES DEL POLI(ÁCIDO ACRÍLICO)</u>	71
3.1 Introducción.....	71
3.2 Calibración de la técnica SEC/DR acuoso con patrones de pululanos.....	75
3.3 Caracterización de las masas molares de los poli(ácidos acrílicos) por SEC/DR....	76
3.4 Evaluación de la incertidumbre total asociada a la caracterización de PAA por SEC.....	85

3.4.1 Evaluación de la incertidumbre asociada a las curvas de calibración	86
3.4.2 Evaluación de la incertidumbre de la masa molar del PAA asociada a la corrección de V_p y r_{SEC} por efecto de la concentración.....	89
3.4.3 Incertidumbre total de la caracterización de los PAA	91
3.5 Verificación parcial de la trazabilidad de la caracterización de PAA por SEC/DR...	92
3.6 Conclusiones.....	95
<u>CAPÍTULO 4: MODELADO MATEMÁTICO DE LA POLIMERIZACIÓN</u> <u>“SEMIBATCH” EN SOLUCIÓN ACUOSA DEL ÁCIDO</u> <u>ACRÍLICO.....</u>	97
4.1 Introducción.....	97
4.2 Esquema cinético de la homopolimerización del ácido acrílico	98
4.3 Hipótesis y ecuaciones del modelo matemático	102
4.4 Ajuste de parámetros y resultados de la simulación.....	106
4.5 Conclusiones.....	112
<u>CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS</u> <u>FUTUROS</u>	113
5.1 Introducción.....	113
5.2 Principales resultados	113
5.3 Sugerencias para trabajos futuros	115
NOMENCLATURA.....	117
REFERENCIAS	122

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1.1 Mecanismo simplificado de la transferencia intramolecular.....	13
1.2 Mecanismo simplificado de la escisión β	14
2.1 Esquema de las posibles reacciones asociadas al backbiting. (R es el grupo acrilato).....	50
2.2 Mecanismo de la escisión β en derivados acrílicos.	52
2.3 Esquema general del sistema de polimerización “semibatch” de AA utilizado. (Se usa 1 bomba cuando sólo se dosifica el AA y 2 bombas cuando se dosifican tanto el AA como el CTA)	54
2.4 Fotografía del sistema de reacción empleado.....	55
2.5 Evolución de la temperatura de reacción para las polimerizaciones RG1 y RG2....	57
2.6 Control a lazo cerrado del caudal (y masa) de alimentación de la solución de AA en el experimento RG2.	58
2.7 Efecto de la concentración inicial del KPS sobre la M_n final en la polimerización “semibatch” de AA a 60°C en ausencia de CTA	59
2.8 Polimerizaciones “semibatch” de AA con KPS, en ausencia de CTA a 60 °C (Experimentos: R1, RG1, R2, R3) y a 70 °C (Experimentos: RG2 y RG6) Evoluciones de: a) M_n y b) x	61
2.9 Distribuciones (en masa) de las masas molares correspondientes a las muestras finales de PAA en los experimentos realizados a 60°C y en ausencia de CTA	62
2.10 Polimerizaciones “semibatch” de AA realizadas con iniciador disociativo y ME a 60 °C (RG3, RG4, RG7) y a 70 °C (RG5 y RG8) Evoluciones de: a) M_n y b) x	65
2.11 Polimerizaciones “semibatch” de AA realizadas con iniciador disociativo y MA a 60 °C (RG9, RG10, RG12, RG13) y a 70 °C (RG11 y RG15). Evoluciones de: a) M_n y b) x	66

2.12	Distribuciones (en masa) de las masas molares de los PAA finales obtenidos en los experimentos con CTA a distintas concentraciones (que lograron alcanzar $x_f > 80\%$): a) utilizando ME y b) utilizando MA	67
2.13	Comparación de la evolución de: a) M_n y b) x para tres reacciones realizadas a 60 °C, bajo las mismas condiciones de reacción y recetas similares: con iniciador disociativo solamente (R2), con ME (RG3) y con MA (RG9).	68
2.14	Distribuciones (en masa) de las masas molares de los PAA en tres reacciones realizadas a 60 °C, bajo las mismas condiciones de reacción y recetas similares: con iniciador disociativo solamente (R2), con ME (RG3) y con MA (RG9).....	69
3.1	Criterios básicos de selección de la fase móvil para la separación de polímeros solubles en agua utilizando la técnica SEC	73
3.2	Cromatogramas DR (por duplicado) de ocho estándares de Pululanos en la fase móvil utilizada	77
3.3	Curva de calibración directa de estándares de Pululanos	78
3.4	Cromatogramas correspondientes a las muestras de los tres PAA inyectados a diferentes c ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$): a) de MM alta, A66; b) de MM intermedia, RG2; y c) de MM baja, A5A.....	80
3.5	Muestra A66. Funciones de regresión obtenidas para corregir: a) el V_p ; b) el ensanchamiento del cromatograma	82
3.6	Muestra RG2. Función de regresión obtenida para corregir el V_p	83
3.7	Muestra A5A. Función de regresión obtenida para corregir el V_p	84
3.8	Diagrama causa-efecto para estimar la incertidumbre asociada a la caracterización de PAA por SEC/DR.....	87
3.9	Representación gráfica para obtener $[\eta]$ a partir de las η_{red} y η_{inh} para los PAA: a) RG1a y b) RG2.....	94
4.1	Espectro NMR ^{13}C típico de una muestra de PAA obtenida por polimerización en solución acuosa con iniciador disociativo. Los picos (a), (b) y (c) corresponden al ácido 3-hidroxi propiónico, la hidroquinona y el AA sin reaccionar, respectivamente	101

4.2	Mecanismo simplificado de la formación del grupo terminal predominante durante la polimerización de AA.....	101
4.3	Evoluciones de: a) la conversión fraccional (x) y b) la conversión total (x_a) para las polimerizaciones “semibatch” de AA con KPS, en ausencia de CTA y a 60 °C (Los resultados experimentales se representan por medio de símbolos y las predicciones del modelo por medio de líneas).....	109
4.4	Polimerizaciones “semibatch” de AA con KPS en ausencia de CTA a 60 °C. Evoluciones experimentales y simuladas de: a) M_n y b) M_w	110
4.5	Experimento R3. Efecto del cambio en la eficiencia de la iniciación (f) en: a) x ; b) M_n y M_w	111

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
2.1 Comparación de los valores de k_p obtenidos por las Ecs. (2-20) y (2-22) para la polimerización “batch” del MAA.....	49
2.2 Condiciones y recetas de reacción utilizadas para los experimentos de polimerización “semibatch” de AA con iniciador disociativo, KPS y sin CTA	56
2.3 Efecto de la concentración inicial de KPS sobre las masas molares promedio finales del PAA producido a 60°C	59
2.4 Condiciones y recetas de reacción para los experimentos de polimerización de AA con iniciador disociativo y 2-mercaptoetanol.....	62
2.5 Condiciones y recetas de reacción para los experimentos de polimerización de AA con iniciador disociativo y ácido mercaptoacético	64
3.1 Valores típicos de SEC/DR de patrones de Pululanos	77
3.2 Cálculo de las masas molares de tres muestras de PAA inyectadas a distintas concentraciones.	79
3.3 Variación de V_p y de r_{SEC} con respecto a la concentración inyectada de PAA de alta MM (A66).....	81
3.4 Variación de V_p y de r_{SEC} con respecto a la concentración inyectada de PAA de MM intermedia (RG2).....	83
3.5 Variación de V_p y de r_{SEC} con respecto a la concentración inyectada en muestras de PAA de baja MM (A5A).....	84
3.6 Cálculo de las masas molares de las tres muestras de PAA a distintas concentraciones, utilizando en cada caso las correcciones propuestas	85
3.7 Parámetros de las curvas de calibración y valores de s_{V_p}	89
3.8 Incertidumbres relativas de los M_p de los estándares de pululanos.....	89

3.9	Análisis estadístico de las masas molares de las tres muestras de PAA, utilizando las rutinas de corrección	90
3.10	Resultados de las viscosidades de las dos muestras de PAA obtenidas de la Fig. 3.9	94
3.11	Comparación de las masas molares obtenidas por distintos métodos de caracterización.....	95
4.1	Parámetros del modelo a 60°C	107
4.2	Comparación entre los valores experimentales y simulados de los grados de ramificación.....	108

ABREVIATURAS

A5A	Muestra de poli(ácido acrílico) de baja masa molar
A66	Muestra de poli(ácido acrílico) de alta masa molar
AA	Ácido acrílico
ASTM	Sección americana de la asociación internacional para ensayos de materiales
BIPM	Oficina internacional de pesas y medidas
CTA	Agente de transferencia de cadena
DePT-edited	Espectroscopía de aumento no distorsionado por transferencia de polarización
DMPA	2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona
DR	Refractómetro diferencial
ELSD	Detector evaporativo por dispersión de luz
ESR	Espectroscopía de resonancia de espín electrónico
FM	Fase Móvil
FRP	Polimerización por radicales libres
FT/NMR	Resonancia magnética nuclear con transformada de Fourier
GPC	Cromatografía de permeación por geles
GUM	Guía para la expresión de la incertidumbre de medida
HH Cosy	Espectroscopía de correlación entre protones de la molécula
HMBC	Espectroscopía de correlación heteronuclear de enlaces múltiples
HSQC	Espectroscopía de coherencia cuántica simple heteronuclear
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
KPS	Persulfato de potasio
LALLS	Detector de dispersión de luz láser de bajo ángulo
LSD	Detector de dispersión de luz
M1	Mezcla de patrones de pululanos 1
M2	Mezcla de patrones de pululanos 2
MA	Ácido mercaptoacético

MAA	Ácido metacrílico
MALLS	Detector de dispersión de luz láser de múltiple ángulo
MAS	Espectroscopía con rotación en el ángulo mágico.
MCR	Radical ubicado en zona intermedia de la cadena
ME	2-mercaptoetanol
MHS	Mark-Houwink-Sakurada
MM	Masas molares
MMD	Distribución de masas molares
MS	Espectrometría de masas
NMR ¹³ C	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono 13
NMR ¹ H	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón
PAA	Poli(ácido acrílico)
PANa	Poliacrilato de sodio
PLP-SEC	Polimerización por pulsos de láser acoplada a SEC
pphw	Partes por cada cien partes de agua cargadas inicialmente en el reactor
RD	Difusión de reacción
SD	Difusión segmental
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaños
TD	Difusión traslacional
UVD	Detector ultravioleta
VIM	Vocabulario internacional de metrología
VISCD	Detector viscosimétrico

PRÓLOGO

Dependiendo de su estructura química, los polímeros pueden ser: solubles en agua, dispersables en agua, solubles en solventes orgánicos o dispersables en solventes orgánicos.

Un polímero es soluble en agua cuando posee un número suficiente de grupos hidrófilos a lo largo de la cadena principal o de las cadenas laterales. Estos grupos comprenden principalmente aminas, amidas, alcoholes, grupos carboxilos y grupos sulfónicos. Un tipo importante de los polímeros solubles en agua son los homo- y copolímeros del ácido acrílico (AA), debido a su amplia gama de aplicaciones.

La utilidad que tenga un ácido poli(ácido acrílico): PAA, está muy relacionada con su masa molar. Los PAA de masas molares inferiores a 2×10^3 g.mol⁻¹ se utilizan como secuestrantes, los que tienen masas molares entre 2×10^3 y 5×10^3 g.mol⁻¹ se usan como inhibidores de sarro en tuberías, dispersantes de lodos, agentes desincrustantes. Los PAA con masa molar entre 2×10^4 y 8×10^4 g.mol⁻¹ se emplean como agentes de dispersión. Los PAA con masas molares entre 1×10^6 y 1×10^7 g.mol⁻¹ se utilizan en la industria textil y del papel como agentes retenedores de fibras; y los PAA con masas molares mayores a 1×10^7 g.mol⁻¹ se utilizan como floculantes o agentes de espesamiento.

Los PAA son generalmente obtenidos a través de polimerizaciones por radicales libres (FRP), que son muy exotérmicas y ocurren a altísimas velocidades de reacción, ocasionando importantes problemas de seguridad cuando se emplean políticas de operación convencionales.

Desde hace varias décadas se ha demostrado que la polimerización en solución acuosa del AA es fuertemente dependiente del pH y de la fuerza iónica del medio, que afectan la cinética de descomposición del iniciador y de consumo del monómero. Además, la receta y condiciones de reacción y la política de polimerización utilizada (“batch”, “semibatch”, continua) tienen un efecto muy importante sobre la conversión, las masas molares y la polidispersidad del polímero, las cuales determinan sus propiedades que inciden en el uso final del producto.

Los principales objetivos de esta Tesis son: i) el control de las masas molares y de la polidispersidad de homopolímeros del AA producidos por FRP, dentro de los rangos de interés de la industria, y en condiciones seguras; y ii) la optimización de los procesos de

polimerización “semibatch” en solución, mejorando las características de interés del producto y considerando los principales factores que inciden en la calidad del mismo (temperatura, tipo y concentración de iniciador y de agente de transferencia de cadena: CTA, y velocidad de alimentación de reactivos).

En esta Tesis se abordan las dificultades que se presentan durante la homopolimerización acuosa del AA con y sin el uso de CTA (Capítulo 2); y la caracterización del PAA producido por cromatografía de exclusión por tamaño (Capítulo 3). Además se propone un modelo matemático (Capítulo 4) acorde a las evidencias experimentales encontradas al caracterizar las muestras. El trabajo tiene componentes teóricos, experimentales y de simulación.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 Introducción

Los polímeros nos acompañan desde el principio de los tiempos, ellos son parte fundamental de nuestra vida cotidiana. El término “polímero” procede de las palabras griegas: *polys* que significa *muchos*, y *meros* que significa *partes* (Diccionario Ilustrado Océano de la Lengua Española, 2002). Un polímero puede contener cientos, miles, decenas de miles o más de moléculas de monómeros (Jenkins *et al.*, 1996). Por tal motivo, su masa molecular es muy grande, otorgándole propiedades mecánicas y químicas interesantes y útiles. El volumen de polímeros sintéticos producidos por la industria durante el siglo XX fue mayor que el acero producido en el mismo período. Actualmente, la industria de los polímeros es un negocio de miles de millones de dólares, y todavía crece a una velocidad superior a la mayoría de otras industrias. El primer polímero realmente sintético, llamado baquelita, fue obtenido por Leo Bakeland en 1909 y se utilizó como aislante eléctrico. Un salto muy importante en la historia de la ciencia de los polímeros fue la *hipótesis macromolecular* propuesta por Hermann Staudinger en 1922, la cual sostenía que tanto los polímeros naturales como los sintéticos son moléculas grandes que consisten en cadenas largas de átomos unidos por enlaces covalentes. Desde entonces, la estructura molecular de los polímeros comenzó a desentrañarse y hoy día, a casi 90 años, se ha construido una gran base del conocimiento de la ciencia de los polímeros a partir de las contribuciones de miles de investigadores de diversas partes del mundo.

Antes de la Segunda Guerra Mundial, las sustancias naturales estaban ampliamente disponibles; por lo tanto, los polímeros sintéticos que estaban siendo desarrollados no eran muy necesarios. Durante la Segunda Guerra Mundial, los recursos naturales como el caucho, la lana, la seda, y otros materiales fueron monopolizados o empezaron a escasear, lo que hizo necesario el desarrollo y uso de polímeros sintéticos. Desde entonces, la industria de los polímeros experimentó un gran desarrollo y evolucionó en una de las industrias de crecimiento más rápido.

Hasta mediados de la década de 1980, el énfasis principal de la investigación de los polímeros estaba directamente relacionado con su síntesis y sus propiedades físicas, mecánicas y químicas. Desde entonces, se ampliaron significativamente las áreas de investigación y hoy en día la ciencia y tecnología de polímeros interactúa con muchas otras disciplinas científicas y tecnológicas. Estas disciplinas se interesan en las aplicaciones potenciales de los polímeros en relación con la estructura molecular de los mismos (por ejemplo, en la emisión y conducción de luz, aplicaciones electrónicas especiales, etc.) y con propiedades relacionadas con la arquitectura molecular (por ejemplo, dendrímeros como catalizadores, rotaxanos como interruptores moleculares, etc.). Además, la investigación sobre materiales compuestos a base de polímeros ha aumentado considerablemente y sus aplicaciones se dirigen a campos tan diversos como la ingeniería, la medicina y la biología. También se realizan importantes esfuerzos para desarrollar polímeros amigables con el medio ambiente, es decir, polímeros provenientes de fuentes renovables y biodegradables. En la actualidad, la mejora en el control de los procesos y productos de la polimerización sigue siendo un campo de gran actividad en investigación, debido al uso de nuevos monómeros, oligómeros, catalizadores y novedosos mecanismos de polimerización (Stepo *et al.*, 2003).

La flexibilidad y robustez de la polimerización por radicales libres (FRP) y su aplicabilidad a una amplia variedad de monómeros en condiciones de reacción diferentes, la hace una técnica industrial extensamente adoptada para la producción de materiales poliméricos comerciales. Las propiedades mecánicas y químicas de los polímeros dependen de su estructura química, masa molar y distribución de masas molares (MMD). De hecho, no todas las moléculas de polímero pueden ser sintetizadas a una masa molar específica, entonces cada lote o “batch” tendrá una MMD característica. Puede haber una amplia o estrecha diferencia entre las masas molares de las moléculas más grandes y de las más pequeñas, y aún así el polímero todavía podría tener la misma masa molar promedio en número. Una MMD ancha significa que hay una gran proporción de moléculas con diferencias significativas de sus masas molares, mientras que una MMD estrecha significa que las moléculas de polímero presentan masas molares similares. Una MMD estrecha da lugar a propiedades más uniformes y definidas para el polímero.

Una gran variedad de los polímeros acrílicos producidos comercialmente presentan cantidades variables de ácido acrílico (AA) en sus recetas de síntesis. El contenido de AA puede variar de menos del 5% en masa en los copolímeros en emulsión, a 100% en los homopolímeros de AA totalmente solubles en agua. Entre estos extremos, y debido a la inclusión de una amplia variedad de comonómeros, los copolímeros pueden ser solubles en agua, solubles únicamente en su forma neutralizada o ser geles entrecruzados y absorbentes. Como consecuencia del desarrollo de métodos de producción más simples, el AA está más disponible y es menos costoso que el ácido metacrílico (MAA), por lo que en la actualidad domina el mercado de precursores de los polímeros acrílicos, especialmente en las áreas de polímeros solubles.

Los homopolímeros del ácido AA y sus copolímeros solubles en agua son ampliamente utilizados en aplicaciones muy diversas; entre ellas en la producción de detergentes, adhesivos, cemento, pinturas y tintas, en la industria textil, en la industria del papel, en la minería, en la extracción del petróleo y en la tecnología hidropónica (Swift, 2005). La utilidad de estos polímeros está directamente relacionada con su estructura química, grupos funcionales presentes y masa molar (Ullmann, 1992). La masa molar del poli(ácido acrílico): PAA es clave para determinar su uso específico en una determinada aplicación. Así por ejemplo, los polímeros de masas molares inferiores a 2×10^3 g.mol⁻¹ se utilizan como secuestrantes y los que poseen masas molares entre 2×10^3 y 5×10^3 g.mol⁻¹ se utilizan como inhibidores de sarro, dispersantes de lodos, dispersantes en sistemas de enfriamiento, como “fillers” en materiales para pigmentos o en el recubrimiento del papel. Los polímeros con masa molar entre 2×10^4 y 8×10^4 g.mol⁻¹ se emplean como agentes de dispersión de pigmentos. Los polímeros con masas molares entre 1×10^6 y 1×10^7 g.mol⁻¹ se utilizan como agentes para terminado textil y como ayudas de retención de las fibras en la fabricación de papel. Finalmente, los polímeros con masas molares mayores a 1×10^7 g.mol⁻¹ se utilizan como floculantes o agentes de espesamiento.

Debido a que tanto el PAA como algunos copolímeros del AA (con una amplia variedad de monómeros), son materiales solubles en agua, su síntesis controlada, y en particular el control de la masa molar del PAA, resulta de gran interés tecnológico (Bokias *et al.*, 1998). Además, debido a que la MMD del PAA y su viscosidad influyen en su efectividad como dispersante, normalmente es deseable sintetizarlo de forma tal de obtener

una MMD estrecha (Bonnet *et al.*, 1991). Así por ejemplo, se ha encontrado que la capacidad como dispersante de un poliacrilato sintetizado para tal fin y la estabilidad de la dispersión tienen una estrecha relación con el ancho de la MMD y con la fracción de moléculas pequeñas, respectivamente (Fu *et al.*, 2008).

Producir PAA de baja masa molar vía radicales libres, ya sea a escala industrial o de laboratorio, resulta sumamente complicado; y más aún si se pretende obtener polímeros de baja polidispersidad. La información de la homopolimerización radicalaria del AA en fase acuosa es bastante limitada, a pesar de su aparente simplicidad (Lacík *et al.*, 2004).

La presente Tesis tiene como objetivo principal desarrollar estrategias de operación “semibatch” para la polimerización radicalaria en solución acuosa del AA, con el objeto de producir PAA de baja masa molar y polidispersidad ($D_n \approx 2$) en condiciones seguras, que permitan su implementación en planta industrial. A tales efectos, se modificarán las condiciones de reacción, las recetas y los caudales de alimentación, y se analizarán sus efectos sobre la evolución de las principales variables de reacción (conversión del monómero, masa molar promedio en número, M_n , masa molar promedio en masa, M_w , y $D_n = M_w/M_n$). Además, se pretende desarrollar un modelo matemático sencillo para los procesos semicontinuos de síntesis del PAA.

En este capítulo se describe: i) el mecanismo genérico y la cinética de las FRP; y ii) dos de las técnicas analíticas empleadas para caracterizar las masas molares de los polímeros en solución acuosa (cromatografía líquida de exclusión por tamaño y viscometría capilar). También se considera el problema del control de las masas molares en las FRP y de la estimación de las masas molares y de la MMD por medio de sus momentos. Finalmente, se comentan los principales trabajos sobre modelado matemático de polimerizaciones y se presenta un modelo genérico para describir las polimerizaciones “semibatch” de derivados acrílicos llevadas a cabo en solución.

1.2 Polimerización por Radicales Libres

La FRP es una de las técnicas más utilizadas para la síntesis de polímeros. En la FRP, los radicales libres son habitualmente generados por un compuesto llamado iniciador que permite dar comienzo a la polimerización por la adición de unidades de monómero. La disociación térmica del iniciador es el mecanismo más extensamente usado para generar

radicales libres (Moad, 2002). La adición de unidades de monómero a la cadena reaccionante, o propagación, continúa hasta que ocurren las reacciones de terminación o de transferencia. Las reacciones de terminación se producen cuando dos macroradicales propagantes se encuentran dando dos tipos de terminación: i) por combinación; o ii) por desproporción. En ambos casos, las cadenas de polímero pierden sus centros activos y no pueden añadir más unidades de monómero. Las reacciones de transferencia ocurren cuando la cadena reaccionante transfiere su extremo radical a otra especie, por ejemplo a un monómero, polímero, solvente, iniciador o agente de transferencia de cadena. En las reacciones de transferencia al polímero un macroradical pierde su actividad, pero se genera otro cuya propagación da lugar a la generación de cadenas ramificadas (Stevens, 1999).

En la FRP, cada cadena crece muy rápidamente en los momentos iniciales de la polimerización, y esto conduce a la formación de polímero de alta masa molar desde el comienzo de la reacción. La escala de tiempo para el crecimiento de la cadena es del orden de las fracciones de segundo, y la variación de las condiciones de reacción durante el muy corto tiempo que dura el crecimiento de las cadenas puede tener gran efecto en la velocidad de polimerización, la MMD y demás variables de la arquitectura molecular del producto.

1.2.1 Mecanismo y cinética de la polimerización por radicales libres

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

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



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

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



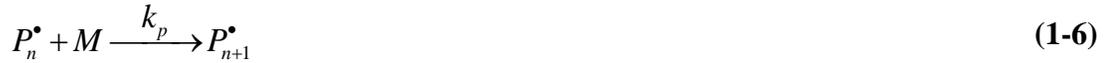
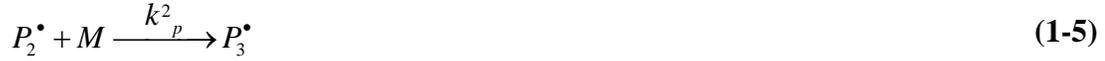
donde M representa una molécula de monómero y k_p^i es la constante de velocidad para la etapa de iniciación. Los radicales generados por el iniciador no siempre reaccionan con los monómeros y se conoce que ocurren reacciones paralelas en muchos casos. Así la eficiencia del iniciador, f , no es del 100%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

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

donde los términos entre corchetes indican ‘concentración’ en mol.L⁻¹.

La propagación es la adición sucesiva de moléculas de monómero al centro activo al final de la cadena radical. Cada adición genera un nuevo radical que tiene las mismas características que el preexistente, salvo que contiene una unidad monomérica más. Para la síntesis de un polímero de alta masa molar, la etapa de propagación debe ocurrir a una velocidad de reacción suficientemente elevada en comparación con las otras reacciones elementales. Sin embargo, varios factores pueden impedir la propagación para formar el polímero de alta masa molar, como son la polaridad, la resonancia, y factores estéricos (Moad, 2002). La adición sucesiva se representa por:





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

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



donde k_{tc} y k_{td} son las constantes de velocidad para la terminación por combinación y para la terminación por desproporción, respectivamente; P_n , P_m y P_{m+n} son las moléculas de

polímero muerto producido. Las constantes de velocidad de terminación típicas están en el orden de 10^6 – 10^8 L.mol⁻¹.s⁻¹ siendo varios órdenes de magnitud mayores que las constantes de velocidad de propagación (Odian, 2004). Sin embargo, el valor muy superior de k_t (comparado a k_p) no detiene la propagación porque, las especies radicales están presentes en concentraciones muy bajas. El proceso de terminación en un sistema de polimerización está por lo general controlado por la difusión de los macroradicales, con una constante de velocidad considerablemente menor que para radicales pequeños (Kobatake y Yamada, 1995).

La velocidad de consumo del monómero puede ser descrita por la velocidad de propagación:

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

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

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

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

Los radicales libres se producen continuamente por la descomposición del iniciador y se consumen por las reacciones de terminación. Finalmente, las velocidades de

generación y terminación instantánea de radicales se equilibran y la concentración de radicales se puede calcular igualando dichas velocidades, resultando:

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

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

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

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

Las reacciones de transferencia intermolecular pueden ocurrir entre una cadena que se propaga y una molécula de monómero, un agente de transferencia de cadena (CTA), el iniciador, el solvente, o inclusive el polímero “muerto”. Las reacciones de transferencia a moléculas chicas producen una cadena de polímero y un nuevo radical pequeño que puede o no ser eficiente para volver a iniciar la polimerización. Además, en el caso de la transferencia al monómero, la cadena de polímero producida tiene un doble enlace terminal. Las reacciones de transferencia intermolecular a moléculas chicas se pueden representar de forma general como:



donde k_{fx} es la constante de velocidad de transferencia a la especie X (X : monómero, iniciador, agente de transferencia o solvente) mientras X^\bullet es el pequeño radical generado durante la reacción de transferencia.

La longitud promedio de la cadena o grado de polimerización del polímero instantáneamente producido (en número de unidades de monómero) se calcula como la relación entre la velocidad de propagación y la velocidad de terminación. Por la inclusión del efecto de la transferencia de cadena en el mecanismo de la FRP y en ausencia de reacciones de transferencia al polímero, la longitud promedio de la cadena instantánea (i) está dada por:

$$i = \frac{k_p[M][R^\bullet]}{k_{jt}[I][R^\bullet] + k_{jM}[M][R^\bullet] + k_{jS}[S][R^\bullet] + k_{jCTA}[CTA][R^\bullet] + \frac{1}{2}k_{tc}[R^\bullet]^2 + k_{td}[R^\bullet]^2} \quad (1-14)$$

Se suelen definir las siguientes constantes relativas de transferencia de cadena al iniciador, al monómero, al solvente y al CTA:

$$C_{jt} = \frac{k_{jt}}{k_p}; \quad C_{jM} = \frac{k_{jM}}{k_p}; \quad C_{jS} = \frac{k_{jS}}{k_p}; \quad C_{jCTA} = \frac{k_{jCTA}}{k_p} \quad (1-15)$$

Dividiendo el numerador y el denominador de la ecuación (1-14) por $k_p[M][R^\bullet]$ y tomando el recíproco obtenemos:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_0} + C_{jM} + C_{jt} \frac{[I]}{[M]} + C_{jS} \frac{[S]}{[M]} + C_{jCTA} \frac{[CTA]}{[M]} \quad (1-16)$$

con:

$$\frac{1}{i_0} = \frac{0.5k_{tc} + k_{td}}{k_p} \frac{[R^\bullet]}{[M]} \quad (1-17)$$

la Ec. (1-16) es conocida como la expresión de Mayo (1943) y muestra el efecto cuantitativo de varias reacciones de transferencia de cadena en el tamaño promedio (en número) de las cadenas de polímero (longitud de la cadena cinética), donde i e i_0 son las longitudes medias de las cadenas con y sin transferencia de cadena, respectivamente.

En algunas ocasiones, el electrón desapareado al final de la cadena que está polimerizando arranca un electrón de un enlace carbono hidrógeno a su propia cadena

principal, cerrando la cadena al final y dejando una posibilidad de enlace en una zona intermedia de la cadena en donde se acoplará otro monómero, dando lugar a la formación de una *ramificación*. Este fenómeno es conocido como transferencia intramolecular o “backbiting”. De esta forma, muchas veces se producen polímeros con ramificaciones relativamente cortas (con menos de 6 átomos de carbono). El mecanismo se presenta de forma simplificada en la Fig. 1.1.

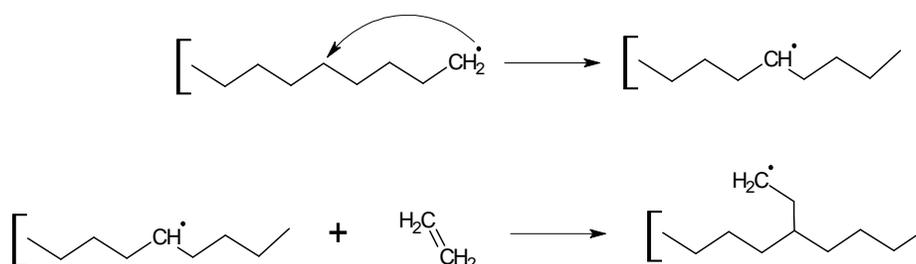


Figura 1.1. Mecanismo simplificado de la transferencia intramolecular.

La transferencia de cadena al polímero (transferencia intermolecular) también conduce a la formación de moléculas ramificadas, pero de cadena larga (hasta del mismo orden de magnitud que la cadena principal). La transferencia al polímero no suele incluirse en el estudio de las reacciones de transferencia de cadena, siendo generalmente de mayor interés la transferencia de cadena a moléculas chicas (Seymour y Carraher, 1995). Cuando está implicada la transferencia de cadena al polímero, pueden resultar distribuciones de masas molares extremadamente anchas. El aumento anormal del ancho surge del hecho que cada reacción de transferencia adiciona un punto de ramificación a una molécula de polímero; y después que la ramificación ha alcanzado su desarrollo, la molécula experimenta un incremento de su masa molar. La probabilidad de ramificación es proporcional al número de unidades monoméricas presentes en la cadena y por tanto al M_w . Por esta razón, las moléculas ramificadas tienden a hacerse más y más ramificadas. El resultado es que la MMD tiene una cola larga de alta masa molar (Billmeyer, 1984).

Se ha observado durante la homopolimerización “semibatch” de acrilato de n-butilo que el “backbiting” es dominante sobre la transferencia al polímero a baja concentración del monómero (Rantow, *et al.*, 2005). Además, la transferencia al polímero depende directamente de las concentraciones de polímero muerto y de los radicales. Como se

comentó anteriormente, la velocidad de transferencia al polímero es proporcional a la masa del polímero porque a mayor número de átomos (lábilés) en la cadena, es mayor la probabilidad de que se verifique dicha transferencia.

La terminación por desproporción y la transferencia al monómero producen polímeros con dobles enlaces terminales, los cuales pueden potencialmente generar ramificaciones trifuncionales en la cadena. En cambio, una cadena que contenga un doble enlace interno (en la polimerización de monómeros diénicos, por ejemplo) puede generar ramificaciones tetrafuncionales.

La formación de dobles enlaces terminales por la escisión β de la cadena (como mecanismo alternativo, según las condiciones de la polimerización) puede competir tanto con el “backbiting” como con la transferencia de cadena al polímero. El mecanismo simplificado de la escisión β se muestra en la Fig. 1.2. Como se puede observar, además de una molécula insaturada de polímero se genera un radical libre primario R^\bullet .



Figura 1.2. Mecanismo simplificado de la escisión β .

1.2.2 Procesos de polimerización por radicales libres

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

En la polimerización en masa, los únicos reactivos son el monómero y un iniciador soluble en éste. Ambos están en una sola fase (polimerización homogénea) y no se incluyen

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

La polimerización en solución supera muchas de las desventajas de la polimerización en masa. En la polimerización en solución se utiliza un solvente que actúa como diluyente, reduciendo la viscosidad del medio de reacción y consecuentemente los problemas de mezclado y de transferencia de calor. Por otro lado, la presencia del solvente induce cambios en la estructura molecular del producto debido a: i) la reducción del denominado efecto gel (control difusivo de la terminación) por disminución de la viscosidad del medio; y ii) la reacción de transferencia al solvente. Ambas situaciones tienden a reducir el grado de polimerización, lo cual según sea el caso, podría ser deseable o no. Además, se requiere de un tratamiento adicional del producto, a fin de extraer el solvente del polímero, lo que resulta dificultoso y costoso. Si no se produjeran reacciones paralelas, se podría utilizar el mismo esquema cinético descrito para las polimerizaciones homogéneas en masa, para describir las polimerizaciones homogéneas en solución. Las concentraciones de sólidos asequibles en las polimerizaciones en solución son de alrededor del 20%, y resultan claramente más bajas que en las utilizadas en los procesos en suspensión o en emulsión (Braun *et al.*, 2005). Por dicha razón, las polimerizaciones en solución resultan poco atractivas comercialmente. Sin embargo, el acetato de vinilo, el acrilonitrilo, el AA y algunos de sus ésteres se polimerizan usualmente en solución.

1.3 Caracterización de los homopolímeros en solución

1.3.1 Estimación de la distribución de las masas molares por cromatografía líquida de exclusión por tamaños

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

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

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

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

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

Una columna específica o un set de columnas (cada una con geles de tamaños de poros diferentes) se calibra con estándares de masas molares (MM) conocidas para obtener una relación entre la MM y el volumen de retención de pico del cromatograma. Hay disponibles comercialmente una variedad de homopolímeros con MMD estrechas que son a menudo utilizados como estándares, siendo los más comunes los estándares de poliestireno, en el caso de SEC en fase orgánica. Los estándares utilizados para la calibración en SEC son usualmente sintetizados vía polimerización aniónica, que permite obtener polímeros con una MMD angosta en una amplia gama de masas molares.

En el caso de realizarse una calibración directa convencional, la técnica generalmente utilizada es preparar una mezcla de varios estándares angostos que cubren un rango de masas molares de interés y medir los volúmenes de elución (o retención) de los picos (V_p). Es recomendable que los estándares tengan $D_n < 1.05$; esta condición es difícil de lograr para polímeros de muy alta masa molar ($> 10^6$ g.mol⁻¹), donde D_n puede alcanzar valores de 1.2.

A partir de los volúmenes de pico y de las masas molares de los estándares, la curva de calibración se obtiene ajustando $\log(M)$ vs V_e , mediante un polinomio, es decir:

$$\log\{M(V_e)\} = a + bV_e + cV_e^2 + dV_e^3 + \dots \quad (1-18)$$

donde M representa la masa molar y los coeficientes a , b , c , d ... se obtienen por regresión polinómica de los datos, según sea necesario. Un polinomio de tercer orden, por lo general, ajusta adecuadamente el conjunto de datos experimentales. Polinomios de orden superior deben utilizarse con sumo cuidado ya que pueden conducir a oscilaciones poco realistas de la función y además no es recomendable extrapolar resultados fuera del rango de MMs utilizados en la calibración. La expresión obtenida sólo puede utilizarse con un determinado set de columnas y en condiciones específicas de trabajo (temperatura, formulación del carrier, velocidad de flujo, entre otras).

Al final de un experimento SEC, se obtiene una señal del detector en función del tiempo de elución, el cual puede ser convertido en volumen de elución si el caudal (constante) de la bomba es conocido. Luego se debe efectuar una corrección por línea de base l cromatograma, a efectos de fijar el origen de las ordenadas.

Si llamamos H_i a la ordenada del cromatograma medido a cada $V_{e,i}$ con un sensor sensible a la concentración (p.ej., un DR). Entonces, las masas molares medias y la polidispersidad se calculan respectivamente según:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} H_i}{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{H_i}{M_i}} \quad (1-19)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} H_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} H_i} \quad (1-20)$$

$$D_n = \frac{M_w}{M_n} \quad (1-21)$$

donde M_i es la masa molar correspondiente a $V_{e,i}$ calculada con la calibración. En la actualidad, estos cálculos vienen integrados en el software que opera el sistema cromatográfico.

La principal limitación de la técnica SEC, cuando se utiliza calibración directa convencional, reside en que las MMs obtenidas son relativas al sistema polímero/solvente utilizado para calibrar. Por lo tanto, es importante recalcar que la curva de calibrado directo obtenida con una serie de patrones de un polímero concreto es válida en principio, para este polímero solamente. Al hacer extensivo el uso de la calibración directa en la caracterización de un polímero distinto a los estándares, se comete un error originado en las diferencias entre las interacciones de ambos polímeros con el solvente carrier y las columnas. El motivo por el cual se utilizan calibraciones directas no específicas al polímero incógnita es la no disponibilidad de estándares angostos para la mayoría de los polímeros. Cuando las aproximaciones no son válidas para el polímero a analizar por calibración directa, entonces existe la posibilidad de utilizar la calibración universal (Chiantore, 2004).

1.3.2 Detectores utilizados en cromatografía líquida de exclusión por tamaño

Varios detectores pueden ser usados en forma continua para monitorear los efluentes de las columnas y generar una señal que dependa de la concentración y/o de la

MM del polímero presente en la celda del detector. Por lo general, los detectores miden directamente sobre la solución de polímero. Sin embargo, hay también detectores que evaporan la fase móvil antes de efectuar la detección por dispersión de luz (Kostanski *et al.*, 2004). Estos detectores se conocen con el nombre “evaporativo por dispersión de luz” (ELSD).

A continuación, se describen brevemente dos de los grupos de detectores mayormente utilizados en SEC.

1.3.2.1 Detectores sensibles a la concentración de polímero

Bajo condiciones de funcionamiento ideales, un detector de concentración produce una respuesta que es proporcional a la concentración del soluto en la celda del detector. Se debe usar al menos un detector sensible a la concentración, con cualquier sistema de detectores de SEC, si se quiere cuantificar las MM. El DR es el detector sensible a la concentración más universalmente utilizado. Un DR es capaz de responder a todos los solutos, utilizando el solvente apropiado en cada caso. Sujeto a los criterios de solubilidad, la sensibilidad máxima se obtiene cuando el soluto y el solvente tienen gran diferencia en sus índices de refracción. La inestabilidad de la temperatura puede ser un problema, ya que puede producir una línea de base con una tendencia significativa, o hasta sinusoidal si los cambios de temperatura son cíclicos (Mori, 2004). Estos detectores también son muy sensibles a cambios en la velocidad del flujo y en la presión. Un DR tiene una sensibilidad relativamente baja, siendo capaz de detectar $\approx 1 \times 10^{-4}$ mg.mL⁻¹ en condiciones casi óptimas.

Los detectores de absorción de luz ultravioleta (UVD) y, menos comúnmente, el de absorción infrarroja (IRD) de los solutos, también se pueden utilizar como detectores de concentración. Sin embargo, su aplicación en SEC es menos frecuente por la exigencia que el polímero de interés debe contener grupos cromóforos y que la fase móvil utilizada debe ser transparente a la radiación incidente. Los UVD en particular pueden ser hasta 1000 veces más sensibles que los DR. Además, un UVD es mucho menos sensible a las variaciones de temperatura que un DR.

Otro detector sensible a la concentración es el ELSD, pero su uso es muy limitado por la dificultad para cuantificar sus señales. Además, este detector destruye la muestra analizada.

1.3.2.2 Detectores sensibles a la masa molar del polímero

Estos detectores son de gran ayuda en SEC porque generan señales que dependen no sólo de la concentración, sino también de la masa molar del polímero en la celda.

Los detectores basados en la dispersión de la luz actualmente son, junto con los DR, los más utilizados. Entre estos se destacan los detectores de dispersión de luz láser de bajo ángulo (LALLS) y de múltiple ángulo (MALLS). Los detectores basados en la dispersión de luz han emergido en las dos últimas décadas como una herramienta que brinda información específica no sólo sobre M_w , sino también sobre el tamaño de la molécula en solución (radio de giro medio cuadrático), conformación, propiedades termodinámicas de las soluciones diluidas del polímero (coeficientes de virial), entre otras.

Otros detectores que son sensibles a la MM son los viscosimétricos (VISCD). Se pueden dividir en dos tipos: el viscosímetro diferencial y el viscosímetro de capilar simple (“Single-Capillary Viscosimeter”). Ambos tipos de viscosímetros se fundamentan en la relación de la viscosidad intrínseca con la MM de los polímeros, por lo que son usados principalmente para la obtención de curvas de calibración universal y su aplicación a la caracterización de polímeros ramificados.

Otros tipos de detectores de uso menos frecuente son los basados en: la Resonancia Magnética Nuclear con Transformada de Fourier (FT/NMR), y Espectrometría de Masas (MS). Estos detectores son importantes para proveer información cuantitativa de las MMs de los polímeros complejos.

Finalmente, es importante destacar que los detectores anteriormente mencionados suelen utilizarse acoplados (doble o triple detección), para lograr una caracterización lo más completa posible, dependiendo del grado de complejidad de las macromoléculas a analizar (Striegel *et al.*, 2009).

1.3.3 Principales fuentes de error de la técnica de cromatografía líquida de exclusión por tamaño

Como con toda técnica analítica y de caracterización, al utilizar SEC se deben identificar las potenciales fuentes de error. Algunas de ellas son debidas a los estándares utilizados, que no son estrictamente monodispersos, o pueden haber sufrido degradación por un incorrecto almacenaje o manipulación. La calidad de la calibración se puede

cuantificar mediante el porcentaje de desviación de la MM de cada estándar con respecto a la curva de calibración:

$$\Delta M_p(V_i)\% = \frac{M_p(V_i) - M_{calc}(V_i)}{M_p(V_i)} \times 100 \quad (1-22)$$

donde $M_p(V_i)$ es el valor nominal de la MM correspondiente al pico cromatográfico de cada estándar y $M_{calc}(V_i)$ es el valor de la masa molar del estándar obtenida por medio de la curva de calibración. Al graficar $\Delta M_p(V_i)\%$ vs $\log M_p$ resulta en una serie de puntos dispersos alrededor del eje de las abscisas con los cuales se puede visualizar los límites del error sistemático (en términos porcentuales) de la calibración. Si el error asociado a uno de los estándares es significativamente mayor que el del resto, se puede inferir que la MM nominal de ese estándar es incorrecta. Este punto tendrá que ser removido de la calibración y la regresión se deberá recalcularse (Chiantore, 2004).

Los errores también pueden provenir de la presencia de polímeros ramificados, ya que ellos son más compactos que las moléculas lineales de la misma masa molar cuando se encuentran en solución (de un mismo solvente) y por lo tanto tienen volúmenes hidrodinámicos más pequeños.

La repetibilidad de la velocidad de flujo es sumamente importante ya que una diferencia de velocidad de flujo del 1% se puede traducir en aproximadamente el 20% de diferencia entre las MMs calculadas para el mismo polímero.

Otro aspecto a considerar es la correcta preparación de las muestras y las soluciones carrier. Por ejemplo, las muestras preparadas con solventes inadecuados, concentraciones altas o disueltas incorrectamente pueden derivar en resultados con grandes desviaciones.

1.3.4 Estimación de la masa molar por Viscometría Capilar

Las soluciones de polímeros son en general bastante viscosas como para poder detectar cambios en mediciones de viscosidad. La adición de polímeros a un solvente aumenta considerablemente la viscosidad, aún en soluciones muy diluidas. Este aumento de viscosidad depende de la concentración (c), la masa molar, la forma y el tamaño del

polímero (Areizaga *et al.*, 2002). En el análisis viscométrico de polímeros se suelen definir distintas viscosidades (Painter y Coleman, 1997), tales como las detalladas a continuación.

Viscosidad relativa (η_r):

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (1-23)$$

donde η es la viscosidad de la solución y η_0 la viscosidad del solvente puro.

Viscosidad específica (η_{sp}):

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (1-24)$$

Viscosidad reducida (η_{red}):

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (1-25)$$

donde c es la concentración de la solución en g.dL^{-1}

Viscosidad inherente (η_{inh}):

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (1-26)$$

Viscosidad intrínseca ($[\eta]$):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (1-27)$$

Además, la ecuación de Huggins vincula $[\eta]$ con η_{sp} y c , según (Wu, 1995):

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c + \dots \quad (1-28)$$

donde K_H es la constante de Huggins.

La viscosidad intrínseca de una disolución polimérica está empíricamente relacionada con la masa molar promedio del polímero mediante la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (MHS), según (Wu, 1995):

$$[\eta] = K_a M_v^a \quad (1-29)$$

donde $[\eta]$ viene dada en $\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$, M_v es la masa molar viscométrica promedio del polímero en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, K_a y a son parámetros que dependen del disolvente, de la temperatura y del tipo de polímero.

Cuando se mezcla un polímero con un “buen solvente” (altamente compatible) la interacción entre solvente y polímero hace que el *ovillo macromolecular* se expanda, a partir del estado no perturbado en ausencia de estas interacciones; en cambio, la expansión en presencia de un disolvente “pobre” es menor. Cuando una solución polimérica alcanza las condiciones de solución ideal, es decir su estado no perturbado, se dice que se encuentra en condición θ . Cuando el polímero se encuentra en condiciones θ (solvente θ) el valor del exponente de Mark-Houwink-Sakurada es $a = 0.5$. A temperaturas superiores a la de condición θ , en buenos solventes, el parámetro adopta valores entre 0.5 y 0.8.

La masa molar viscométrica, M_v , se puede definir como:

$$M_v = \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \right)^{1/a} \quad (1-30)$$

donde N_i es el número de moles de la especie i que representa la masa molar M_i .

El M_v se puede determinar experimentalmente utilizando un viscosímetro capilar del tipo Ubbelohde o Cannon-Fenske, usualmente equipado con un baño termostático controlado con capacidad de regular la temperatura en $\pm 0.01^\circ\text{C}$. Generalmente se preparan de 3 a 5 diluciones del polímero de concentración conocida en un solvente o buffer (en el caso de sistemas acuosos) de propiedades conocidas (K_a y a a una dada temperatura). Cuando se establecen las condiciones de trabajo, se determinan los tiempos de escurrimiento de las diferentes disoluciones poliméricas. Estos tiempos se convierten en valores de η , para luego obtener los valores de η_{red} y η_{inh} . Al graficar η_{red} y η_{inh} en función de c , extrapolar sus valores al origen y promediarlos, se estima $[\eta]$. Entonces es posible obtener el M_v utilizando la ecuación de MHS (Norma ASTM D 2857-95).

1.4 Cálculo de masas molares en las polimerizaciones por radicales libres

No todas las moléculas de polímero producidas dentro de un reactor tienen el mismo grado de polimerización, sino que presentan una distribución de longitudes de cadena. Dicha distribución es una variable determinante de las propiedades y del uso final del material. Por lo tanto, será necesario desarrollar un método para describir la distribución de las longitudes de cadena y la MMD en un material polimérico.

Si la concentración molar de las cadenas que contienen n unidades de monómero (P_n) es conocida para todos los valores de n , entonces las longitudes de cadena media en base al número (μ_n) y en base a la masa (μ_w) pueden calcularse según:

$$\mu_n = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n[P_n]}{\sum_{n=1}^{\infty} [P_n]} \quad (1-31)$$

$$\mu_w = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^2 [P_n]}{\sum_{n=1}^{\infty} n[P_n]} \quad (1-32)$$

Y las masas molares medias, M_n y M_w , para el caso de homopolímeros, a través de:

$$M_n = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} (n M_0) [P_n]}{\sum_{n=1}^{\infty} [P_n]} = M_0 \mu_n \quad (1-33)$$

$$M_w = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} (n M_0)^2 [P_n]}{\sum_{n=1}^{\infty} (n M_0) [P_n]} = M_0 \mu_w \quad (1-34)$$

donde M_0 es la masa molar del monómero.

A pesar de que la varianza de una distribución es la forma más adecuada para determinar su ancho, la práctica común es la de juzgar el ancho de la distribución de las masas molares mediante D_n .

La polidispersidad toma un valor de 1 para una muestra monodispersa (en la que todas las cadenas son de la misma longitud exactamente). Para cualquier otra distribución, la polidispersidad será mayor que 1. Los valores de 2 a 5 son comunes, pero polidispersidades de 100 son también conocidas.

La D_n es una medida relativa de la MMD. En cambio la varianza de la distribución (σ^2) es una medida absoluta del ancho de la MMD. La relación entre ambas es (Schork, *et al.*, 1993):

$$D_n = \left(\frac{\sigma_n}{M_n} \right)^2 + 1 \quad (1.35)$$

La desventaja de usar D_n para caracterizar el ancho de la distribución es que cambios pequeños en D_n pueden indicar cambios grandes en la MMD. Sin embargo, D_n es muy útil para comparar anchos de distribuciones que presentan la misma media.

Las variaciones en el grado de polimerización (y por lo tanto en la masa molar) se deben al menos a tres razones. La principal razón por la cual se ensancha la MMD es la naturaleza de los mecanismos de reacción en serie y en paralelo que conducen a la formación de las cadenas. Una segunda causa son las variaciones espaciales y temporales en las condiciones de reacción durante la polimerización (por ej. los cambios de la

temperatura y concentración de reactivos en cualquier reactor y del tiempo de residencia en un reactor continuo). Una tercera razón son las variaciones estocásticas de las reacciones a nivel molecular. Sin embargo, se ha demostrado que esta última es insignificante en relación a las dos anteriores (Schork, *et al.*, 1993).

1.4.1 Consideraciones cinéticas

Para tener una información completa sobre las distribuciones de longitudes de cadenas, se debe partir del esquema cinético (por ej. ecuaciones planteadas en 1.2.1) para realizar un balance de las cadenas de polímero vivas:

$$\frac{d[P_1^*]}{dt} = k_p^i [I^*] [M] + \{k_{\beta} [I] + k_{\beta} [S] + k_{\beta} [M] + k_{\beta} [CTA]\} \{[R^*] - [P_1^*]\} - k_p [P_1^*] [M] - (k_{tc} + k_{td}) [P_1^*] [R^*]; \quad \text{con } [P_1^*]_{t=0} = 0 \quad (1-36)$$

$$\frac{d[P_n^*]}{dt} = k_p [M] \{[P_{n-1}^*] - [P_n^*]\} - \{k_{\beta} [I] + k_{\beta} [S] + k_{\beta} [M] + k_{\beta} [CTA]\} [P_n^*] - (k_{tc} + k_{td}) [P_n^*] [R^*]; \quad \text{con } [P_n^*]_{t=0} = 0, n > 1 \quad (1-37)$$

donde se supone que los radicales generados en las reacciones de transferencia presentan la misma reactividad que los radicales P_1^* .

Luego, un balance de cadenas muertas de largo > 1 , puede ser escrito como:

$$\frac{d[P_n]}{dt} = \{k_{\beta} [I] + k_{\beta} [S] + k_{\beta} [M] + k_{\beta} [CTA]\} [P_n^*] + k_{td} [P_n^*] [R^*] + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} [P_m^*] [P_{n-m}^*]; \quad \text{con } [P_n]_{t=0} = 0, n > 1 \quad (1-38)$$

Si adoptamos la hipótesis de estado cuasi-estacionario para los radicales libres, la Ec. (1-36) puede ser resuelta dando:

$$[P_1^*] = [R^*] (1 - \alpha) \quad (1-39)$$

donde la probabilidad de propagación α está dada por la relación de la velocidad de propagación respecto de las velocidades de propagación, transferencia y terminación según:

$$\alpha = \frac{R_p}{R_p + R_f + R_t} = \frac{k_p [M]}{k_p [M] + k_{tr} [I] + k_{tm} [M] + k_{ts} [S] + k_{jCTA} [CTA] + (k_{td} + k_{tc}) [R^*]} \quad (1-40)$$

La aplicación de la hipótesis antedicha en (1-38) da como resultado:

$$[P_n^*] = \alpha [P_{n-1}^*] \quad (1-41)$$

donde P_{n-1} en la Ec. (1-41) puede reemplazarse por P_{n-2} ; P_{n-2} puede reemplazarse por P_{n-3} ; etc. y por la Ec. (1-39), resultando:

$$[P_n^*] = [R^*] (1 - \alpha) \alpha^{n-1} \quad (1-42)$$

Esta es la ecuación de la distribución más probable o de Schulz-Flory, que origina $D_n \approx 2$.

1.4.1.1 Estimación de las masas molares medias a partir de los momentos de las distribuciones de masas molares

Para las cadenas poliméricas vivas y muertas, los momentos de las distribuciones se definen respectivamente como:

$$v_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k [P_n^*] \quad (1-43)$$

$$\lambda_k = \sum_{n=2}^{\infty} n^k [P_n] \quad (1-44)$$

donde v_k y λ_k denotan el k-ésimo momento de las distribuciones de longitudes de cadena del polímero vivo y muerto, respectivamente (Crowley y Choi, 1997).

Los momentos obtenidos para las cadenas vivas de la FRP bajo las condiciones antes mencionadas son (Crowley y Choi, 1997):

$$v_0 = [R^\bullet] \quad (1-45)$$

$$v_1 = \frac{[R^\bullet]}{1-\alpha} \quad (1-46)$$

$$v_2 = \frac{[R^\bullet](1+\alpha)}{1-\alpha} \quad (1-47)$$

La longitud promedio de las cadenas vivas en número y en masa (μ'_n y μ'_w) y D'_n resultan:

$$\mu'_n = \frac{v_1}{v_0} = \frac{1}{1-\alpha} \quad (1-48)$$

$$\mu'_w = \frac{v_2}{v_1} = \frac{1+\alpha}{1-\alpha} \quad (1-49)$$

$$D'_n = \frac{\mu'_w}{\mu'_n} = 1 + \alpha \quad (1-50)$$

Para el caso de homopolímeros, al multiplicar los valores de μ'_n y μ'_w por la masa molar del monómero (M_0) obtendríamos las masas molares promedios de las cadenas vivas (M'_n y M'_w).

A partir de la Ec. (1-44) y de las consideraciones establecidas para la polimerización, podemos obtener las ecuaciones diferenciales para los momentos de las cadenas de polímero muerto:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = \{k_{iI}[I] + k_{iS}[S] + k_{iM}[M] + k_{iCTA}[CTA] + k_{id}[R^\bullet]\}[R^\bullet]\alpha + \frac{1}{2}k_{tc}[R^\bullet]^2; \quad (1-51)$$

con $\lambda_0(0) = 0$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = \frac{\{k_{\beta}[I] + k_{\beta S}[S] + k_{\beta M}[M] + k_{\beta CTA}[CTA] + k_{\beta id}[R^*]\}(2\alpha - \alpha^2) + k_{\beta ic}[R^*]\}[R^*]}{1 - \alpha}, \quad (1-52)$$

con $\lambda_1(0) = 0$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \frac{\{k_{\beta}[I] + k_{\beta S}[S] + k_{\beta M}[M] + k_{\beta CTA}[CTA] + k_{\beta id}[R^*]\}(\alpha^3 - 3\alpha^2 + 4\alpha) + k_{\beta ic}[R^*](\alpha + 2)\}[R^*]}{(1 - \alpha)^2}, \quad (1-53)$$

con $\lambda_2(0) = 0$

donde λ_0 es el momento de orden cero de la distribución de longitudes del polímero muerto y equivale a la concentración total del polímero, λ_1 es el primer momento que representa la masa total del polímero (y que está relacionado al número total de unidades de monómero ligado) y λ_2 es el segundo momento el cual le da más énfasis a las cadenas largas, pero no tiene significado físico claro como los otros dos momentos descritos (Fogler, 1999).

Ahora podemos determinar la longitud promedio de las cadenas muertas en número y masa del polímero instantáneamente producido (μ_n y μ_w) como:

$$\mu_n = \frac{d\lambda_1}{d\lambda_0} = \frac{\{k_{\beta}[I] + k_{\beta S}[S] + k_{\beta M}[M] + k_{\beta CTA}[CTA] + k_{\beta id}[R^*]\}(2\alpha - \alpha^2) + k_{\beta ic}[R^*]}{\{k_{\beta}[I] + k_{\beta S}[S] + k_{\beta M}[M] + k_{\beta CTA}[CTA] + k_{\beta id}[R^*]\}\alpha + \frac{1}{2}k_{\beta ic}[R^*]}\}(1 - \alpha)} \quad (1-54)$$

$$\mu_w = \frac{d\lambda_2}{d\lambda_1} = \frac{\{k_{\beta}[I] + k_{\beta S}[S] + k_{\beta M}[M] + k_{\beta CTA}[CTA] + k_{\beta id}[R^*]\}(\alpha^3 - 3\alpha^2 + 4\alpha) + k_{\beta ic}[R^*](\alpha + 2)}{\{k_{\beta}[I] + k_{\beta S}[S] + k_{\beta M}[M] + k_{\beta CTA}[CTA] + k_{\beta id}[R^*]\}(2\alpha - \alpha^2) + k_{\beta ic}[R^*]}\}(1 - \alpha)} \quad (1-55)$$

Debido a que la concentración de cadenas vivas es mucho menor a la concentración de cadenas muertas, la contribución de los momentos de polímero vivo sobre las masas molares totales son despreciables, por lo que M_n y el M_w se definen por medio de los momentos según:

$$M_n = M_0 \cdot \mu_n \quad (1-56)$$

$$M_w = M_0 \cdot \mu_w \quad (1-57)$$

Las masas molares promedio se pueden calcular con relativa facilidad mediante la resolución de las ecuaciones de los momentos.

Si asumimos que durante la polimerización solamente ocurre terminación por desproporción y consideramos la probabilidad de propagación igual a 1, la polidispersidad del polímero instantáneamente producido puede calcularse utilizando las Ecs. (1-54) y (1-55), según:

$$D_n = \frac{\alpha^2 - 3\alpha + 4}{(2 - \alpha)^2} \approx 2 \quad (1-58)$$

La distribución de cadenas muertas de polímero asociada a este caso es:

$$[P_n](t) = [P](1 - \alpha) \alpha^{n-1} \quad (1-59)$$

donde $[P]$ es la concentración total de las cadenas muertas (incluyendo a las de longitudes P_n , $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$). La Ec. (1.59) es nuevamente la distribución de Schulz-Flory, la más común en la ciencia de los polímeros.

Ahora, si asumimos que el único mecanismo de terminación presente es por combinación (no hay terminación por desproporción ni ningún tipo de transferencia), encontramos que:

$$D_n = \frac{\alpha + 2}{2} \approx 1.5 \quad (1-60)$$

La distribución asociada a este caso viene dada por:

$$[P_n](t) = [P](n-1)(1-\alpha)^2 \alpha^{n-2} \quad (1-61)$$

1.4.2 Control de las masas molares en las polimerizaciones por radicales libres mediante el empleo de agentes de transferencia de cadena

El proceso de transferencia de cadena es utilizado durante las FRP para moderar las masas molares de polímeros y en algunos casos para introducir cierta funcionalidad en los

extremos de cadena de las macromoléculas. Como se mencionó en **1.2.1**, el proceso de transferencia de cadena puede ser mediado por el uso de un CTA, y su mecanismo general se representa en **(1-62)**. La cadena viva P_n^\bullet generada durante la propagación, reacciona con un agente de transferencia de cadena X que termina la propagación de la cadena por formación de polímero inactivo P_n y genera un nuevo radical X^\bullet , que reacciona con el monómero formando una nueva cadena que continúa creciendo por propagación.

Algunos CTAs muy extensamente utilizados incluyen halometanos, disulfuros, tioles, y otros compuestos que tienen un átomo de hidrógeno fácilmente abstraíble.



Un valor de $C_{fCTA} = 1.0$ es considerado el ideal para las FRP porque provee las condiciones en las cuales la concentración de CTA con relación a la concentración del monómero permanece constante durante toda la polimerización. Esto significa que la MM del polímero formado a baja conversión será esencialmente igual al valor del formado a alta conversión. El radical X^\bullet es capaz de generar una nueva cadena en desarrollo sin que se haga apreciablemente más lento (o más rápido) el proceso global de conversión del monómero. Con las condiciones presentadas para el mecanismo de transferencia de cadena propuesto en **(1-62)**, se puede intuir que la mayoría de las cadenas del polímero contendrán grupos terminales provenientes del CTA (Sykes, 1985; Matyjaszewski y Thomas, 2002).

Muchos tioles son usados como CTA y estos representan el tipo más comúnmente utilizado en las FRP. Como puede observarse en **(1-62)** una proporción importante de las cadenas de polímero poseen un azufre en el grupo terminal. Los valores de C_{fCTA} de los tioles dependen del sistema de polimerización y de sus condiciones. Varios tioles con un grupo funcional adicional, como el mercaptoetanol y el tioglicolato de metilo, se utilizan para preparar homopolímeros monofuncionales que luego se emplean como materiales de partida para preparar copolímeros de bloque o de injerto. Los tioles tienden a reaccionar más rápidamente con radicales nucleofílicos que con radicales electrofílicos. Por

consiguiente, los tioles tienen C_{fCTA} más altos con el estireno y ésteres de vinilo que con el metacrilato y el acrilonitrilo (Matyjaszewski y Thomas, 2002).

1.5 Modelado matemático de homopolimerizaciones radicalarias de derivados acrílicos.

Un modelo matemático de la polimerización permite sistematizar el conocimiento sobre el mecanismo de reacción. La importancia de desarrollar y mejorar dichos modelos radica en la capacidad de poder predecir, y por lo tanto diseñar estrategias para controlar la velocidad de reacción y la estructura molecular del polímero formado, aspectos que resultan básicos en el diseño y operación de los reactores de polimerización. El disponer de un modelo que relacione las condiciones de reacción con la estructura molecular del polímero, posee un valor práctico en razón del efecto que esta estructura tiene en las propiedades finales del material (Rivero y Herrera, 2008). Es además importante la ayuda para reducir el trabajo experimental. No obstante, el resultado del modelado depende fuertemente de la calidad tanto del propio modelo como de sus parámetros (Rintoul y Wandrey, 2005).

La MMD de un homopolímero es fuertemente influenciada por las condiciones de reacción. En la industria de polímeros tanto los reactores “batch” como los “semibatch” son muy utilizados para producir pequeños volúmenes de polímeros de alto valor relativo. Los reactores “semibatch” se operan de acuerdo a una estrategia óptima de polimerización que debe incluir las condiciones de la carga, el perfil de temperaturas del reactor y los perfiles de los caudales de alimentación. Por lo general, la receta se determina a partir de información previa, experimentación, optimización o una combinación de estos factores.

A pesar de que existe mucha literatura sobre el modelado matemático de reactores de polimerización, se conocen pocas referencias sobre el modelado de reacciones “semibatch” en solución acuosa de AA.

Un trabajo de investigación con algunas características similares al que se desarrolla en esta Tesis, fue realizado por Tyner *et al.* (2000), quienes realizaron el modelado matemático y la optimización de la síntesis de polimetacrilato de metilo en tolueno (como solvente) y con AIBN como iniciador, a escalas de laboratorio y piloto para DuPont. El trabajo se basó en el balance de los momentos de la MMD para la predicción de M_n y M_w .

A través de la optimización del modelo, lograron ajustar los caudales de alimentación del monómero y del iniciador, de manera que se redujeron considerablemente M_n y D_n del producto.

Los logros alcanzados por la manipulación de estas variables se pueden resumir en: i) la D_n puede ser reducida por la disminución del caudal de alimentación del iniciador (o un menor tiempo de alimentación del mismo); ii) también se puede disminuir la D_n (en menor medida) por el aumento del tiempo de alimentación del monómero; iii) si al finalizar la alimentación del monómero se continúa la alimentación de iniciador, esto tendrá un impacto significativo en la reducción de M_n del producto, debido a la reducción en la longitud de la cadena cinética instantánea.

1.5.1 Modelo matemático genérico para las homopolimerizaciones radicalarias “semibatch” llevadas a cabo en solución.

Una política de homopolimerización radicalaria “semibatch” que se puede utilizar es cargar inicialmente parte del monómero, parte del solvente y todo el iniciador en el reactor para posteriormente alimentar el reactor con dos corrientes, una del monómero en el solvente y otra del CTA en el solvente durante un tiempo determinado. Para este caso particular, se describe a continuación un modelo matemático.

Se considera: i) hipótesis de estado pseudo-estacionario; ii) mezcla perfecta; iii) aditividad de volúmenes; y iv) hipótesis de cadena larga. Los balances del número de moles (N) del monómero, el iniciador, el CTA y el solvente se escriben respectivamente como:

$$\frac{dN_M}{dt} = -k_p N_M [R^\bullet] + F_M \quad (1-63)$$

$$\frac{dN_I}{dt} = -k_d N_I \quad (1-64)$$

$$\frac{dN_{CTA}}{dt} = -k_{jCTA} N_{CTA} [R^\bullet] + F_{CTA} \quad (1-65)$$

$$\frac{dN_S}{dt} = F_{SFM} + F_{SFCTA} \quad (1-66)$$

donde F_M y F_{CTA} son los caudales molares de las alimentaciones del monómero y del CTA, F_{SF_M} y $F_{SF_{CTA}}$ son los caudales molares del solvente en ambas alimentaciones.

Basándose en los balances de los momentos para las cadenas de polímero muerto, Ec. (1-51), (1-52), (1-53), quedan definidos como:

$$\frac{d(\lambda_0 V)}{dt} = \{k_{\beta} N_I + k_{\beta S} N_S + k_{\beta M} N_M + k_{\beta CTA} N_{CTA} + k_{td} [R^*] V\} [R^*] \alpha + \frac{1}{2} k_{tc} [R^*]^2 V \quad (1-67)$$

$$\frac{d(\lambda_1 V)}{dt} = \frac{\{k_{\beta} N_I + k_{\beta S} N_S + k_{\beta M} N_M + k_{\beta CTA} N_{CTA} + k_{td} [R^*] V\} (2\alpha - \alpha^2) + k_{tc} [R^*] V [R^*]}{1 - \alpha} \quad (1-68)$$

$$\frac{d(\lambda_2 V)}{dt} = \frac{\{k_{\beta} N_I + k_{\beta S} N_S + k_{\beta M} N_M + k_{\beta CTA} N_{CTA} + k_{td} [R^*] V\} (\alpha^3 - 3\alpha^2 + 4\alpha) + k_{tc} [R^*] V (\alpha + 2) [R^*]}{(1 - \alpha)^2} \quad (1-69)$$

donde $N_I = [I]V$, $N_S = [S]V$, $N_M = [M]V$, $N_{CTA} = [CTA]V$.

La concentración total de radicales se calcula como:

$$[R^*] = \left(\frac{f k_d [I]}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{1/2} \quad (1-70)$$

El volumen (V) queda definido como:

$$V = \left[1 - \frac{\lambda_1 M_0}{\rho_P} \right]^{-1} \left[\frac{N_M M_0}{\rho_M} + \frac{N_S M_S}{\rho_S} + \frac{N_I M_I}{\rho_I} + \frac{N_{CTA} M_{CTA}}{\rho_{CTA}} \right] \quad (1-71)$$

donde M_0 , M_S , M_I y M_{CTA} son las masas molares del monómero, del solvente, del iniciador y del CTA, respectivamente; y ρ_P , ρ_M , ρ_S , ρ_I , ρ_{CTA} , son las densidades del polímero, del monómero, del solvente, del iniciador y del CTA, respectivamente.

Para un reactor “semibatch”, la conversión fraccional molar del monómero se define como el número de moles de monómero que han reaccionado dentro del reactor hasta un tiempo dado, dividido por el número total de moles de monómero cargados inicialmente más los alimentados hasta ese tiempo:

$$x = \frac{[M]_0 V_0 + \int_0^t F_M dt - N_M}{[M]_0 V_0 + \int_0^t F_M dt} \quad (1-72)$$

donde $[M]_0$ y V_0 corresponden a la concentración del monómero y el volumen dentro del reactor a $t = 0$.

Asumiendo como despreciables los aportes gravimétricos del iniciador y del CTA, la fracción de polímero (fracción de sólidos, en masa) en el reactor se define como:

$$f_m = \frac{\lambda_1 M_0}{\lambda_1 M_0 + [M]M_0 + [S]M_s} \quad (1-73)$$

Finalmente, las M_n , M_w y D_n se calculan por medio de las Ecs. (1-56), (1-57) y (1-21), respectivamente.

CAPÍTULO 2

SÍNTESIS CONTROLADA DE POLI(ÁCIDO ACRÍLICO) CON INICIADORES DISOCIATIVOS

2.1 Introducción

Existen variadas técnicas para la síntesis de ácidos policarboxílicos. Las que “a priori” podrían resultar más simples, son aquellas en las cuales se realiza directamente una polimerización discontinua o “batch” radicalaria en masa o en solución del ácido carboxílico insaturado. En la mayoría de los casos esta técnica causa dificultades en el control de la masa molar y de la polidispersidad de los polímeros así sintetizados. Muy pequeños cambios en las condiciones de la polimerización del ácido acrílico (AA) pueden influenciar el comportamiento del poli(ácido acrílico) (PAA) obtenido para ciertas aplicaciones y por esta razón un proceso de polimerización controlado y eficiente resulta de gran importancia para la producción de PAA de bajas masas molares.

En las polimerizaciones “batch” en solución, se cargan el monómero, el iniciador, el agente de transferencia de cadena (CTA) y el solvente, procurando que la cantidad de solvente permita obtener un producto final con la viscosidad adecuada y que el polímero obtenido tenga las propiedades esperadas. El PAA se produce principalmente a través de una polimerización radicalaria en solución acuosa del AA. Dicha reacción resulta difícil de controlar, debido a: i) la elevada reactividad del monómero (la constante cinética de propagación en medio ácido a 60 °C, $k_{pAA} = 8.7 \times 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, es aproximadamente 300 veces mayor que la del estireno a la misma temperatura (Brandup *et al.*, 1998), lo que obliga a la adición de inhibidores previo a su almacenamiento o transporte; y ii) su elevada exotermicidad (calor de polimerización $\Delta H_{AA} = 77.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, similar al del estireno $\Delta H_{St} = 72.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (BASF, Resumen de Seguridad y Manejo del Ácido Acrílico, 1996).

Los homopolímeros de AA sin neutralizar (PAA) o neutralizados con NaOH (llamados poliacrilatos de sodio o PANa), tienen amplia importancia comercial, debido a la gran diversidad de usos que pueden tener al variar su masa molar, su polidispersidad y su grado de neutralización. Sin embargo, debido a la elevada reactividad y exotermicidad de la

homopolimerización radicalaria del AA, es difícil la obtención de masas molares bajas en reacciones llevadas a cabo en procesos “batch”. Tomando en cuenta estos datos, la polimerización en sí conlleva riesgos de seguridad.

2.1.1 Los persulfatos como iniciadores de la polimerización del AA

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

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

El mecanismo de iniciación del persulfato (S₂O₈²⁻) es por descomposición térmica (a temperaturas mayores a los 50 °C) o mediante el empleo de una cupla redox (a temperaturas inferiores a los 40 °C).

Bartlett y Nozaki (1948), Kolthoff y Miller (1951) estudiaron el mecanismo y la cinética de descomposición de los iones persulfatos en medio acuoso. La descomposición del persulfato (S₂O₈²⁻) en soluciones acuosas involucra las siguientes reacciones:



En soluciones alcalinas, neutras o soluciones moderadamente ácidas (pH > 2), el persulfato se descompone según (2-1) en la cual se obtienen como productos finales aniones de bisulfato (HSO₄⁻) y oxígeno; mientras en soluciones fuertemente ácidas (pH < 2) se verifica la reacción (2-2) en la cual se obtienen como productos ácido persulfúrico (H₂SO₅) y ácido sulfúrico; y luego según (2-3), el H₂SO₅ al reaccionar con el agua produce peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y ácido sulfúrico.

El mecanismo por el cual se lleva a cabo la reacción (2-1) es el siguiente:



Por medio de este mecanismo se generan especies radicales sulfato ($SO_4^{\bullet-}$) e hidroxilo (HO^{\bullet}), que en presencia de monómeros, ambas especies pueden iniciar su polimerización. Sobre la base del análisis de grupos terminales en acrilatos polimerizados en solución, se ha demostrado que la polimerización se inicia por los radicales sulfato y no por los radicales hidroxilo (Ebdon *et al.*, 1994a y 1994b); lo cual prueba que los monómeros son eficientes interceptando los radicales sulfato antes que éstos reaccionen con el agua.

Para las reacciones (2-2) y (2-3), que son catalizadas por los protones del medio ácido, se considera el siguiente mecanismo:



o en medio muy ácido:



Por lo tanto, a pH bajos la efectividad del persulfato como generador de radicales de iniciación puede verse muy afectada, debido a que a $pH < 2$ se forman pocos radicales libres, pero muchos iones bisulfato y tetróxido de azufre neutro (SO_4). Además, como se observa en (2-8) y (2-9), el SO_4 es una especie muy inestable (producto intermedio) que descompone rápidamente en trióxido de azufre (SO_3) y oxígeno, o alternativamente reacciona con agua y produce H_2SO_5 . Así, las reacciones catalizadas a pH muy bajo resultan en pérdida del persulfato en mecanismos que no contribuyen a la polimerización. En cambio, a $pH \geq 2$ el persulfato se descompone por rompimiento homolítico en el cual se

generan dos radicales sulfato, alcanzando la velocidad máxima de generación de radicales a pH = 7 (Behrman y Edwards, 1980).

En la descomposición térmica del persulfato, la cinética es, en teoría, de primer orden; y entonces la velocidad de formación de radicales libres efectivos para la polimerización a partir del persulfato, teniendo en cuenta las consideraciones hechas en la Ec. (1-3), se puede expresar como:

$$\frac{d[SO_4^{\bullet-}]}{dt} = 2f k_d [S_2O_8^{2-}] \quad (2-10)$$

donde $[SO_4^{\bullet-}]$ es la concentración de radicales sulfatos que permiten la iniciación de la polimerización, $[S_2O_8^{2-}]$ es la concentración del persulfato, k_d es la constante de descomposición del persulfato y f es el factor de efectividad de la iniciación, el cual tiene en cuenta la recombinación e inactivación de los radicales iniciadores antes de comenzar la polimerización (efecto “jaula”); por lo tanto f define la relación entre la cantidad de cadenas activas generadas y la cantidad de radicales producidos a partir del iniciador.

La Ec. (1-12) indica que la R_p es de primer orden con respecto a la concentración de monómero y de orden $\frac{1}{2}$ con respecto a la concentración de iniciador. Sin embargo, en diversos estudios de polimerización de derivados acrílicos en agua se obtienen órdenes superiores a la unidad con respecto a la concentración de monómero. Por ejemplo para la polimerización “batch” en solución de la acrilamida a alta concentración (25 - 50% en masa) y a temperaturas entre 40 y 60 °C con persulfato de potasio como iniciador, Hunkeler (1991) reporta un valor de 1.34 ± 0.12 . Para la polimerización “batch” en solución acuosa del AA con iniciadores térmicos, otros autores (Manickam et al., 1979 y Cutié et al., 1997) reportan un exponente de 1.5, como se mostrará en 2.1.3. Respecto de la relación de R_p con la concentración del iniciador persulfato, se observó experimentalmente que la proporcionalidad de R_p con $[I]^{1/2}$ se ajusta de manera razonable en polimerizaciones “batch” en solución de MAA y AA (en concentraciones de 0.16 y 0.29 mol.L⁻¹, respectivamente) llevadas a cabo tanto en medio ácido (pH = 1) como alcalino (pH = 11) a 50 °C (Manickam et al., 1978; Manickam et al., 1979). Por lo tanto, tomando en cuenta los resultados de los estudios antes mencionados, la expresión de R_p se pudo generalizar como:

$$R_p = k_p [M]^n \left(\frac{f k_d [I]}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{1/2} \quad (2-11)$$

donde $n = 1$ para el caso más frecuente de las polimerizaciones en solución convencionales.

Henton *et al.* (1997) demostraron que la velocidad de descomposición térmica del persulfato es mayor en presencia de AA y de acrilato de sodio que en agua tamponada, debido al mecanismo de “jaula de gel iónica” que propusieron en su investigación. Según dicho mecanismo, a bajas concentraciones de monómero la velocidad de descomposición del persulfato se incrementa por la intercepción de los radicales sulfato solvatados en la jaula iónica de AA, lo cual evita la recombinación de los radicales para formar una especie inactiva. Este fenómeno es válido para bajas concentraciones de AA y de acrilato de sodio y explicaría el valor de $n > 1$ en la Ec. (2-11), que corresponde a un mecanismo de descomposición térmica del iniciador mejorado por la presencia del monómero. Sin embargo, en el caso de contenidos de sólidos más altos (concentraciones de monómero mayores a 16.9%, según los datos experimentales), se revierte el efecto de aumento de la velocidad de descomposición efectiva del persulfato. Esto se debe a que se reduce la movilidad de los acrilatos, lo cual también disminuye la probabilidad de entrada del monómero en la jaula de gel iónica, resultando en una menor descomposición inducida del persulfato, ya que se favorecerá la reacción de recombinación de los radicales primarios del iniciador (efecto jaula), reduciendo su efectividad.

En cuanto al efecto del pH, Henton *et al.* (1997) comprobaron que la velocidad de descomposición del persulfato va disminuyendo a medida que se incrementa el grado de neutralización del AA, siendo su valor máximo en presencia de AA sin neutralizar. Esto se debería a que en las reacciones llevadas a cabo con AA de bajo porcentaje de neutralización, las especies cargadas (radicales de ión sulfato) tendrían menos restricciones iónicas para su movilidad en el medio, traducándose esto en un incremento de la velocidad efectiva de descomposición del persulfato.

2.1.2 Uso de CTAs en la polimerización del AA

En la última década, se ha renovado el interés en determinar las constantes de transferencia de cadena a CTAs debido a la creciente demanda de polímeros de baja masa molar (Heuts *et al.*, 1999). Se ha analizado el efecto del empleo de diversos CTAs en reacciones de polimerización de derivados acrílicos llevadas a cabo en reactores industriales en medio orgánico, observándose un control efectivo de la MMD por parte de los CTAs que contienen el grupo –SH (Czech, 2003). La alta eficiencia de los tioles en el control de las masas molares puede interpretarse en términos de la debilidad del enlace S–H y de la alta reactividad de los radicales RS^* con los dobles enlaces. La debilidad del enlace S–H se manifiesta a través de la alta reactividad de dichos compuestos con los macroradicales, que da lugar a una constante de transferencia elevada, independientemente del tipo de monómero empleado. La gran reactividad del radical RS^* define la transferencia de cadena casi ideal de los tioles, con una gran disminución de M_n , pero sin un cambio significativo en la velocidad de la polimerización.

La mayor parte de los trabajos sobre el comportamiento de los tioles como CTAs se refieren a polimerizaciones llevadas a cabo en medios orgánicos, mientras que los estudios de polimerizaciones acuosas que involucran CTAs solubles en agua son escasos. Henríquez *et al.* (2003) evaluaron las constantes de transferencia (C_{fCTA}) de varios CTAs aromáticos y alifáticos que tienen el grupo –SH, en la polimerización acuosa de la acrilamida y de 1-vinil-2-pirrolidona. En el Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización del INTEC, se ha estudiado el comportamiento de varios CTAs solubles en fase orgánica (t-dodecil mercaptano, n-dodecil mercaptano, t-nonil mercaptano, n-nonil mercaptano, iso-octil-3-mercaptopropanoato) en procesos de homo- y copolimerización en emulsión (Gugliotta *et al.*, 1991, 2001; Salazar *et al.*, 1998; Vicente *et al.*, 2001; Vega *et al.*, 2002; Minari *et al.*, 2007, 2008b, 2010). Sin embargo, no se han realizado estudios previos que involucren a CTAs solubles en agua.

Valdebenito y Encinas (2005) comprobaron que los cambios en la polaridad del medio afectan la estructura polar en el estado de transición del –SH, modificándose la constante de transferencia de la reacción. Las posibles interacciones de los radicales crecientes con los CTAs (tioles solubles en agua) se pueden representar por:



donde Q es la molécula resultante de la combinación de dos radicales tioles primarios provenientes del CTA.

Una disminución de la velocidad de polimerización en presencia del CTA podría deberse a: i) una reducción de la concentración total de radicales producidos debido a la participación de los radicales derivados del tiol en los procesos de terminación de las reacciones (2-13) y (2-14); y ii) una menor reactividad del monómero frente a los radicales XS^\bullet que frente a los radicales propagantes P_n^\bullet . Además, la adición del radical XS^\bullet al monómero (reacción (2-15)) compite con la recombinación de los radicales (reacciones (2-13) y (2-14)). Esta competición podría resultar en una menor reactividad de los radicales XS^\bullet frente al monómero ($k_4 < k_p$) y/o una mayor velocidad de terminación ($k_2 > k_t$). Por ejemplo, si la reacción (2-13) fuera favorecida, habría una disminución muy marcada en la velocidad de polimerización ya que la concentración total de los radicales propagantes se reduciría, lo cual sería equivalente a un aumento de k_t , y podría traducirse en menores masas molares del polímero obtenido. El control de la MMD por transferencia al CTA se verifica si la reducción de las MM y la formación del polímero se deben principalmente a la reacción (2-12).

Otro aspecto importante es tener en cuenta la relación entre el pH del medio y el pK_a del grupo $-SH$ del CTA utilizado. A una k_p constante, si el pH del medio es menor que el pK_a del $-SH$, la reactividad del $-SH$ no se ve afectada; pero si el pH del medio es mayor o similar al pK_a del $-SH$, entonces la reactividad del $-SH$ disminuye y por consiguiente también la C_{jCTA} (Henríquez *et al.*, 2003). Esto se debe a la ionización del tiol a $pH \geq pK_a$ según:



2.1.3 Consideraciones sobre la cinética de la polimerización en agua del AA

La cinética del sistema de reacción del AA es compleja porque coexisten las especies AA ionizado y AA sin ionizar, y aún más compleja si consideramos que se pueden producir moléculas de PAA ionizadas y sin ionizar. Las constantes cinéticas no sólo dependen de la temperatura, sino además del pH, de la conformación de las cadenas, de la concentración del monómero y de la atmósfera iónica en el medio (presencia de otros iones que no participan en forma directa durante la polimerización, pero que afectan las cualidades del medio, como los cationes metálicos Na^+ y K^+ , por ejemplo). En esta sección se presentan los principales estudios realizados sobre la cinética de la polimerización del AA o de monómeros similares solubles en agua.

Una de las investigaciones iniciales más relevantes fue realizada por Katchalsky y Blauer (1951), quienes trabajaron con el MAA como un modelo de monómero ácido y soluble en agua. El MAA tiene características similares de polimerización al AA, pero su reacción es más fácil de controlar, ya que sus velocidades de polimerización son más bajas (en un orden de magnitud). En ese estudio se observó la relación que existe entre la velocidad de polimerización y el pH; se presentó la idea de su dependencia en términos de la reactividad de los monómeros ácidos y de las cadenas poliméricas en sus formas disociadas y no disociadas. Además, observaron que el monómero sin disociar (el cual es el componente más abundante en un medio de reacción con pH bajo), es más reactivo que el monómero en su forma disociada (a pH alto). La situación es más complicada con un pH moderado, porque el medio de reacción contiene ambas formas de monómero y el pH dependerá de las concentraciones de éstas según la ecuación de Henderson-Hasselbach (Katchalsky y Blauer, 1951):

$$pH = pK_a - \log\left(\frac{1-\alpha}{\alpha}\right) \quad (2-17)$$

donde α es el grado de ionización.

Por lo tanto, las hipótesis sobre la dependencia de la velocidad de polimerización presentada por Katchalsky y Blauer (1951) a través de la Ec. (2.18), fueron aplicables sólo para el rango de pH bajo ($pH < 2.5$) en que la mayor parte del monómero está su forma no

disociada a valores mayores de pH, la Ec. (2.18) no ajustaba de forma adecuada con los datos experimentales.

La conclusión más importante de este trabajo es que se demostró que la velocidad global de polimerización está fuertemente relacionada con la concentración del monómero en su forma no disociada, o del grado de ionización del medio de reacción, el cual es una función directa del pH. La Ec. (2.18) propuesta por estos investigadores, indica que el máximo valor de la R_p se alcanza cuando $\alpha = 0$.

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{f k_d [I]}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{1/2} (1 - \alpha) \quad (2-18)$$

La dependencia de la cinética de reacción de los monómeros ácidos insaturados solubles en agua con el pH fue estudiada por Kabanov *et al.* (1973 y 1975). Para el caso del AA, la velocidad de polimerización decrece monótonamente con el aumento del pH, alcanzando su valor mínimo a un pH = 6.5 (al 100% de neutralización), pero luego de superar el 100% de neutralización (pH > 6.5) la velocidad de reacción comienza a incrementarse monótonamente con el aumento del pH hasta alcanzar el máximo a pH = 10.5.

Expresiones más complejas de la velocidad de polimerización han considerado que la concentración de radicales depende de la concentración del monómero. Además de lo previamente señalado en 2.1.1, Manickam *et al.* (1979) observaron una dependencia de la velocidad de polimerización con $[M]^{3/2}$, tanto en polimerizaciones de AA llevadas a cabo en medio ácido (a pH = 1) como en medio alcalino (pH = 11). Cutié *et al.* (1997) analizaron las polimerizaciones “batch” de AA realizadas a 55 °C (con persulfato como iniciador), 65% de neutralización y con un 31.9% de sólidos, y encontraron una dependencia de la velocidad de polimerización de aproximadamente 1.5 con respecto a la concentración del AA.

Anseth *et al.* (1996) concluyeron que el efecto del pH en la velocidad de polimerización es debido a la repulsión electrostática entre las moléculas de monómeros disociados y los sitios con cargas a lo largo de la cadena que conforma el radical propagante. Por otro lado, el nuevo incremento en la velocidad de polimerización a

pH > 6.5 se debería al efecto de “escudo” originado por la alta concentración de cationes como el Na^+ provenientes del NaOH (que causa que las repulsiones electrostáticas entre la cadena propagante ionizada y el monómero ionizado disminuya). Esta evidencia fue corroborada al realizar polimerizaciones de AA parcialmente neutralizado en igualdad de condiciones, salvo que a una se le agregó NaCl para incrementar la fuerza iónica, lo que en consecuencia causa el aumento de la velocidad de polimerización.

En síntesis, los estudios anteriores al año 2000, fundamentalmente describieron la inusual dependencia de la cinética de reacción con la concentración del AA, y el efecto del grado de ionización del grupo carboxilo y de la atmósfera iónica del medio sobre el valor de k_p .

En los últimos años, los estudios más relevantes sobre la cinética de la polimerización del AA (y del MAA) han sido llevados a cabo por los grupos de investigadores liderados por Igor Lacík (Polymer Institute of the Slovak Academy of Sciences, República de Eslovaquia) y Michael Buback (Institut für Physikalische Chemie, Göttingen, Alemania) utilizando la polimerización por pulsos de láser en conjunto con SEC (PLP-SEC). En la actualidad, esta metodología es la recomendada por el Grupo de Trabajo en Modelado de la Cinética de Polimerización y Procesos de la IUPAC, como la más adecuada para determinar los valores de las constantes cinéticas de velocidad de polimerización.

Según Lacík *et al.* (2004), la propagación del AA llevada a cabo bajo las condiciones de ácido no ionizado hasta totalmente ionizado, puede ocurrir de las formas que se listan a continuación:

- Radical polimérico no ionizado + monómero no ionizado (A)
- Radical polimérico no ionizado + monómero ionizado (B)
- Radical polimérico ionizado + monómero ionizado (C)
- Radical polimérico ionizado + monómero no ionizado (D)

La opción (D) es poco probable que se verifique dado que $\text{P}k_{\text{aAA}} < \text{P}k_{\text{aPAA}}$. Las otras opciones (A, B, C) proveen una visión simplificada de los mecanismos que pueden estar implicados durante la propagación (debido a que no se consideran las influencias de los contraiones, siendo el Na^+ el caso más común), pero permiten visualizar la contribución relativa de cada una de las reacciones de propagación. Para la opción (A), los valores de k_p

fueron estudiados en dos series de experimentos por Lacík *et al.* (2001 y 2003), realizando polimerización “batch” y en solución de AA, utilizando PLP-SEC junto con el fotoiniciador 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA), con concentraciones de monómero de 1, 2, 3, 5, 10, 20 y 40% en masa, y en un rango de temperatura de 2.5 a 28.5 °C. De ambos estudios, se concluyó que al polimerizar AA existen dos regiones bien diferenciadas para el comportamiento de k_p de acuerdo a la concentración del monómero a polimerizar: i) a concentraciones menores al 3% donde k_p se incrementa en relación directa con el incremento de la concentración del AA; y ii) a concentraciones superiores al 3%, donde k_p disminuye a medida que se incrementa la concentración del AA. Además, se encontró que la energía de activación para k_p es independiente de la variación de la concentración. Estas conclusiones se obtuvieron considerando que R_p es proporcional a [AA].

En un estudio posterior, Lacík *et al.* (2004) realizaron polimerizaciones por PLP-SEC, utilizando DMPA, a temperatura de 6 °C y a una concentración de monómero del 5% en masa, variando el grado de ionización (α) del AA con NaOH en el intervalo completo (de $\alpha = 0$ a $\alpha = 1$). De este estudio, se concluyó que la k_p disminuye de forma no lineal con el aumento de α . Basándose en las opciones (A, B y C) lograron ajustar la variación de la k_p aparente, utilizando como base la ecuación de tres parámetros de Högfeldt (Högfeldt *et al.*, 1989):

$$k_p = \alpha^2 k_{p(\alpha=1)} + (1-\alpha)^2 k_{p(\alpha=0)} + 2\alpha(1-\alpha)k_{p, \text{iónico/noiónico}} \quad (2-19)$$

donde $k_{p(\alpha=1)}$, $k_{p(\alpha=0)}$, $k_{p, \text{iónico/noiónico}}$ denotan los valores obtenidos de k_p cuando $\alpha = 1$, $\alpha = 0$ y a un α intermedio, respectivamente. Para el $k_{p, \text{iónico/noiónico}}$ se sustituye con la expresión: $F \times k_{p(\alpha=0)}$; donde F factor que se ajusta (por pasos de 0.1) entre 0.7 a 1.0. Esta ecuación, de dependencia no lineal, se adapta sorprendentemente a los valores experimentales a pesar de que no considera efectos específicos como la concentración de AA en función de α y la conformación del macroradical. Además, la ecuación (2-19) no toma en cuenta el efecto del contraión y no hace distinción entre la disociación parcial o total del AA y del PAA. Otro aspecto interesante con respecto a las especies presentes durante la polimerización en solución de AA total o parcialmente neutralizado, es la diferencia de los valores de pK_a del

monómero AA ($pK_a = 4.4$) y del PAA ($pK_a = 6.3$). Esta diferencia de casi 2 unidades puede causar la hidrólisis y generar OH^- , complicando la explicación de la cinética de la polimerización (Omidian *et al.*, 2003).

Buback *et al.* (2008) investigaron la FRP “batch” del MAA al 10, 20 y 30%, no ionizado en solución acuosa a 50 °C, e iniciada térmicamente por dihidrocloruro de 2,2'-azobis (2-metilpropionamida). Utilizando una gran cantidad de datos de las polimerizaciones obtenidos por PLP-SEC, propusieron la siguiente ecuación generalizada para la predicción de k_p ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$):

$$k_p(w_{MAA}^0, T, x_p) = \left[3.3 \times 10^5 + 3.8 \times 10^6 \exp\left(-\frac{5.3 w_{MAA}^0 (1-x_p)}{1-w_{MAA}^0 x_p}\right) \right] \exp\left(-\frac{1.88 \times 10^3}{(T(K))}\right) \quad (2-20)$$

válida para: $0.10 \leq w_{MAA}^0 \leq 0.30$; $50 \leq T(^{\circ}C) < 60$; donde w_{MAA}^0 es la fracción másica inicial de MAA en solución y x_p es la conversión del monómero.

Del análisis de la Ec. (2-20), que es una variación de la ecuación de Arrhenius, se desprende que el factor pre-exponencial (o factor de frecuencia de colisiones) adquiere un valor más alto para soluciones diluidas del MAA. Además, al incrementarse la concentración del monómero también se incrementa el impedimento (o resistencia) al movimiento rotacional de la estructura que se encuentra en estado de transición, resultando en un menor valor del factor pre-exponencial y por consiguiente un menor valor de k_p . En cambio, el término correspondiente a la energía de activación permanece esencialmente constante en todo el intervalo de las concentraciones utilizadas. Estos impedimentos al movimiento rotacional de la estructura en estado de transición pueden ser inducidos tanto por interacciones intermoleculares debido a los enlaces puente de hidrógeno (en el caso del MAA no ionizado) y las interacciones electrostáticas atractivas presentes en el MAA parcial o totalmente ionizado (Lacík *et al.*, 2009).

De manera similar y para completar el modelo, se obtuvo la ecuación generalizada para k_t válida para: $0.10 \leq w_{MAA}^0 \leq 0.30$; $50 \leq T(^{\circ}C) < 60$; (Buback *et al.*, 2008):

$$k_t = \frac{1}{\frac{1}{k_{t,SD}} + \frac{\exp(C_{\eta} x_p)}{k_{t,TD}}} + C_{RD} k_p (1-x_p) \quad (2-21)$$

donde se consideran los tres tipos de control por difusión característicos de la polimerización “batch” radicalaria: difusión segmental, (SD) difusión traslacional, (TD) y difusión por reacción, (RD), y un parámetro de ajuste (C_η).

Las simulaciones llevadas a cabo por Buback *et al.* (2008) para este sistema reportaron errores en un rango tan amplio como desde 0 a 240% con respecto a los M_n y M_w obtenidos experimentalmente. Posteriormente, Lacík *et al.*, (2009) propusieron una expresión general empírica para estimar k_p en función de α , w_{MAA}^0 y T , para la FRP “batch” del MAA parcial o totalmente ionizado en solución acuosa iniciada por DMPA y válida para $0 \leq \alpha \leq 1$; $0.05 \leq w_{MAA}^0 \leq 0.40$; $6 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 80$:

$$k_p(\alpha, w_{MAA}^0, T) = 4.1 \times 10^6 \exp\left(-\frac{1.88 \times 10^3}{(T/K)}\right) \left(0.08 + (1 - 0.08) \exp(-5.3 w_{MAA}^0)\right) \times \left[(-0.202 w_{MAA}^0 - 0.553) \alpha^2 + (2.283 w_{MAA}^0 - 0.475) \alpha + 1\right] \quad (2-22)$$

En la Tabla 2.1 se comparan los valores de k_p resultantes de ambas ecuaciones para $\alpha = 0$, tres temperaturas y tres fracciones másicas iniciales diferentes. Los valores se obtuvieron a través de las Ecs. (2-20) y (2-22) asumiendo que $x_p \rightarrow 0$. Los errores (%) se calculan por:

$$\text{Error (\%)} = \frac{\text{Ec. (2-22)} - \text{Ec. (2-20)}}{\text{Ec. (2-20)}} \times 100 \quad (2-23)$$

Para w_{MAA}^0 de 10 y 20% a las tres temperaturas consideradas, los valores de k_p obtenidos por ambas ecuaciones son bastante cercanos y sus diferencias porcentuales son iguales a las tres temperaturas consideradas.

Estos resultados son aún más interesantes, si consideramos (como se pudo ver anteriormente) que los sistemas de iniciación utilizados por los autores en las polimerizaciones fueron muy diferentes. Para w_{MAA}^0 de 30% los valores de k_p difieren

considerablemente entre sí, lo que puede deberse a que bajo esta condición la Ec. (2-20) se encuentra en el límite de su validez.

Tabla 2.1. Comparación de los valores de k_p obtenidos mediante las Ecs. (2-20) y (2-22) para la polimerización “batch” del MAA.

w_{MAA}^0 (%)	k_p (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)						Error (%)
	50 °C		60 °C		70 °C		
	Ec.(2-20)	Ec.(2-22)	Ec. (2-20)	Ec.(2-22)	Ec.(2-20)	Ec.(2-22)	
10	7614	8049	9068	9586	10690	11301	5.7
20	4884	4738	5817	5643	6858	6652	-3.0
30	3278	2789	3904	3321	4602	3915	-14.9

2.1.4 Abstracción de hidrógeno intramolecular (“backbiting”) e intermolecular (transferencia al polímero) en los poliacrilatos

La transferencia intramolecular del radical a la zona intermedia de la cadena y la ramificación de la cadena por transferencia al polímero tienen un efecto significativo sobre las propiedades finales de los polímeros acrílicos obtenidos. Un radical ubicado en una zona intermedia de la cadena (MCR) puede generarse por la abstracción del hidrógeno α con respecto al grupo carboxilo, como se comprobó por espectroscopía de Resonancia de Espín Electrónico (ESR) durante la polimerización “batch” del AA y de ésteres acrílicos por FRP en solución (Matyjaszewski *et al.*, 2002).

Las cadenas acrílicas que poseen un radical intermedio en la cadena, como son aquellas formadas por transferencia intramolecular al polímero o “backbiting”, tienden a ser menos reactivas que las cadenas radicales que se propagan por un extremo. Además, se conoce que éstas participan en la formación de ramificaciones (“branching”) y/o en escisiones β de las mismas. En realidad, la abstracción intramolecular de hidrógeno por una especie radical propagante causa un nuevo centro radical en la misma molécula, por lo que no debería ser clasificada como transferencia de cadena. La propagación adicional de esta especie da lugar a la formación de una rama corta (Matyjaszewski *et al.*, 2002). Las reacciones de los radicales probablemente implicadas durante la polimerización de los

acrilatos se ilustran en la Fig. 2.1. En este esquema se observa que en una cadena radical propagante por un extremo puede ocurrir la abstracción de un hidrógeno de la misma cadena, lo cual traslada la posición del radical al carbono donde estaba el H, es decir, en un lugar intermedio de la cadena **(1)**. Este radical ahora tiene dos posibles rutas: i) fragmentarse y generar una molécula de polímero insaturado y un nuevo radical primario propagante **(2)**; o ii) continuar adicionando unidades de monómero, generando una nueva cadena propagante **(3)**. Esta última puede seguir adicionando monómero y generar una molécula de polímero con una ramificación corta, o puede fragmentarse nuevamente y generar otra molécula de polímero insaturado y un nuevo macroradical primario **(4)**.

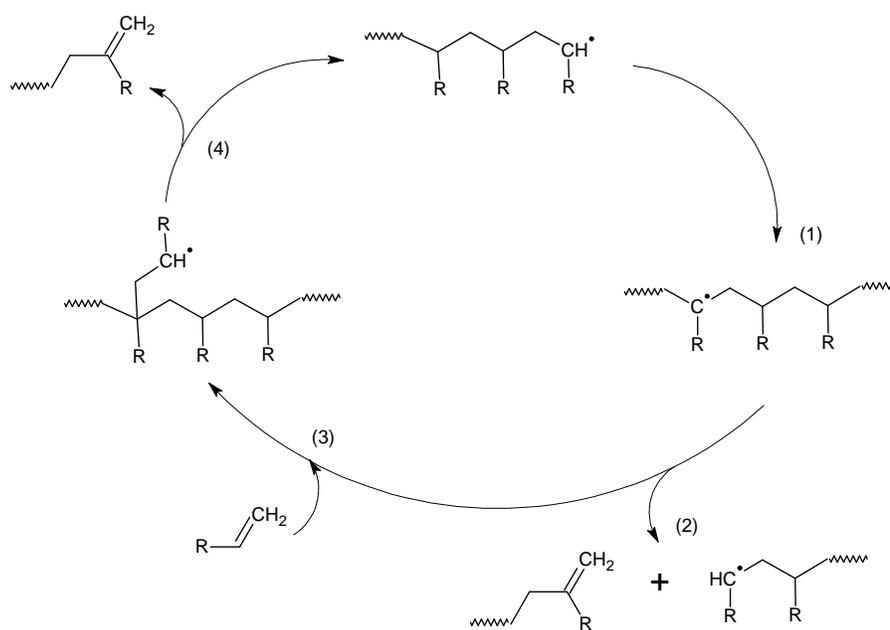


Figura 2.1. Esquema de las posibles reacciones asociadas al “backbiting” (R es el grupo acrilato).

El estudio de la cinética de la polimerización se hace más complicado al tomarse adicionalmente en cuenta la formación y polimerización de los MCR. La constante de velocidad de propagación efectiva (k_p^{effect}) varía con la concentración de monómero y con la fracción de MCR presente (x_{MCR}); y ésta última a su vez también depende de la concentración y de la conversión del monómero (Hutchinson *et al.*, 2005). Estos autores

concluyeron además que la presencia de los MCRs puede relacionarse con el inusual efecto de la concentración de algunos monómeros sobre la velocidad de la polimerización radicalaria. Ellos estimaron que el orden de reacción del monómero en muchos casos está en el rango de 1.4 a 1.8, valores que se alejan considerablemente de la unidad, que es el valor considerado para una polimerización ideal. Por lo tanto, para el caso del AA un orden de reacción de 1.5 en la polimerización en agua y químicamente iniciada, provee de una evidencia indirecta de la formación de MCRs.

Buback *et al.* (2007) investigaron el “backbiting”, la formación y la velocidad de propagación de los macroradicales terciarios en la FRP por PLP-SEC en solución del AA (10% en masa) a 6 °C. Como resultado de la investigación, desarrollaron una expresión que relaciona la constante de velocidad del backbiting (k_{bb}) y la constante de velocidad de propagación de los radicales terciarios (k_p^{MCR}) según:

$$\frac{k_{bb}}{k_p^{MCR}} = \left(\frac{x_{MCR}}{1 - x_{MCR}} \right) [M] \quad (2-24)$$

donde la k_p^{MCR} es aproximadamente dos órdenes de magnitud inferior a k_p^{SPR} (constante de la velocidad de propagación del radical en el extremo de la cadena).

Los MCRs también pueden formarse por la abstracción de hidrógeno intermolecular de la cadena principal del poliacrilato. Esta vía (transferencia al polímero) es favorecida en las condiciones de baja concentración de monómero y alta concentración del polímero, como ocurre durante las polimerizaciones en emulsión, en las que dentro de las partículas hay alta concentración de polímero y una fracción de monómero que se hace muy pequeña a altas conversiones.

Según Matyjaszewski *et al.* (2002), la escisión β de este tipo de radical es apoyada por el comportamiento observado por ESR en los radicales de propagación estructuralmente similares de distintos acrilatos (Fig. 2.2). Sin embargo, la escisión β puede ser favorecida por una alta temperatura y por una baja concentración de monómero durante la polimerización; esto último debido a que al radical ubicado en una zona intermedia de la cadena le sería más difícil adicionar unidades monoméricas por la escasez de monómero en la solución. Existen estudios y modelos de la polimerización FRP “semibatch” del acrilato

de butilo en solución (20 - 40% en masa, y xileno como solvente) y a alta temperatura (140-180 °C) donde se comprueba que ocurre este mecanismo (Rantow *et al.*, 2005; Wang y Hutchinson, 2010).

El grado de ramificación total de los acrilatos (por medio de la detección de los puntos de ramificación) se puede determinar por Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 (NMR ^{13}C) con Rotación en el Ángulo Mágico (MAS); y con la SEC de detección múltiple (SEC/VISCD+LSD) se puede determinar la presencia de ramificaciones largas. En esta última técnica, las separaciones resultan incompletas en términos de masas molares y el tratamiento de datos depende del tipo de detector utilizado. Por ejemplo, con un detector viscométrico en línea (y calibración universal) se obtiene la masa molar en número, $M_n(V_e)$ a cada volumen; mientras que con un detector de “light-scattering” se obtiene la masa molar en masa, $M_w(V_e)$. Por lo tanto, una polidispersidad local instantánea [$D(V_e) = M_w(V_e) / M_n(V_e)$] mayor a 1 indica, bajo condiciones de fraccionamiento ideal por tamaño, la presencia de ramificaciones largas, dado que el impacto de las ramificaciones cortas sobre el volumen hidrodinámico es significativamente inferior al efecto producido por las ramificaciones largas (Castignolles y Gaborieau, 2009).

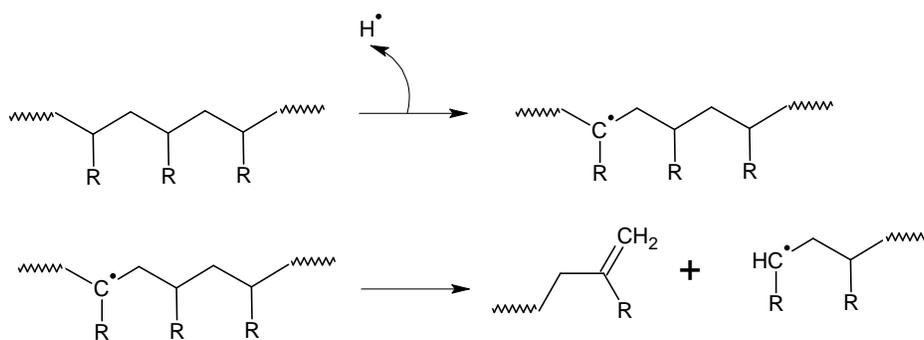


Figura 2.2. Mecanismo de la escisión β en derivados acrílicos.

2.1.5 Antecedentes y consideraciones generales del esquema experimental utilizado

En general, resulta complejo llevar a cabo la polimerización del AA en procesos “batch”, bajo condiciones seguras e isotérmicas, que garanticen reproducibilidad y una baja polidispersidad. Por tal motivo, las polimerizaciones se llevan a cabo a bajas concentraciones del AA, generalmente en el rango de 15 a 30% en masa. Además, debido a

que la reacción se realiza en fase acuosa, tanto los iniciadores como los CTAs deben ser solubles en agua, lo que limita las posibilidades de su selección (Spychaj, 1989).

Existen algunos antecedentes interesantes de polimerización “semibatch” a escala de laboratorio del AA. Negrete (2001) realizó polimerizaciones “semibatch” isotérmicas (a $\approx 60^\circ\text{C}$) utilizando persulfato de sodio como iniciador y secbutanol (o isopropanol) como CTA. El AA (sin neutralizar o parcialmente neutralizado) se adicionó al reactor junto con el CTA respectivo y por pulsos cada minuto. Variando estas condiciones de trabajo, la autora obtuvo PAA con M_w comprendidos entre $2.3 \times 10^5 - 5.3 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$, pero no reportó las conversiones finales obtenidas en los casos de baja MM. Hernández *et al.* (2010) realizaron la polimerización “semibatch” del AA no ionizado a $\approx 70^\circ\text{C}$, alimentando al reactor de forma independiente, a caudales continuos y constantes, el monómero, la solución de iniciador ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeSO}_4$) y el agente de transferencia (2-mercaptoetanol). Las masas molares obtenidas fueron de alrededor $3 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$, pero en el artículo tampoco se mencionan las conversiones finales alcanzadas. En ninguno de los dos estudios previamente mencionados, se plantean modelos matemáticos ni se muestran esquemas cinéticos de las polimerizaciones realizadas.

Un método aplicado por el Grupo de Polímeros y Reactores de Polimerización del INTEC (Minari *et al.*, 2008a) propone realizar la polimerización de manera “semibatch” (60 ó 70°C) en un reactor agitado y encamisado, manteniendo bajas concentraciones de AA en el sistema de reacción durante toda la operación (condición de inanición o “starved”). La estrategia consiste en el agregado de una solución acuosa de AA al reactor a caudal constante, al que se le ha cargado previamente la solución de iniciador ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Se comprobó que la adición del AA a un caudal constante permite controlar la MMD del PAA y limitar la temperatura de reacción, mediante la velocidad de adición de la solución de AA. La presente Tesis se fundamenta como una continuación y profundización de esta línea de investigación.

En este capítulo se muestran los experimentos y se avanza en el reconocimiento y manejo de las variables implicadas en la cinética de la polimerización “semibatch” del AA. El subsecuente tratamiento de los resultados experimentales para el diseño de un modelo matemático, se desarrolla en el Capítulo 4.

2.2 Trabajo Experimental

2.2.1 Polimerización “semibatch” en solución de AA con persulfato de potasio como iniciador

En la Fig. 2.3 se presenta el esquema del equipo experimental utilizado para la realización de las reacciones de polimerización con KPS ($K_2S_2O_8$) como iniciador disociativo y en la Fig. 2.4 su fotografía.

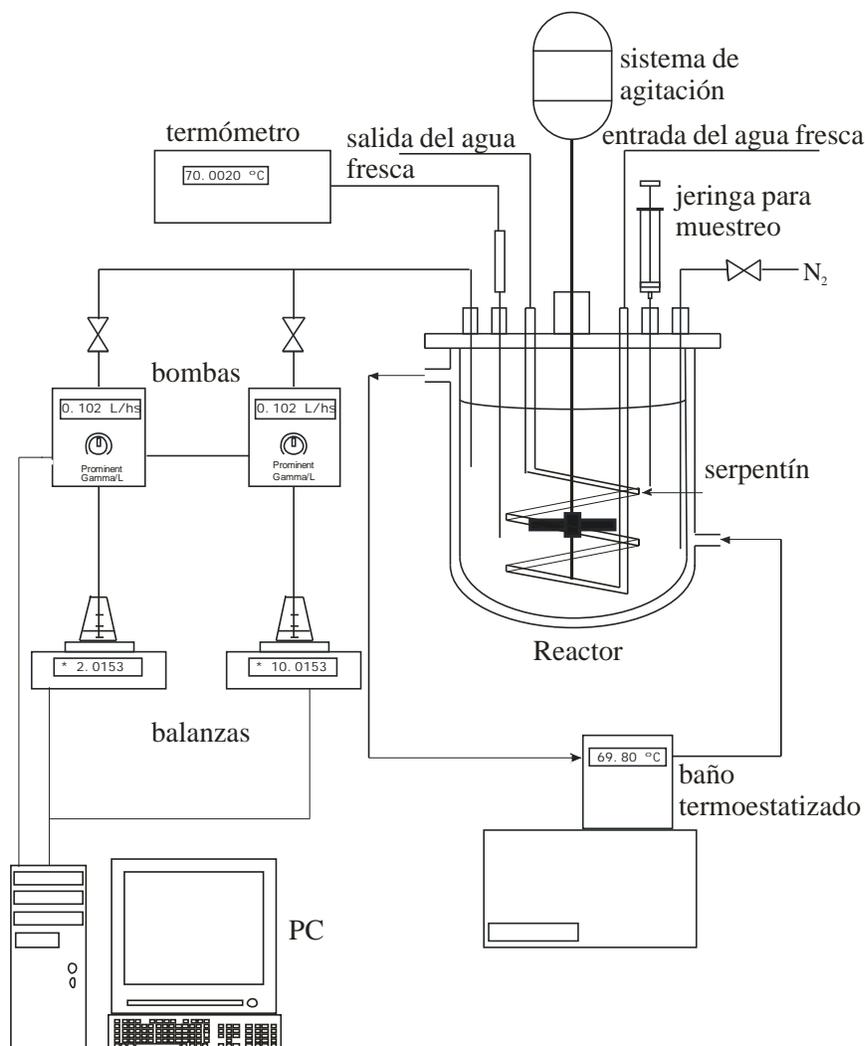


Figura 2.3. Esquema general del sistema de polimerización “semibatch” de AA utilizado. (Se utiliza 1 bomba cuando sólo se dosifica el AA y 2 bombas cuando se dosifican tanto el AA como el CTA).

El sistema de reacción consta de un reactor de vidrio de 1L, encamisado y agitado, que incluye: i) un serpentín interno para refrigeración eventual; ii) entradas para cargar el reactor durante alimentaciones “semibatch”, para burbujear nitrógeno y para extraer muestras; iii) un sistema de alimentación semicontinua que consta de una bomba peristáltica dosificadora (Prominent Gamma/L) y una balanza digital (OHAUS), ambas conectadas en lazo cerrado mediante una PC para controlar el tiempo y el caudal de alimentación de la mezcla AA/H₂O; iv) un baño termostático (Lauda RC 3); y v) una termorresistencia (Pt100) conectada a un termómetro digital (Hart Scientific). El sistema de agitación cuenta con una turbina de dos paletas inclinadas. Por la camisa del reactor circula agua proveniente del baño termostático (a una temperatura cercana a la de reacción) con el objeto de trabajar en condiciones cercanas a la isothermicidad, mientras que por el serpentín circula agua a temperatura ambiente y solamente se emplea por pulsos si la temperatura de reacción aumenta más de 2 grados por encima del valor deseado.



Figura 2.4. Fotografía del sistema de reacción empleado.

En los experimentos se utilizó agua destilada y desionizada, AA de grado técnico (provisto por la empresa KIMIKER) e inhibido con monometil éter de hidroquinona (MEHQ) en una concentración entre 180-220 ppm e iniciador KPS marca ANEDRA, con una pureza mínima del 99%.

Con la estrategia “semibatch” propuesta para la alimentación del monómero, se llevaron a cabo 6 polimerizaciones isotérmicas (4 a 60 °C y 2 a 70 °C), utilizando distintas concentraciones de KPS. La velocidad de agitación durante todas las polimerizaciones se mantuvo constante e igual a 220 rpm. Las recetas y condiciones de reacción se muestran en la parte superior de la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Condiciones y recetas de reacción utilizadas para los experimentos de polimerización “semibatch” de AA con iniciador disociativo, KPS y sin CTA.

Temperaturas y recetas						
Reacciones	R1	RG1	R2	R3	RG2	RG6
T_r (°C)	60	60	60	60	70	70
AA (g)	130.00	130.00	130.00	130.00	130.00	130.00
KPS (g)	1.00	3.00	3.90	8.00	4.00	8.00
Agua (g)	520.00	521.00	520.00	520.00	520.00	516.00
Masa total	651.00	654.00	653.90	658.00	654.00	654.00
Características del producto final						
x_f (%)	99.20	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
M_n (g.mol⁻¹)	440000	180000	91000	65000	74000	49000
M_w (g.mol⁻¹)	830000	430000	220000	150000	160000	95000
D_n	1.9	2.4	2.4	2.3	2.2	1.9

En todas las reacciones se procedió de la siguiente manera:

- Se cargó al reactor la mayor parte del agua de la carga inicial (aproximadamente el 85% de la misma) y se estabilizó a la temperatura de reacción T_r, requerida.
- Se adicionó el iniciador disuelto en suficiente cantidad de agua como para no superar su solubilidad (6 g de KPS por cada 100 g de agua a 25 °C). La solución

resultante con un pH inicial de aproximadamente 7 y a la temperatura de trabajo asegura la ruptura homolítica del KPS en dos radicales libres.

- c. Una vez estabilizada la temperatura en T_r , se comenzó a alimentar el reactor con la solución de AA al 65% m/m en agua (esta concentración elevada asegura que en la entrada al reactor el AA ionizado es menor al 0.3%, por lo cual se asume una homopolimerización de AA no ionizado y no una copolimerización entre ácido acrílico y acrilato)
- d. La alimentación se efectuó a caudal constante y a temperatura ambiente, durante 120 min.
- e. Después de finalizada la adición del AA, se mantuvo la T_r y la agitación durante aproximadamente 30 min, para terminar de polimerizar el monómero.

En la Fig. 2.5 se muestran las evoluciones de T_r durante las polimerizaciones RG1 y RG2; y en la Fig. 2.6 se muestra la evolución del caudal y de la masa alimentada en la reacción RG2.

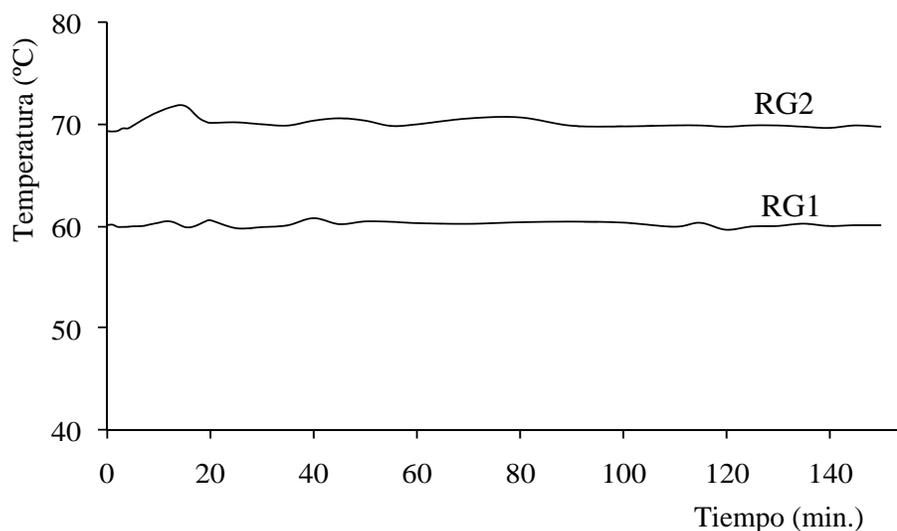


Figura 2.5. Evolución de la temperatura de reacción para las polimerizaciones RG1 y RG2.

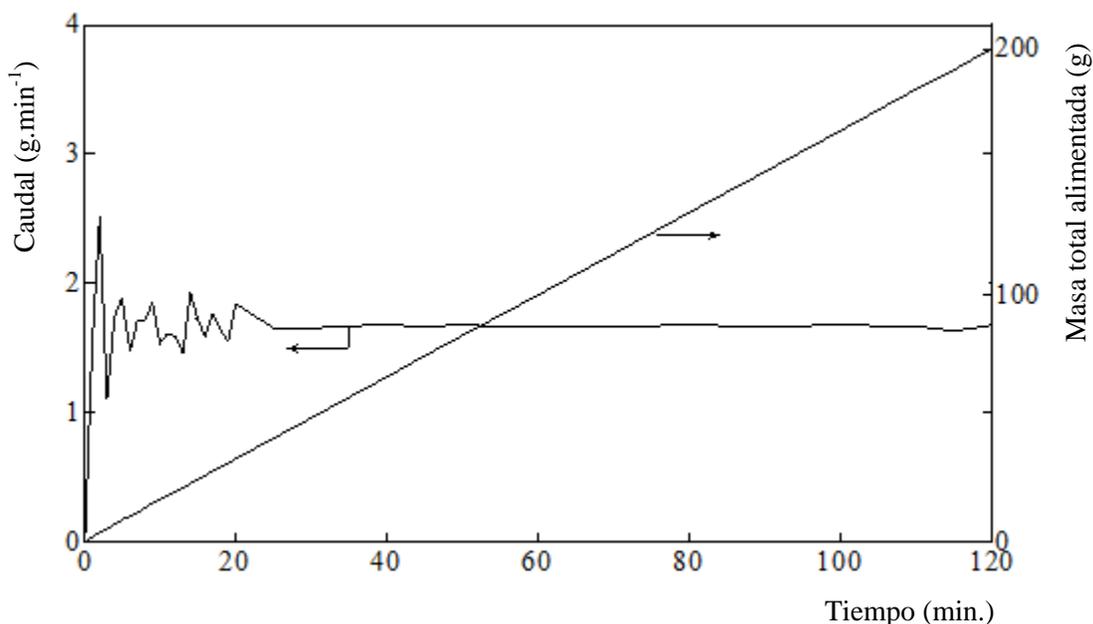


Figura 2.6. Control a lazo cerrado del caudal (y masa) de alimentación de la solución de AA en el experimento RG2.

A lo largo de cada polimerización se extrajeron 5 muestras de aproximadamente 4 gramos cada una, que fueron posteriormente inhibidas con dos gotas de una solución de hidroquinona al 1%. Estas muestras permitieron determinar: la conversión final (x_f) y la conversión fraccional (x) mediante gravimetría; y la MMD, M_n y M_w mediante SEC, utilizando un cromatógrafo Waters modelo 1525 con detector de DR y la metodología detallada en el Capítulo 3 de esta Tesis.

Las características de los productos finales se muestran en la parte inferior de la Tabla 2.2. Obsérvese que el incremento de la concentración de KPS disminuye en forma significativa las M_n y M_w finales de los tres primeros experimentos a 60 °C (R1, RG1, R2). En cambio, para el experimento R3 (a pesar de haberse duplicado la concentración de KPS respecto de R2) la disminución en las masas molares no fue tan significativa. Además, el incremento de la concentración inicial de KPS no parece tener un efecto con tendencia definida sobre las polidispersidades de los productos finales.

En la Tabla 2.3 se muestra la relación entre la concentración inicial de KPS, $[KPS]_0$, y las masas molares promedio finales de los PAA obtenidos en cuatro experimentos realizados a 60 °C. Al analizar la probable correlación entre estas variables por distintos

modelos de regresión se concluyó que la M_n final es directamente proporcional a $[\text{KPS}]_0^{-1/2}$. En la Fig. 2.7 se observa la regresión lineal obtenida.

Tabla 2.3. Efecto de la concentración inicial del KPS sobre las masas molares promedio finales del PAA producido a 60°C.

Reacción	$[\text{KPS}]_0$ (pphw)*	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	D_n
R1	0.22	440000	830000	1.9
RG1	0.67	180000	430000	2.4
R2	0.87	91000	220000	2.4
R3	1.78	65000	150000	2.3

* Partes de KPS (en masa) por cada 100 de agua cargada inicialmente.

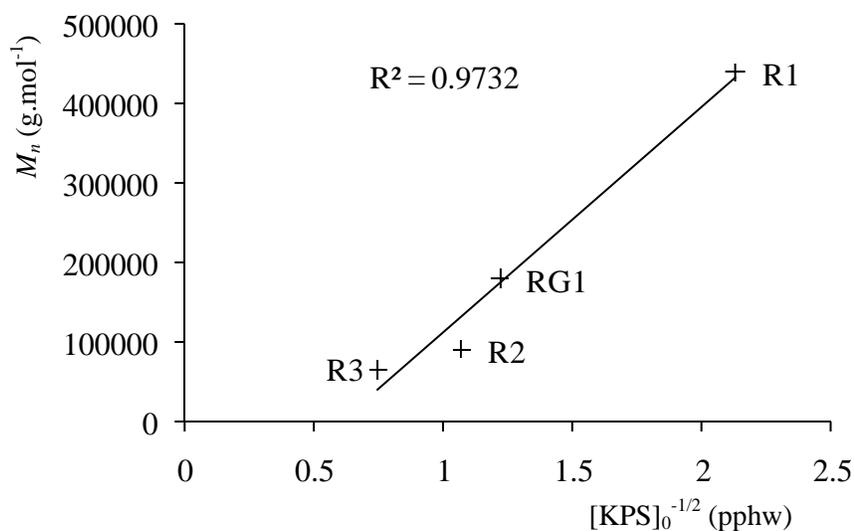


Figura 2.7. Efecto de la concentración inicial del KPS sobre M_n final en la polimerización “semibatch” de AA a 60 °C en ausencia de CTA.

Con respecto a los dos experimentos realizados a 70 °C (RG2 y RG6), observamos que en el caso de RG2 (con casi igual concentración inicial de KPS que R2) las masas molares finales resultaron menores que para R2; y la misma situación se observó al comparar RG6 con R3. Además, se nota que el aumento de temperatura en ambos casos produce una leve disminución de la polidispersidad.

En la Fig. 2.8 se muestran las evoluciones de M_n y de x para cada experimento. Se observa que se alcanza más rápidamente el 100% de conversión fraccional a mayor $[KPS]_0$ y a mayor T_r , notándose que en las reacciones RG2 y RG6 resultan condiciones de operación del tipo inanición o “starved” (con una conversión fraccional del 100%). Respecto de la evolución de las masas molares, se observan variaciones pronunciadas crecientes de M_n en los experimentos R1, RG1 y R2; mientras que en R3, RG2 y RG6 la evolución de las masas molares parece estar regularmente controlada por las mayores conversiones que resultan a altas concentraciones de KPS y/o mayores temperaturas de reacción. En la Fig. 2.9 se muestran las MMD de los productos finales obtenidos en los experimentos llevados a cabo a 60 °C, donde las áreas son proporcionales a la conversión final. Se observa que el incremento de la $[KPS]_0$ produce un corrimiento de la MMD hacia bajas MMs.

2.2.2 Polimerización “semibatch” en solución de AA con persulfato de potasio utilizando agentes de transferencia.

Para procurar disminuir aún más las masas molares y las polidispersidades alcanzadas en 2.2.1, se investigó la incorporación de un CTA en las recetas de polimerización. Se trabajó con dos CTAs diferentes: el 2-mercaptoetanol (ME) y el ácido mercaptoacético (MA), ambos marca Baker con una pureza mínima del 99%. Estos CTA son muy solubles en agua.

Para el trabajo de síntesis controlada en presencia de CTA, se utilizó el procedimiento general descrito en 2.2.1, pero además, se realizó la dosificación de 50 gramos de una solución acuosa que contiene el CTA (a baja concentración), a caudal constante y durante un período de 120 minutos. Para ello, se utilizó una segunda bomba peristáltica dosificadora (Prominent Gamma/L) y una segunda balanza digital (OHAUS), ambas conectadas en lazo cerrado a la PC (Fig. 2.3).

Las recetas, condiciones de polimerización y características finales de los PAA obtenidos con ME y con MA se presentan en las Tablas 2.4 y 2.5, respectivamente.

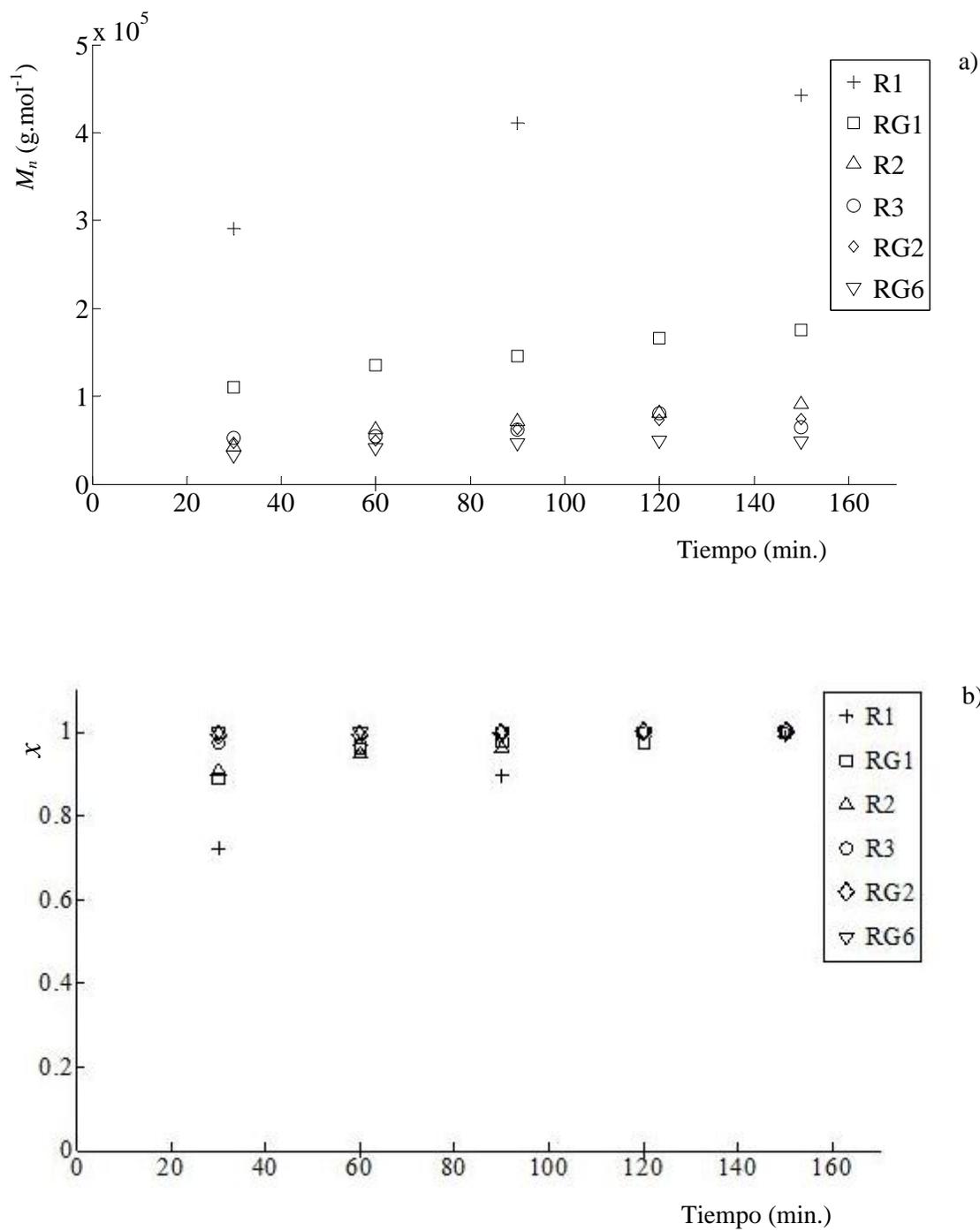


Figura 2.8. Polimerizaciones “semibatch” de AA con KPS en ausencia de CTA a 60 °C (Experimentos: R1, RG1, R2, R3) y a 70 °C. (Experimentos: RG2 y RG6). Evoluciones de: a) M_n y b) x .

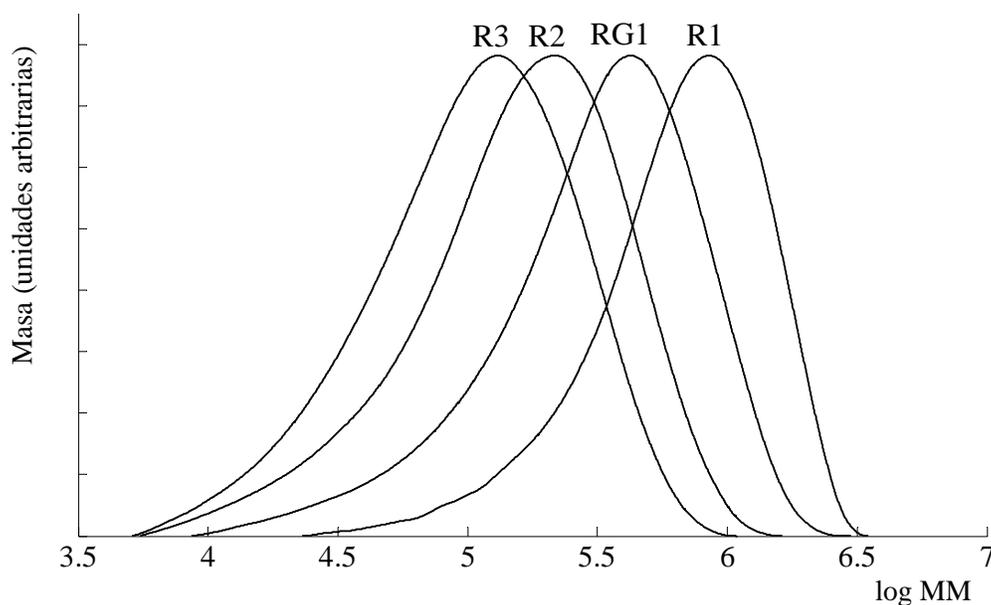


Figura 2.9. Distribuciones (en masa) de las masas molares correspondientes a las muestras finales de PAA en los experimentos realizados a 60 °C y en ausencia de CTA.

Tabla 2.4. Condiciones y recetas de reacción para los experimentos de polimerización de AA con iniciador disociativo y 2-mercaptoetanol.

Recetas					
Reacciones	RG3	RG4	RG5	RG7	RG8
T_r (°C)	60	60	70	60	70
AA (g)	130.00	130.00	130.00	130.00	130.00
KPS (g)	4.00	4.00	4.00	8.00	8.00
ME (g)	0.75	1.50	0.75	1.50	1.50
Agua (g)	519.25	518.5	519.25	514.50	514.50
Masa total	654.00	654.00	654.00	654.00	654.00
Características del producto final					
x_f (%)	100.00	67.43	94.89	100.00	100.00
M_n (g.mol⁻¹)	70000	38000	54000	52000	35000
M_w (g.mol⁻¹)	140000	74000	100000	91000	64000
D_n	2.0	1.9	1.9	1.8	1.8

Al comparar los resultados de los experimentos realizados utilizando ME o MA como CTA con las reacciones equivalentes sin adición de CTA (R2 con RG3 y RG9) se observa que existe un efecto moderado de disminución de las masas molares y de las polidispersidades. Sin embargo, al incrementar la concentración de ME o MA se produce el retardo (o la inhibición) de la reacción de polimerización evidenciada en los menores valores finales de x_f (RG4, RG10, RG15). En las Figs. 2.10 (para el ME) y 2.11 (para el MA) se presentan las evoluciones de la conversiones fraccionales y de M_n . Se observa que el retardo de la polimerización aumenta con el incremento de temperatura (comparar RG3 con RG5) y se ve atenuado si se incrementa la concentración del KPS para una dada temperatura (RG4 y RG7), pero este aumento de la conversión (a costa de aumentar la concentración de KPS) conlleva a un incremento del M_n y M_w en RG7 con respecto a RG4. Sin embargo este resultado que pareciera contradictorio con respecto a lo obtenido en las reacciones realizadas sin CTA, no lo es si comparamos las MMs finales de RG7 con R3. Por lo tanto, las menores MMs obtenidas en RG4 están relacionadas a la baja conversión final alcanzada en el tiempo de reacción elegido.

En cuanto al comportamiento del ME y MA como CTAs para el control de la MMD, si se compara las reacciones realizadas en igualdad de condiciones de temperatura y concentraciones molares, se observa que el MA parece ser levemente mejor CTA que el ME en las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo, debido a que controla mejor la evolución de las masas molares (M_n resulta más uniforme a lo largo de la reacción y su valor final es menor) y produce un retardo relativamente menor (comparar RG10 con RG4). Nótese que el efecto del ME sobre la reducción de las M_n es más marcado al comienzo de las reacciones, pero luego las M_n crecen más rápidamente que en las reacciones similares en donde se utiliza el MA.

Esto estaría indicando una mayor reactividad del ME al inicio de la polimerización, pero luego esta disminuye al ir aumentando la concentración de sólidos dentro del reactor. En cambio, al MA el cambio de la composición en el reactor no parece afectarle significativamente su reactividad.

Tabla 2.5. Condiciones y recetas de reacción para los experimentos de polimerización de AA con iniciador disociativo y ácido mercaptoacético.

Recetas						
Reacciones	RG9	RG10	RG11	RG12	RG13	RG15
T_r (°C)	60	60	70	60	60	70
AA (g)	130.00	130.00	130.00	130.00	130.00	130.00
KPS (g)	4.00	4.00	4.00	8.00	4.00	8.00
MA (g)	0.885	1.77	0.885	0.885	1.328	2.655
Agua (g)	519.12	518.23	519.12	515.12	518.67	513.35
Masa total	654.00	654.00	654.00	654.00	654.00	654.00
Característica del producto final						
x_f (%)	100.00	80.67	100.00	100.00	95.11	68.91
M_n (g.mol⁻¹)	55000	35000	52000	57000	39000	18000
M_w (g.mol⁻¹)	120000	68000	120000	130000	75000	31000
D_n	2.2	1.9	2.3	2.3	1.9	1.7

En la Fig. 2.12 se muestran las MDD de los PAA obtenidos en los experimentos en los que se utilizó ME (a) o MA (b) y que alcanzaron conversiones finales superiores al 80 %, a 60 ó 70 °C. En ambas series de experimentos se logró disminuir las M_n hasta aproximadamente 35000 g.mol⁻¹ y con polidispersidades menores a 2 (en RG8 realizada a 70 °C y en RG10 a 60 °C). Comparando RG9 y RG12 (que se realizan bajo las mismas condiciones, excepto que a RG12 se le adiciona el doble de KPS) es notorio que las MMs finales son prácticamente iguales a pesar de la alta concentración de KPS en RG12; esto posiblemente se deba a que la DMM está controlada por transferencia al MA.

Finalmente, en el experimento RG15 se alcanzó una $M_n < 19000$ g.mol⁻¹ y una polidispersidad de 1.7, pero a una conversión final $x_f < 70\%$. En la Figs. 2.13 y 2.14 se comparan las reacciones realizadas bajo las mismas condiciones, con recetas equimolares y que alcanzaron una x_f del 100%; pero sin uso de CTA (R2), con ME (RG3) y con MA (RG9). Del análisis de las figuras se infiere claramente que el MA controla mejor la evolución de las masas molares que el ME como ya se había observado anteriormente, manteniendo una alta conversión a lo largo de toda la reacción. La disminución obtenida de M_n en RG9 con respecto a R2 fue del 50% aproximadamente.

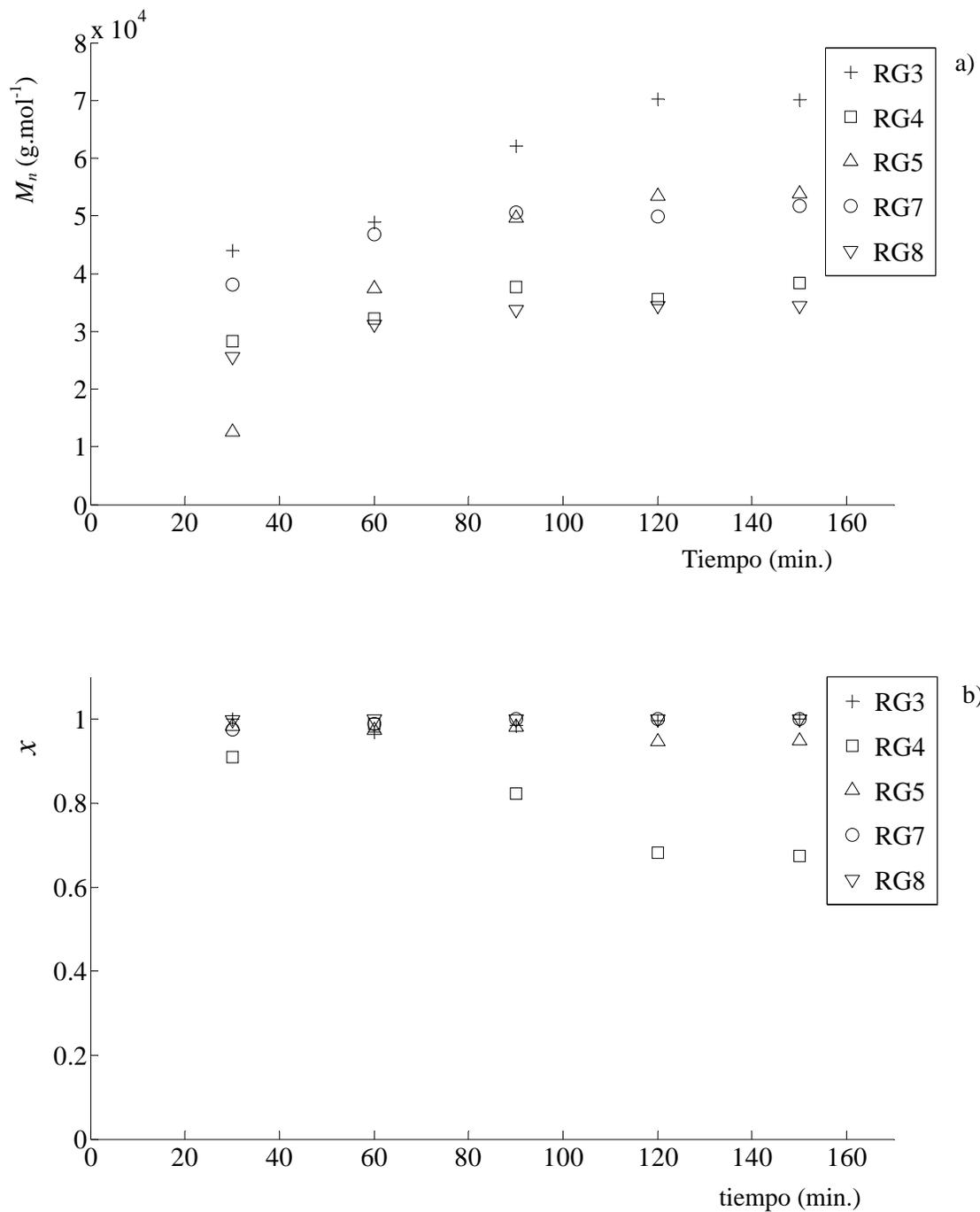


Figura 2.10. Polimerizaciones “semibatch” de AA realizadas con iniciador disociativo y ME a 60 °C (RG3, RG4, RG7) y a 70 °C (RG5 y RG8). Evoluciones de: a) M_n y b) x .

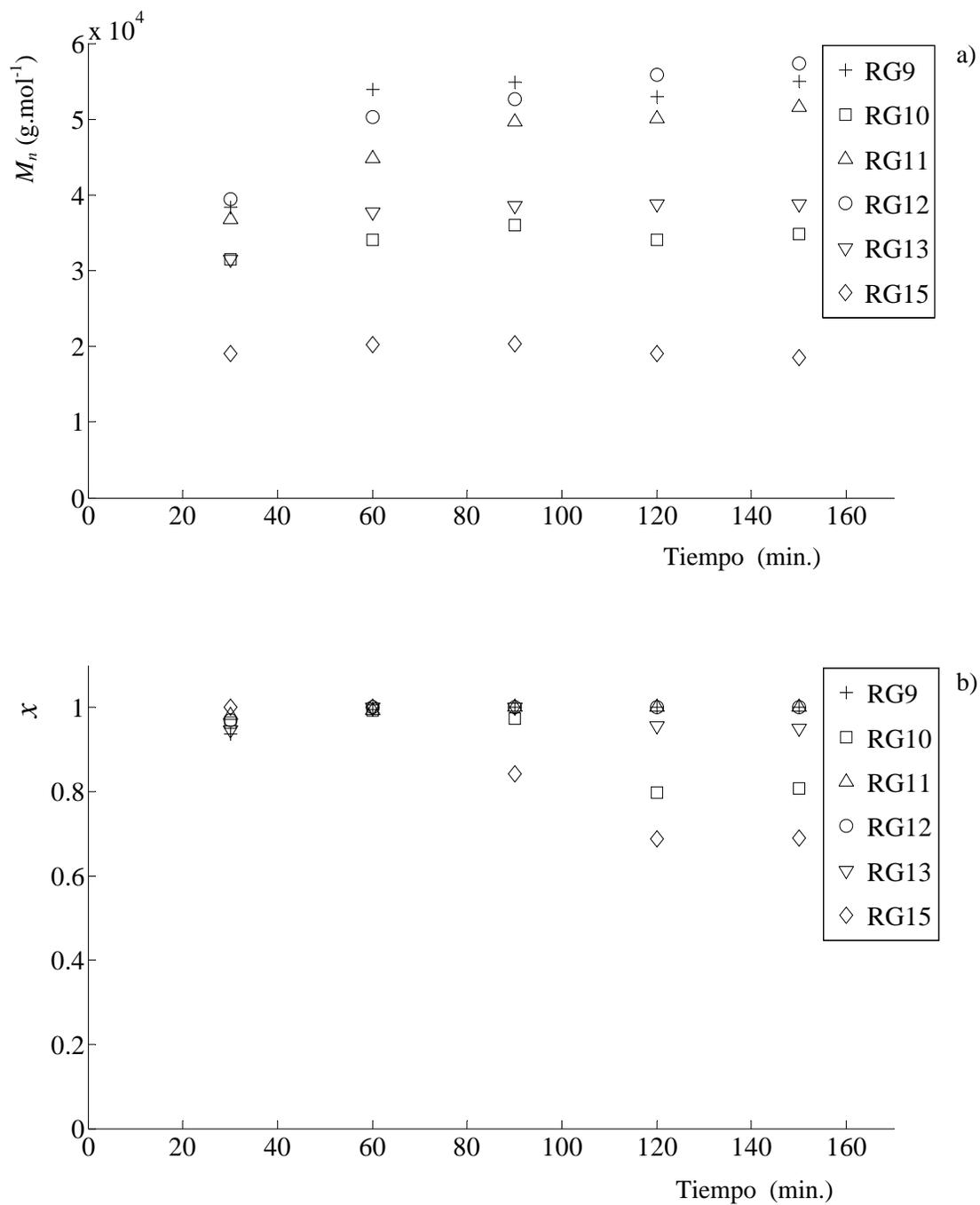


Figura 2.11. Polimerizaciones “semibatch” de AA realizadas con iniciador disociativo y MA a 60 °C (RG9, RG10, RG12, RG13) y a 70 °C (RG11 y RG15). Evoluciones de: a) M_n y b) x .

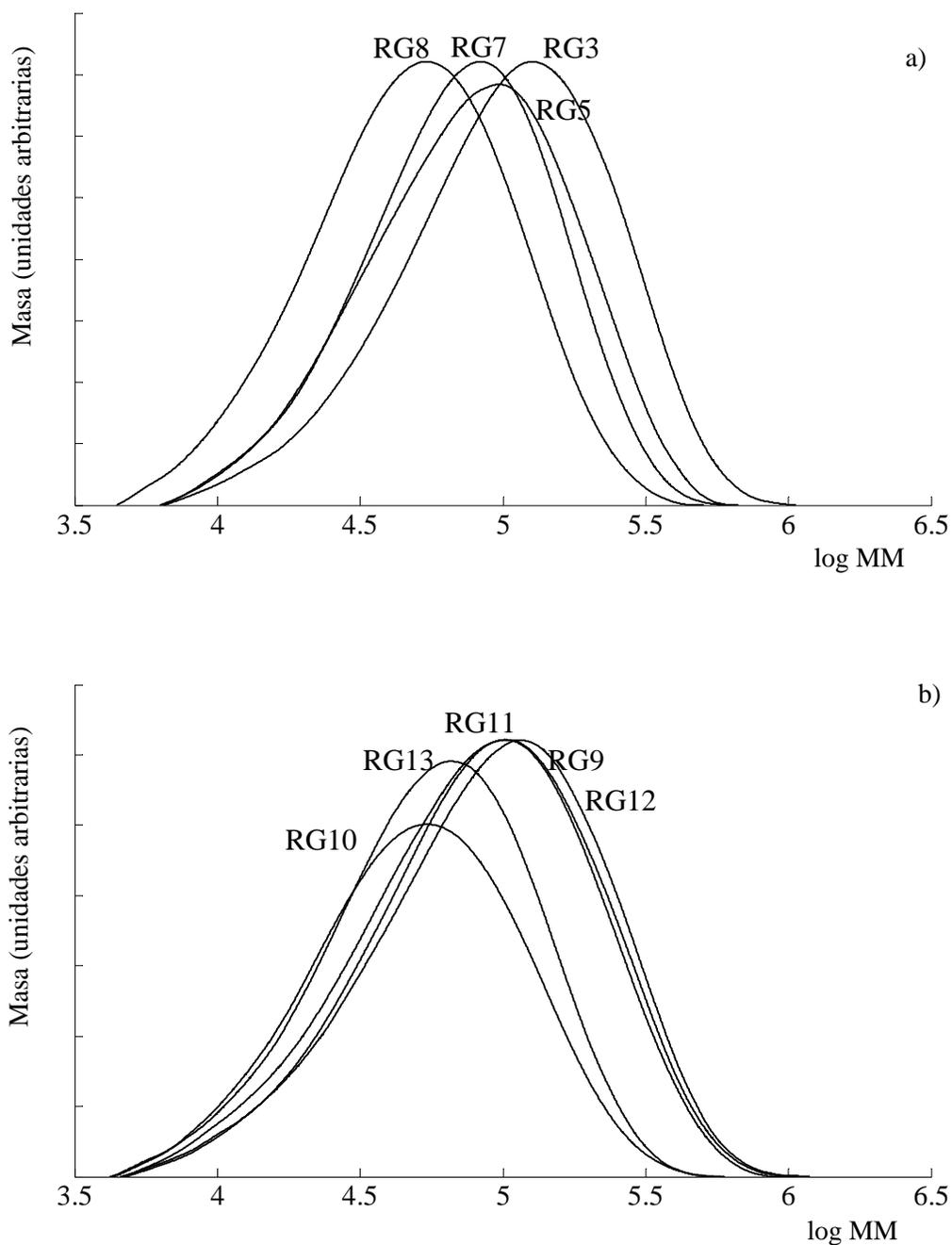


Figura 2.12. Distribuciones (en masa) de las masas molares de los PAA finales obtenidos en los experimentos con CTA a distintas concentraciones (que lograron alcanzar $x_f > 80\%$): a) utilizando ME y b) utilizando MA.

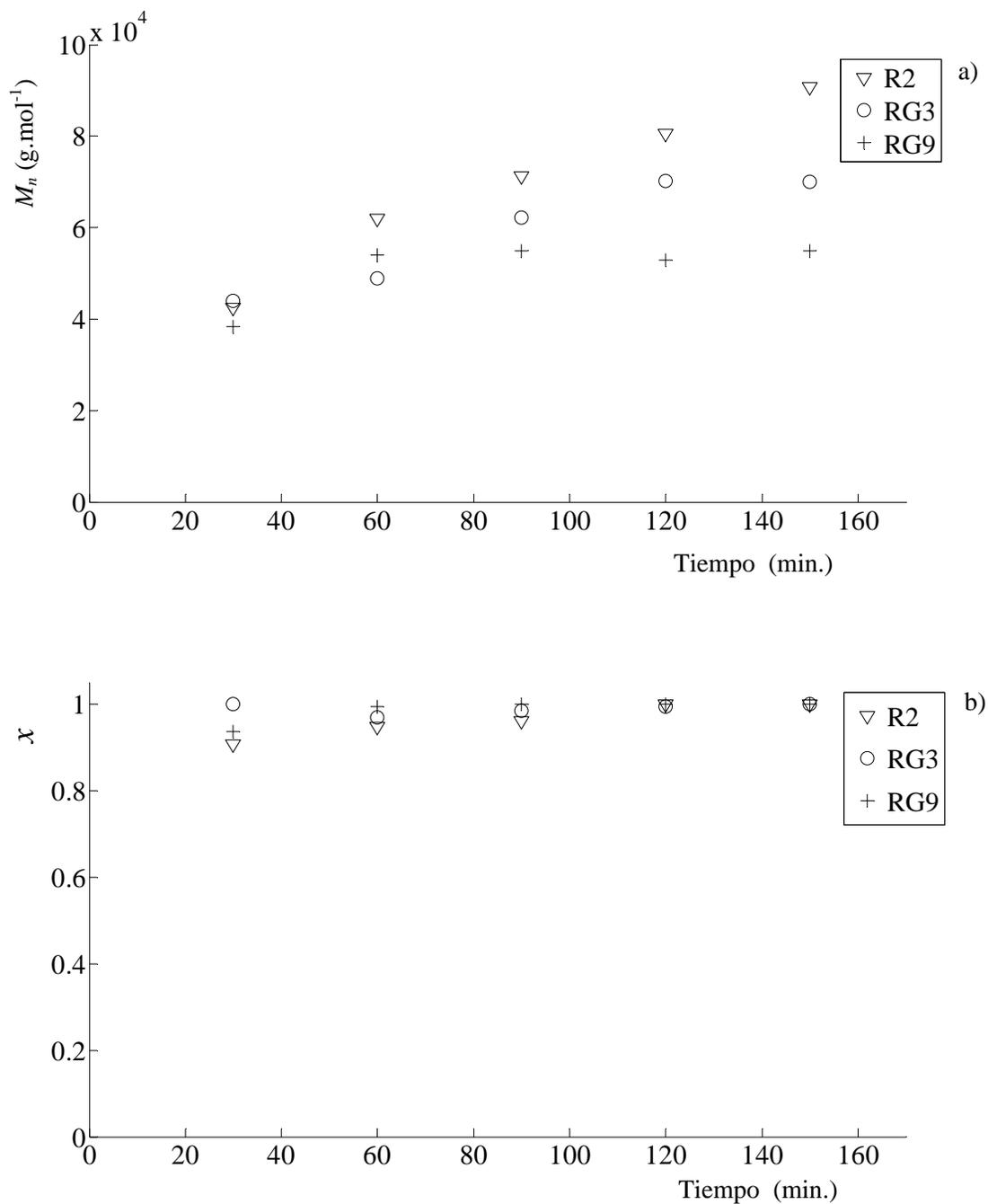


Figura 2.13. Comparación de la evolución de: a) M_n y b) x para tres reacciones realizadas a 60 °C, bajo las mismas condiciones de reacción y recetas similares: con iniciador disociativo solamente (R2), con ME (RG3) y con MA (RG9).

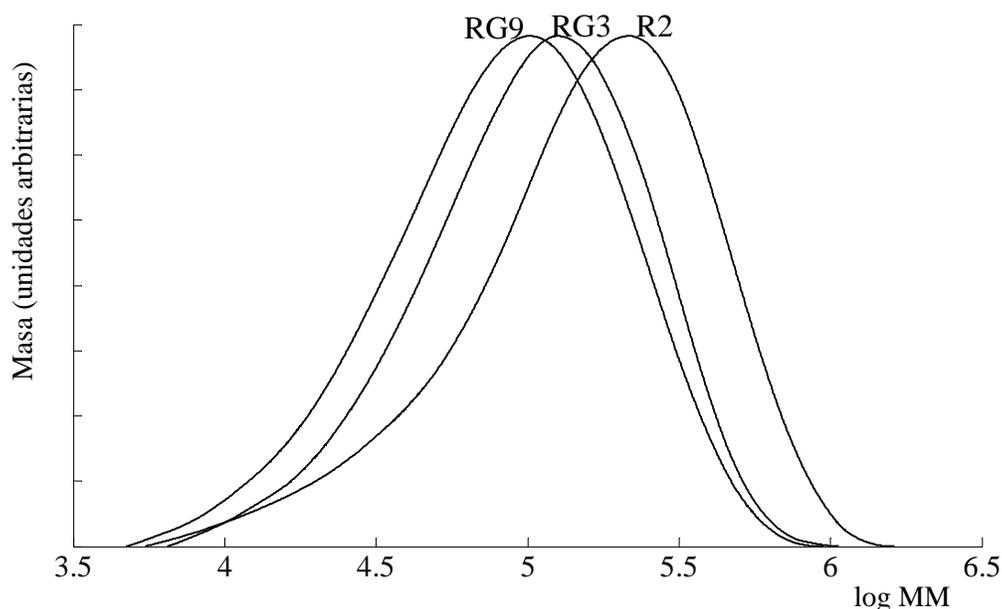


Figura 2.14. Distribuciones (en masa) de masas molares de los PAA en tres reacciones realizadas a 60 °C, bajo las mismas condiciones de reacción y recetas similares: con iniciador disociativo solamente (R2), con ME (RG3) y con MA (RG9).

2.2.3 Conclusiones

Se estudió la polimerización “semibatch” del AA en condiciones isotérmicas en ausencia y en presencia de CTA con el objetivo de producir PAA de MMD controladas, y lograr reducir M_n y D_n respecto de las obtenidas en operaciones “batch” convencionales, trabajando bajo condiciones seguras y evitando los elevados y peligrosos calores de reacción típicos de la polimerización “batch” del AA. Los principales resultados muestran que:

- Utilizando la estrategia de polimerización “semibatch”, con persulfato de potasio como iniciador y en ausencia de CTA, se logró obtener PAA de relativa baja masa molar ($M_n < 65000 \text{ g.mol}^{-1}$ a 60 °C y $M_n < 49000 \text{ g.mol}^{-1}$ a 70 °C) y MMD relativamente estrecha ($D_n \approx 2$).
- En los experimentos con CTA, donde se dosificó ME o MA a caudal constante, fue posible reducir las masas molares y la polidispersidad del PAA respecto del

obtenido en ausencia de CTA. Sin embargo, el aumento de la concentración de CTA dio lugar a conversiones finales $x_f < 100\%$.

- c. El efecto de retardo causado por el CTA fue superior en los experimentos en que se utilizó ME, que en los experimentos equivalentes realizados con MA. Además, al analizar la evolución de las MM durante las polimerizaciones se observó que el MA controla mejor el incremento de las mismas. Una posible explicación de este último resultado es que el MA por ser una especie más polar y altamente soluble (debido al grupo carboxilo en su estructura molecular), facilita que los grupos $-SH$ tengan mayor probabilidad de acercarse a las cadenas de PAA en crecimiento durante la polimerización.
- d. Con la estrategia de dosificación simultánea del AA y del CTA se logró obtener PAA con $M_n \approx 39000 \text{ g.mol}^{-1}$ a 60°C y $M_n \approx 35000 \text{ g.mol}^{-1}$ a 70°C , a conversiones superiores al 95%.

CAPÍTULO 3

MEDICIÓN DE MASAS MOLARES DEL POLI(ÁCIDO ACRÍLICO)

3.1 Introducción

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

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

Algunos experimentos muestran que el pH y la fuerza iónica del medio afectan la distribución de las moléculas del polielectrolito a lo largo de la columna en mayor grado que sus masas molares. Este efecto puede ser comprobado reinyectando las fracciones estrechas de una muestra polidispersa obtenidas después de un primer fraccionamiento. Estas fracciones eluyen a un volumen de retención igual al menor de los volúmenes de retención de la muestra no fraccionada, es decir, se produce el desplazamiento de los cromatogramas a volúmenes menores (Belenkii y Vilenchik, 1983).

Existen dos métodos para reducir la interacción de las moléculas de polielectrolitos: i) la adición de un electrolito neutro (usualmente sales) a la solución para proteger los grupos iónicos; y/o ii) la supresión de la disolución de estos grupos cambiando el pH de la solución carrier. El uso de estos eluyentes debe ejercer un doble efecto sobre el volumen de elución del polielectrolito. Por una parte, afectar a su carga efectiva y su conformación,

disminuyendo la expansión intramolecular del polión (efectos iónicos). Por otro lado, disminuir la densidad de carga de la superficie del gel y por lo tanto, también sus interacciones con el polielectrolito (efectos de adsorción) (García *et al.*, 2002). Para polímeros solubles en agua con carácter hidrofóbico, a veces se requiere la adición al carrier de un solvente orgánico débil (metanol) que inhiba las interacciones hidrofóbicas. En la Fig. 3.1 se muestra un esquema con los criterios básicos para la selección del carrier adecuado (Kazakevich y LoBrutto, 2007).

Si se logra ajustar la composición de una solución carrier para prevenir: a) el “hinchamiento” de las moléculas de polielectrolito; y b) las interacciones interfaciales entre la atmósfera iónica del polielectrolito y el campo eléctrico asociado a la superficie del gel utilizado, entonces la calibración obtenida en estas condiciones presentará una dependencia típica de SEC. Por lo tanto, cada problema específico requiere una selección adecuada de la columna y una búsqueda rigurosa del eluyente a emplear (Dubin, 1988).

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

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

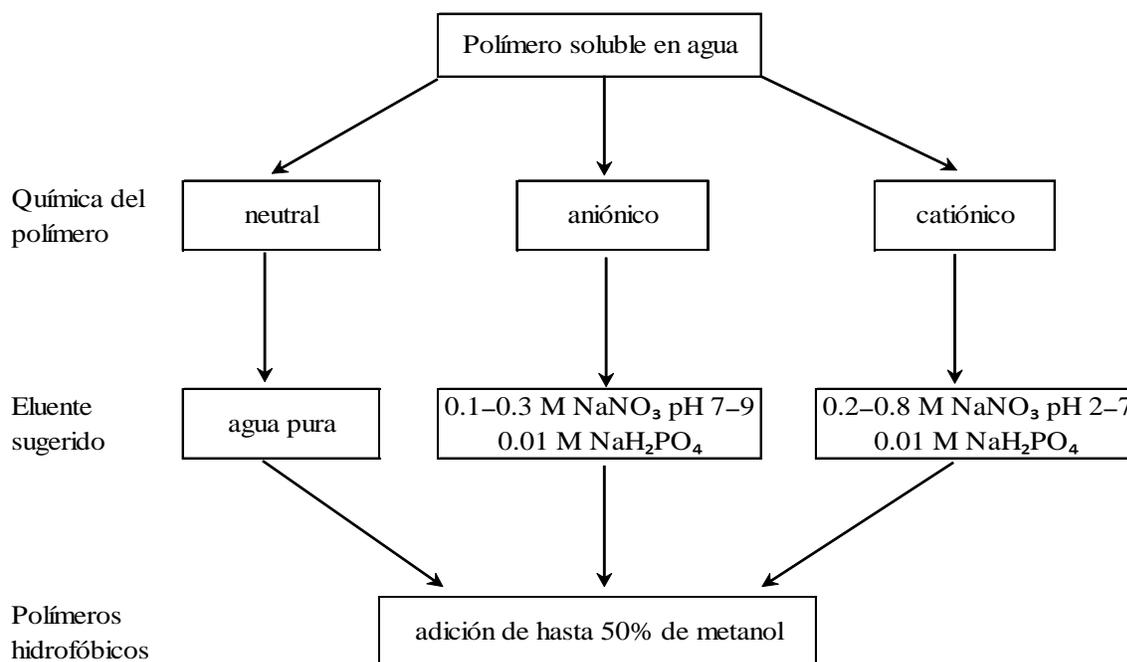


Figura 3.1. Criterios básicos de selección de la fase móvil para la separación de polímeros solubles en agua utilizando la técnica SEC.

Song *et al.* (2002) modelaron cuantitativamente los efectos causados por la alta concentración de algunos polímeros polidispersos (poliestireno, polimetilmetacrilato, polidodecilmacrilato, politridecilmacrilato) caracterizados por SEC orgánica. Este modelo permitió vincular la concentración con el volumen hidrodinámico efectivo del pico (\hat{V}_{hcp}), el volumen de retención a dilución infinita ($V_{e(c \approx 0)}$), el volumen de retención a una dada concentración c ($V_{e(c > 0)}$), la polidispersidad, distribución de los volúmenes hidrodinámicos y la masa molar real a una dada concentración. Las ecuaciones principales en que se fundamenta el modelo son (Song *et al.*, 2002):

$$\ln \hat{V}_{hcp} = a - bV_{e(c > 0)} \tag{3-1}$$

donde a y b son los parámetros ajustados por regresión lineal para estándares mono o polidispersos.

$$V_{e(c>0)} = V_{e(c\approx 0)} + \frac{K_H[\eta]}{b} + \frac{K'[\eta]^2 c^2}{b} \quad (3-2)$$

para polímeros monodispersos, y:

$$V_{e(c>0)} = V_{e(c\approx 0)} + \frac{K_H[\eta]c}{b} Q_{1n} + \frac{K'[\eta]^2 c^2}{b} Q_{1n}^2 \quad (3-3)$$

para polímeros polidispersos, donde K' es una constante de ajuste característica del sistema polímero-solvente, Q_{1n} es un factor de corrección del índice de polidispersidad y que también es característico del sistema.

La viscosidad reducida (η_{red}) de un polielectrolito en agua desionizada puede determinarse por viscometría. En estas condiciones, la η_{red} aumenta abruptamente al disminuir la concentración del polielectrolito. Este efecto se hace más débil (pero no desaparece) con la adición de sales. Por encima de una concentración dada de sales, los polielectrolitos se comportan de manera similar a los no-polielectrolitos. El incremento en viscosidad se observa sólo a bajas concentraciones de polielectrolito; a altas concentraciones el comportamiento es muy parecido al observado para soluciones de no-polielectrolitos. Este comportamiento de los polielectrolitos se ha explicado tradicionalmente en términos de su largo de cadena. Al disminuir la concentración del polielectrolito, aumenta el grado de ionización. Los contraiones de las polisales forman una atmósfera iónica alrededor de la macromolécula. En soluciones diluidas, la atmósfera iónica es más grande que el diámetro del ovillo molecular (“random coil”) y los grupos cargados se repelen unos a otros, incrementando la rigidez de la cadena y expandiendo el ovillo del polímero con un consecuente aumento en la viscosidad. La adición de sales de baja masa molecular apantalla las cargas suprimiendo los efectos electrostáticos inter e intramoleculares que influirían en la configuración espacial de la cadena (Williams, 2007).

En síntesis, al realizar la caracterización del M_v por viscometría de un polielectrolito en una solución acuosa apropiada, debe trabajarse a concentraciones tales que las moléculas no estén expandidas de forma apreciable y el comportamiento de la viscosidad resulte aproximadamente normal, es decir, observando un incremento lineal de la viscosidad

reducida al aumentar la concentración del polímero, como lo predice la expresión de Huggins (Fernández, 2003).

El reto principal en la caracterización del PAA por SEC/DR acuosa implica establecer (debido a su comportamiento como polielectrolito) las condiciones operacionales para lograr un mecanismo de exclusión pura de las macromoléculas en las columnas de fraccionamiento. Sin embargo, existen dificultades colaterales que pueden afectar la determinación de las masas molares absolutas, como son la dificultad de conseguir estándares de PAA con MMs específicas y de estructura lineal.

3.2 Calibración de la técnica SEC/DR acuoso con patrones de pululanos

Para la calibración de la técnica SEC/DR se utilizaron patrones de pululanos según la receta y condiciones previamente utilizadas en trabajos del Grupo de Polímeros del INTEC (Yossen, 2006). Los pululanos son homopolímeros neutros lineales de maltotriosa unidas por enlaces α -(1 \rightarrow 6), de muy baja polidispersidad.

Se utilizaron los pululanos en la calibración en vez de estándares de PAA, debido a sus elevados costos y relativamente alta polidispersidad. Por lo tanto, las caracterizaciones realizadas son en base a los estándares de pululanos.

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

- *Cromatógrafo*: Waters, modelo 1525.
- *Columnas*: Juego de 5 columnas Ultrahydrogel (Waters, 7.8 mm \times 300 mm). Tamaños de poro: 120, 250, 500, 1000, 2000 Å. Límites de fraccionamiento: 5×10^3 , 8×10^4 , 4×10^5 , 1×10^6 , y 7×10^6 g.mol⁻¹.
- *Detector*: Refractómetro Diferencial, Waters 2414, Modelo 410.
- *Fase móvil*: solución acuosa de NaH₂PO₄/NaHPO₄ 50 mM, ajustada a pH=7 + NaNO₃ 50 mM. NaN₃ a 200 ppm para inhibir el crecimiento microbiano.
- *Condiciones de Trabajo*:
 - i) Caudal: 0.8 mL/min
 - ii) Temperatura de detección: 30 °C
 - iii) Volumen de inyección: 200 μ L

Se prepararon dos mezclas de patrones ($M1 = P1 + P3 + P5 + P7$; y $M2 = P2 + P4 + P6 + P8$). Los patrones se pesaron y disolvieron en la fase móvil (FM) ajustada a un pH de 7.0. La concentración de cada uno de los pululanos fue de aproximadamente $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Las soluciones se filtraron con un filtro de $0.20 \text{ }\mu\text{m}$ (GHP ACRODISC GF) previo a su inyección. El volumen inyectado de cada mezcla de patrones fue de $200 \text{ }\mu\text{L}$ y por duplicado. La formulación de la FM utilizada en la preparación y caracterización de los pululanos fue la misma a la empleada para la posterior preparación y caracterización de las muestras de PAA.

Las características moleculares de los patrones de pululanos (Shodex Standard P-82, Showa Denko), como los volúmenes de elución típicos de los picos (V_p) se presentan en la Tabla 3.1. Un juego por duplicado de los cromatogramas DR (corregidos por línea de base) de las mezclas M1 y M2 usadas para calibración se muestra en la Figura 3.2. La repetibilidad de los cromatogramas en general resulta muy buena.

Como se observa en la Figura 3.3, los puntos experimentales se ubican bastante cerca de la recta obtenida por regresión. Además, el coeficiente de correlación múltiple $R^2 = 99.62\%$ indica que la regresión lineal empleada explica razonablemente la variabilidad de $\log M_p$ con respecto a V_p .

3.3 Caracterización de las masas molares de los poli(ácidos acrílicos) por SEC/DR

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

En una primera etapa, se utilizaron tres muestras de PAA de diferentes masas molares: una relativamente alta (A66), una intermedia (RG2) y otra baja (A5A). Estas muestras se analizaron por duplicado y a distintas concentraciones, con el objetivo de determinar el mejor rango de concentración de trabajo, en el cual se obtenga una buena señal para poder procesar el cromatograma y, a la vez, se minimicen los efectos de corrimiento y ensanchamiento de los mismos.

Tabla 3.1. Valores típicos de SEC/DR de patrones de Pululanos.

Patrón	M_p (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	M_w/M_n (-)	V_p^* (mL)
P1	5650	5900	1.09	43.582
				43.606
P2	11200	11800	1.10	41.997
				42.010
P3	22000	22800	1.07	40.116
				40.130
P4	45900	47300	1.06	37.601
				37.584
P5	105800	112000	1.12	34.845
				34.884
P6	173500	212000	1.13	32.760
				32.583
P7	380000	404000	1.13	30.714
				30.726
P8	710500	788000	1.23	28.960
				29.104

* Las inyecciones de cada patrón son por duplicado.

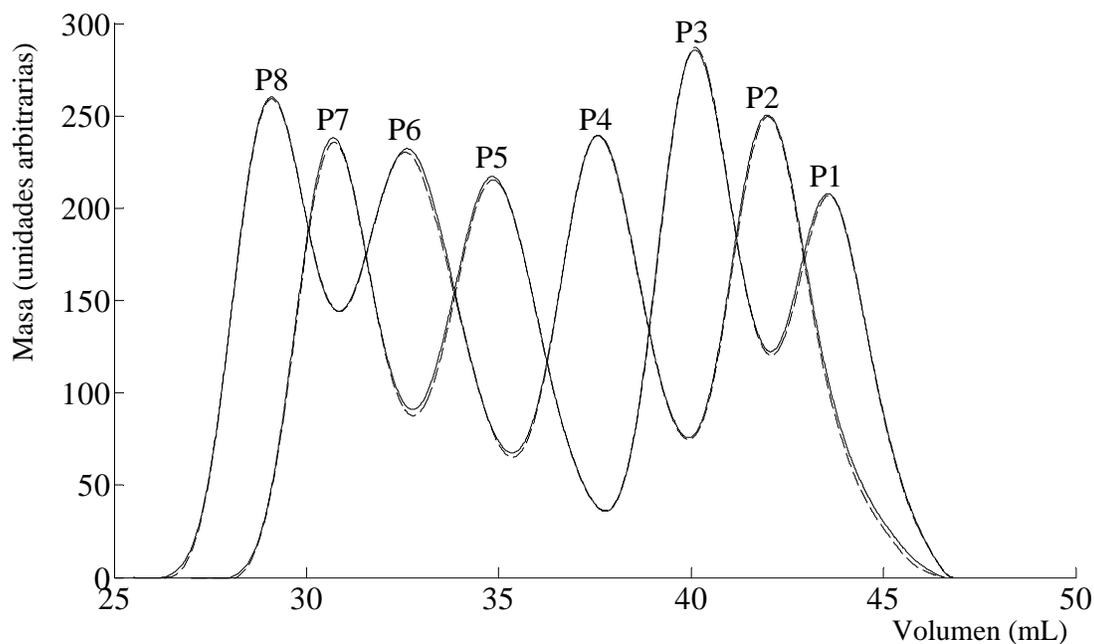


Figura 3.2. Cromatogramas DR (por duplicado) de ocho estándares de Pululanos en la fase móvil utilizada.

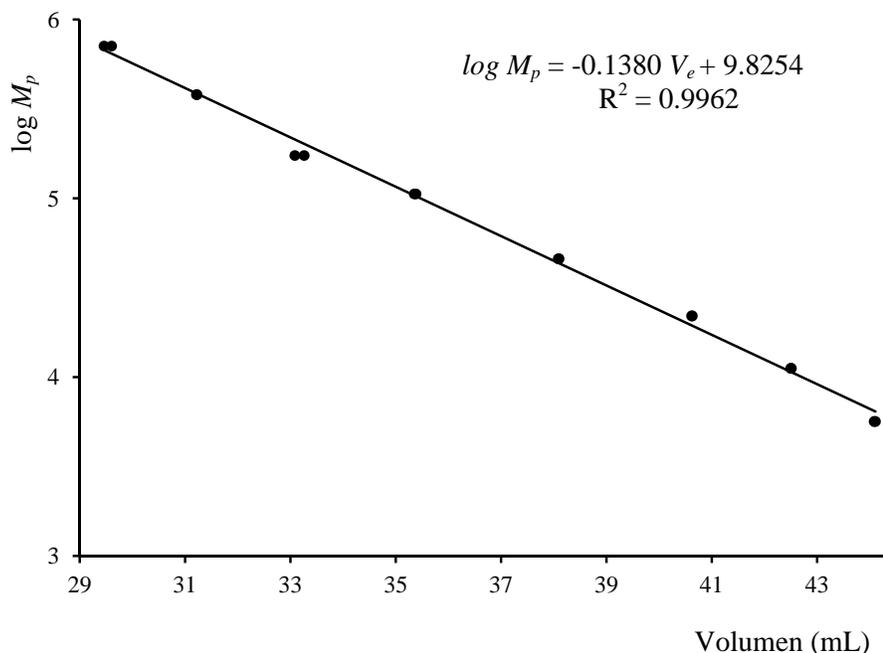


Figura 3.3. Curva de calibración directa de estándares de Pululanos.

Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 3.2 y en la Fig. 3.4. Como se puede constatar, la ubicación del pico y el ancho de los cromatogramas de la muestra A66 se ven muy afectados por la concentración a la cual se inyecta la muestra. En contraste, para la muestra A5A el corrimiento de los picos hacia volúmenes de retención mayores es notablemente menor y el ensanchamiento del cromatograma es casi imperceptible. Como era de esperarse, en la muestra RG2 los efectos son intermedios.

Para los tres casos, la relación señal/ruido se deteriora a bajas concentraciones, lo que afecta la repetitividad, la forma del cromatograma y por lo tanto el procesamiento posterior de los mismos, incidiendo en la calidad de los resultados.

Debido a la dificultad encontrada para el procesamiento de los cromatogramas, se procedió a realizar diluciones decrecientes de los tres PAA utilizados como patrones y determinar para cada caso la ubicación del V_p y el ancho de cada cromatograma, calculado en base a sus puntos de inflexión. Con estos valores, se obtuvieron funciones para corregir tanto el corrimiento del V_p como el ensanchamiento (r_{SEC}) del cromatograma. De esta forma, es posible inyectar los PAA a una concentración mayor, para lograr una señal más limpia, y luego corregir los errores producidos por trabajar a concentraciones elevadas.

Tabla 3.2. Cálculo de las masas molares de tres muestras de PAA inyectadas a distintas concentraciones.

PAA	c (g.mL ⁻¹)	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	D_n (-)
A66				
A66_1	1.89	160210	457255	2.85
A66_2	3.88	115195	344690	2.99
A66_3	7.14	89589	317185	3.54
A66_4	26.9	81863	263095	3.21
RG2				
RG2_1	0.60	71837	151650	2.11
RG2_2	1.30	63004	159240	2.53
RG2_3	3.30	55294	147790	2.67
RG2_4	5.30	52092	142744	2.74
RG2_5	8.70	49300	134900	2.74
RG2_6	10.5	48317	130380	2.70
A5A				
A5A_1	2.56	4832	21306	4.41
A5A_2	9.51	4964	19671	3.96
A5A_3	14.5	4895	19154	3.91
A5A_4	23.2	4962	19410	3.91

Los resultados obtenidos para el PAA de alta masa molar se muestran en la Tabla 3.3 y en la Figura 3.5. Como se puede observar, la muestra PAA A66 exhibe una dependencia de V_p y del ancho del cromatograma con la concentración de la muestra inyectada, a partir de 2 mg.mL⁻¹. En el caso de la muestra RG2 (Tabla 3.4 y Figura 3.6), es notable la relación del V_p con respecto a la concentración de la muestra a partir de aproximadamente 1 mg.mL⁻¹; sin embargo no existe una relación evidente con respecto al ancho de la distribución. Esta situación es similar para la muestra A5A (Tabla 3.5 y Figura 3.7) a partir de una concentración de aproximadamente 2 mg.mL⁻¹.

Las cuatro funciones de regresión determinadas en las Figs. 3.5-3.7 se introdujeron en una rutina de cálculo de las MMDs. Dicha rutina permite seleccionar el rango de masas molares más cercano a la MM media del PAA a caracterizar.

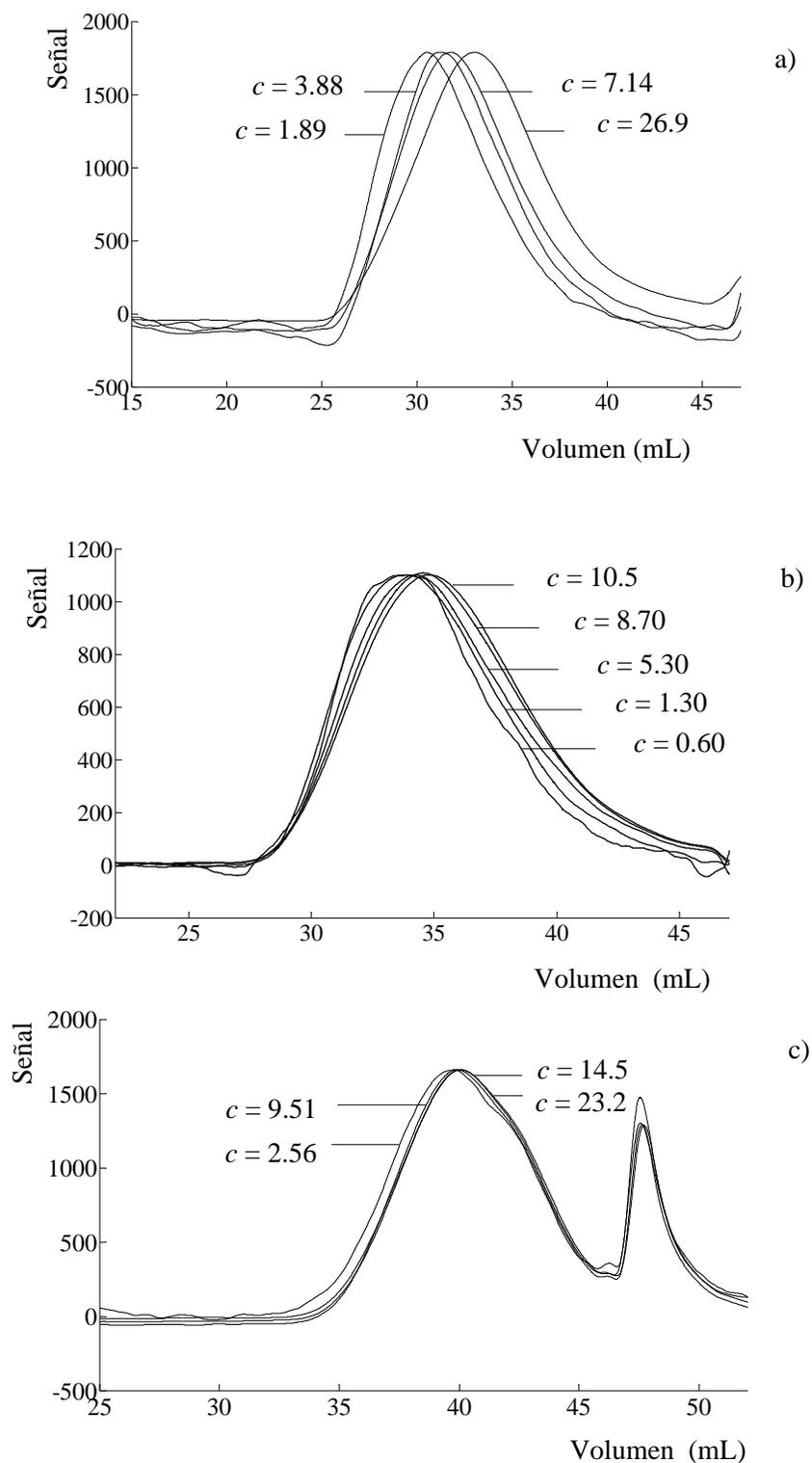


Figura 3.4. Cromatogramas correspondientes a las muestras de los tres PAA inyectados a diferentes c ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$): a) de MM alta, A66; b) de MM intermedia, RG2; y c) de MM baja, A5A.

Utilizando el procedimiento propuesto para las muestras consideradas a distintas concentraciones, se obtuvo las masas molares medias e índices de polidispersidad mostrados en la Tabla 3.6. Como se observa, las desviaciones de las MMs debidas al cambio de la concentración en las muestras disminuyeron significativamente respecto de las mostradas en la Tabla 3.2.

Evaluable la calidad de los cromatogramas obtenidos a las concentraciones consideradas, se estableció como apropiado trabajar en un rango de concentraciones entre 3 y 8 mg.mL⁻¹ para caracterizar las muestras de PAA incógnita, porque se encuentran en la zona intermedia de las funciones de corrección generadas. Además, de esta forma se evita el riesgo del “efecto de sobrecarga” en las columnas.

Tabla 3.3. Variación de V_p y de r_{SEC} con respecto a la concentración inyectada de PAA de alta MM (A66).

Concentración (mg.mL ⁻¹)	$\log c$ (-)	V_p (mL)	r_{SEC} (mL)
1.89	0.276	30.453	2.573
1.89	0.276	30.533	2.649
3.88	0.589	31.520	2.890
3.88	0.589	31.360	2.725
7.14	0.854	31.960	2.862
7.14	0.854	31.800	2.835
26.90	1.430	33.160	2.958
26.90	1.430	33.067	2.848

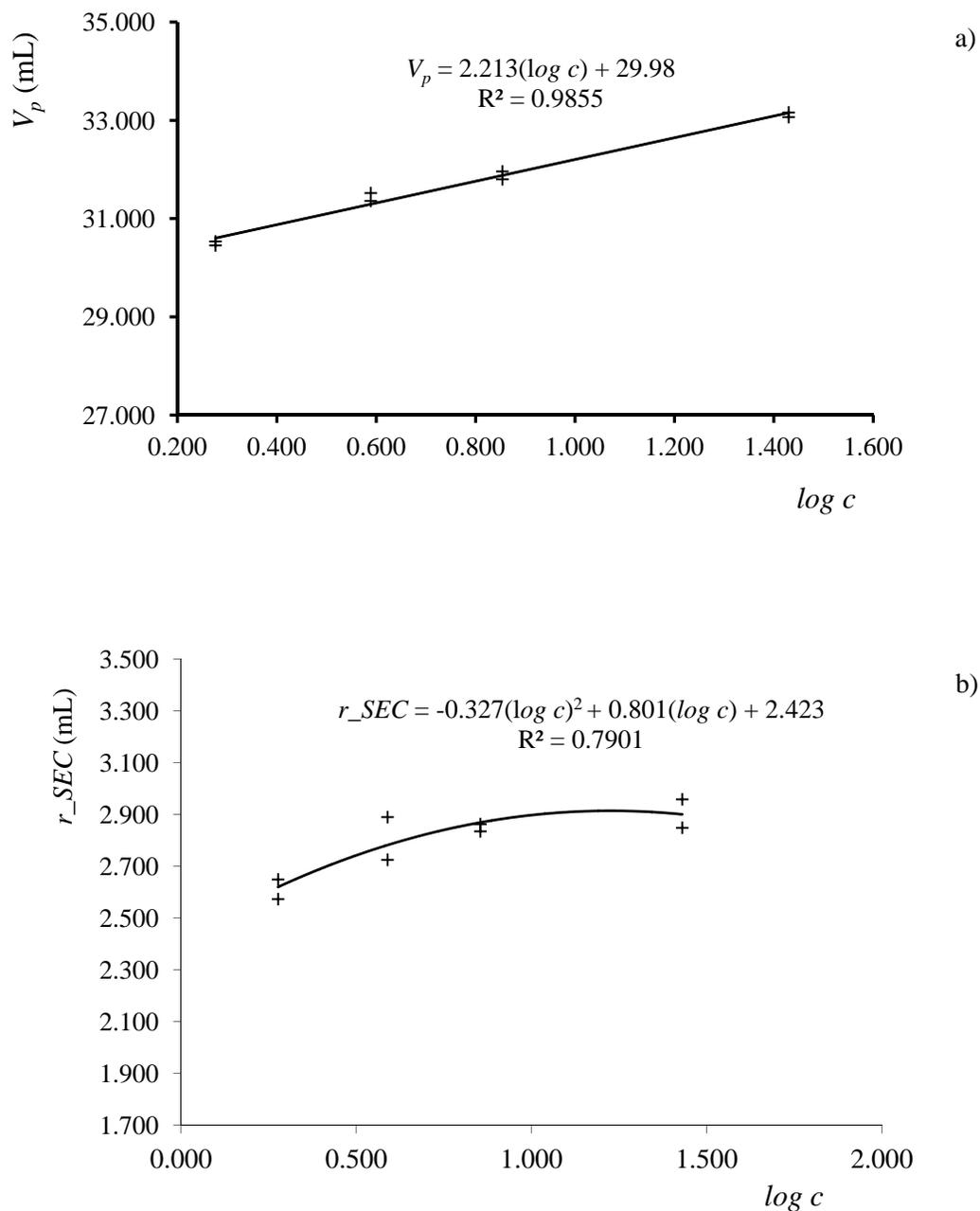


Figura 3.5. Muestra A66. Funciones de regresión obtenidas para corregir: a) el V_p ; b) el ensanchamiento del cromatograma.

Tabla 3.4. Variación de V_p y de r_{SEC} con respecto a la concentración inyectada de PAA de MM intermedia (RG2).

Concentración (g.mL ⁻¹)	log c (-)	V_p (mL)	r_{SEC}^* (mL)
0.60	-0.222	33.773	2.767
0.60	-0.222	33.747	2.640
1.30	0.114	33.933	3.340
1.30	0.114	33.840	3.173
3.30	0.519	33.947	2.720
5.30	0.724	34.173	2.767
5.30	0.724	34.227	2.960
8.70	0.940	34.453	3.860
8.70	0.940	34.560	3.350
10.5	1.021	34.787	3.453
10.5	1.021	34.827	3.367

* r_{SEC} no muestra una tendencia definida.

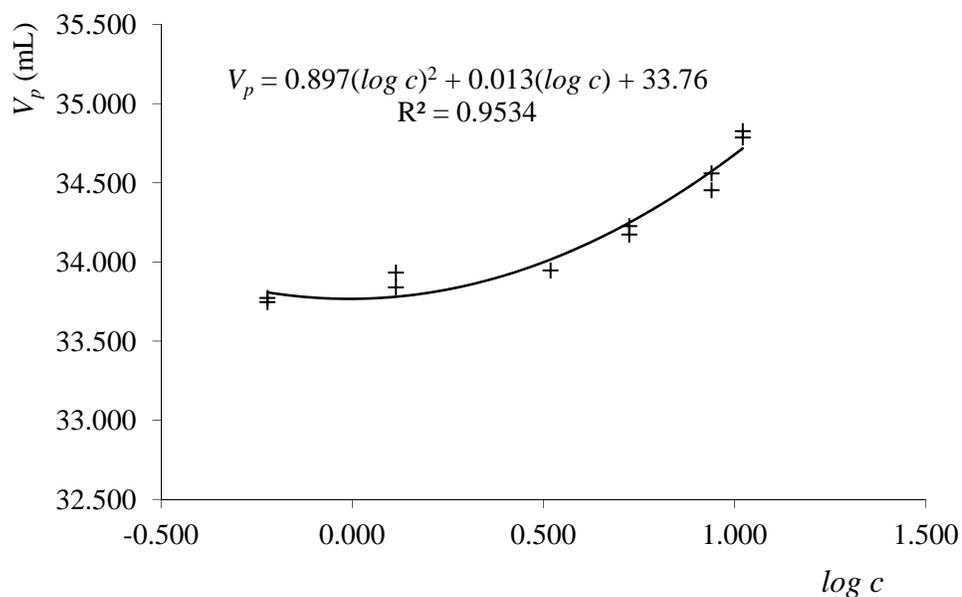


Figura 3.6. Muestra RG2. Función de regresión obtenida para corregir el V_p .

Tabla 3.5. Variación de V_p y de r_{SEC} con respecto a la concentración inyectada, en muestras de PAA de baja MM (A5A).

Concentración (g.mL ⁻¹)	$\log c$ (-)	V_p (mL)	r_{SEC}^* (mL)
2.56	0.408	39.853	3.0600
2.56	0.408	39.733	3.2067
9.51	0.978	40.040	3.1200
9.51	0.978	40.013	3.1267
14.5	1.162	40.107	3.0400
14.5	1.162	40.160	3.0900
23.2	1.365	40.200	3.0100
23.2	1.365	40.147	3.0400

* r_{SEC} no muestra una tendencia definida.

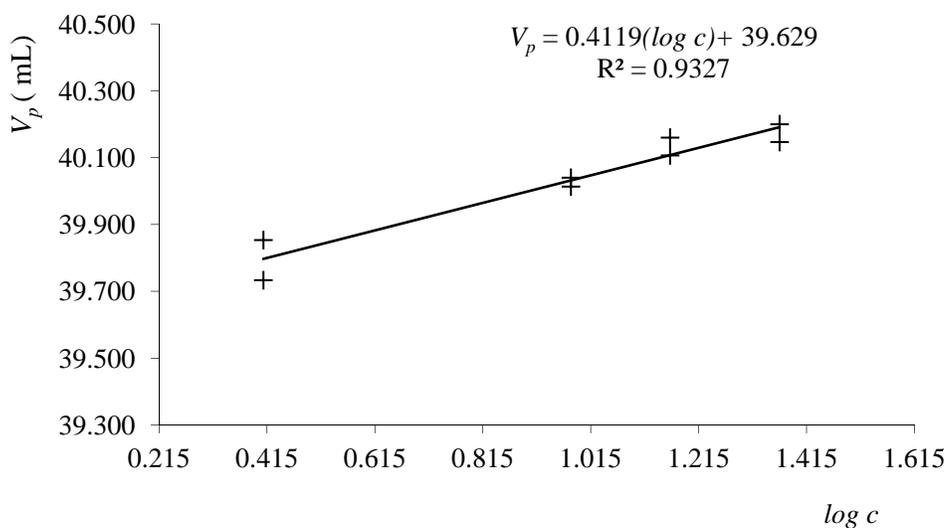


Figura 3.7. Muestra A5A. Función de regresión obtenida para corregir el V_p .

Tabla 3.6. Cálculo de las masas molares de las tres muestras de PAA a distintas concentraciones, utilizando en cada caso las correcciones propuestas.

PAA	c (g.mL ⁻¹)	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	D_n (-)
A66				
M1	1.89	174890 178990	430280 426180	2.46 2.38
M2	3.88	187290 166020	415420 412490	2.22 2.48
M3	7.14	146410 159460	434770 463390	2.97 2.91
RG2				
M1	5.30	63805 59997	159160 140900	2.49 2.34
M2	8.70	63578 63887	151590 151530	2.38 2.37
M3	10.5	66937 68126	160350 160870	2.40 2.36
A5A				
M1	2.56	4844 5195	20819 22107	4.30 4.26
M2	9.51	5373 5340	21296 21102	3.96 3.95
M3	14.5	5465 5349	21241 20867	3.89 3.90
M4	23.2	5569 5698	21724 22134	3.90 3.88

3.4 Evaluación de la incertidumbre total asociada a la caracterización de PAA por SEC

En general, para evaluar si un resultado de análisis es apto para el propósito al cual se lo destinará, es importante realizar una estimación de la incertidumbre de medición y compararla con los requerimientos correspondientes. El Vocabulario Internacional de Metrología (BIPM-VIM, 2008) define *incertidumbre* como un parámetro que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, con base en la información usada.

También define *exactitud* como proximidad de concordancia entre un valor medido de la magnitud y el valor verdadero del mensurando; y *precisión* como proximidad de

concordancia entre valores medidos obtenidos por mediciones repetidas de un mismo objeto, o de objetos similares, bajo condiciones especificadas. Por lo tanto, el resultado de cualquier medición no es un valor puntual aislado, sino que lleva implícito una incertidumbre resultante de todos los pasos seguidos y de los materiales usados a lo largo del método utilizado.

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

Las principales fuentes de incertidumbre se indican en la Figura 3.8. De las fuentes de incertidumbre presentadas, se evaluaron directamente la originada por las curvas de calibración y la producida por la aplicación de la corrección de los volúmenes de retención y del ensanchamiento de la distribución.

3.4.1 Evaluación de la incertidumbre asociada a las curvas de calibración

Se realizó un estudio de las curvas de calibración utilizadas para calcular las masas molares de los PAA sintetizados, con el objeto de estimar la incertidumbre asociada a las mediciones realizadas con las mismas.

La desviación estándar de una lectura desconocida de una curva de calibración s_{x_c} es la incertidumbre debida a las variaciones aleatorias en la medición de y , y se puede representar por medio de (Miller y Miller, 2002):

$$s_{x_c} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{s_b^2 (y_c - \bar{y})^2}{(b \cdot s_{y/x})^2}} \quad (3-4)$$

donde $s_{y/x}$ es la desviación estándar de los residuos, b es la pendiente de la calibración, n es el número de total de puntos utilizados en la calibración, m es el número de mediciones repetidas (réplicas) realizadas a cada muestra, s_b es la desviación estándar de la pendiente,

y_c es el valor de la propiedad medida y por último \bar{y} es el promedio de los estándares empleados en la curva de calibración.

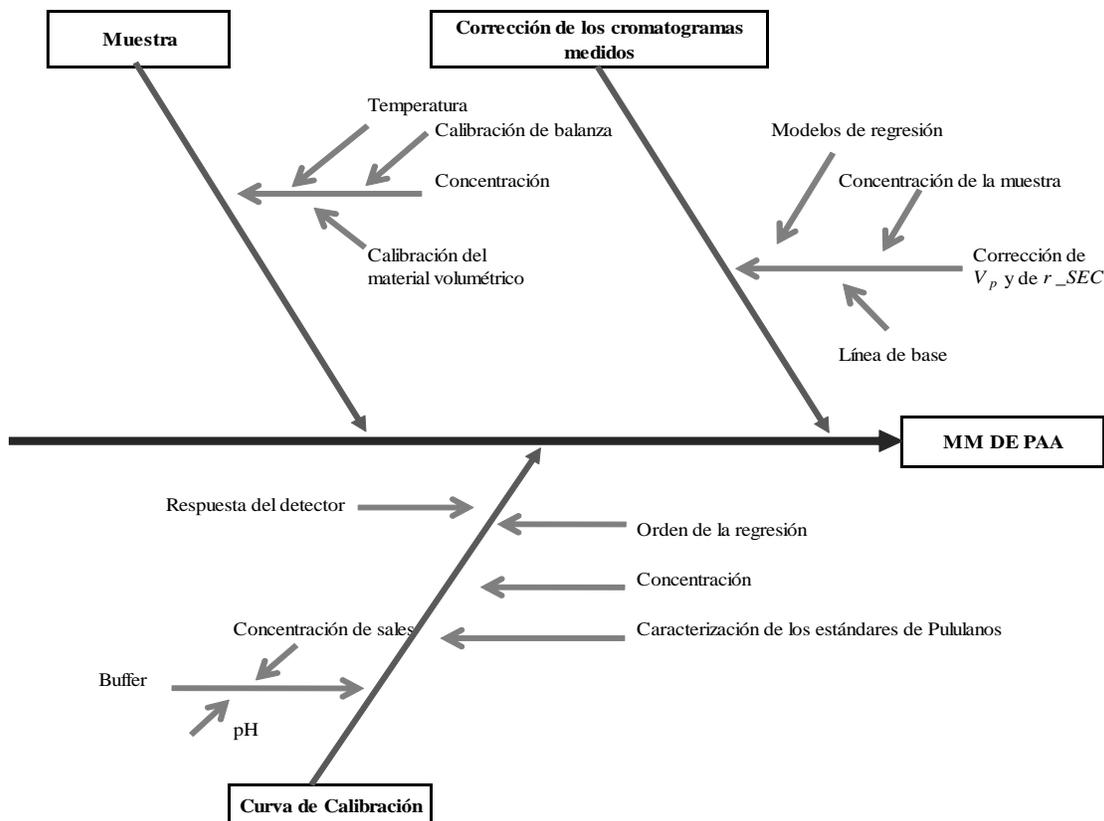


Figura 3.8. Diagrama Causa-Efecto para estimar la incertidumbre asociada a la caracterización de PAA por SEC/DR.

Para el modelo de regresión lineal utilizado en este trabajo, la Ec. (3-4) resulta:

$$s_{V_p} = \frac{s(\log M_p/V_p)}{b} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{16} + \frac{s_b^2 (\log M_{p_i} - \log \bar{M}_p)^2}{b^2 [s(\log M_p/V_p)]^2}} \quad (3-5)$$

donde s_{V_p} es la incertidumbre asociada a los V_p de cada uno de los ocho estándares de pululanos, en mL; cada estándar se valora por duplicado y se generan 16 puntos en cada calibración. Este modelo es válido si se considera que las incertidumbres propias de los M_p

de los estándares de pululanos son despreciables con respecto a la incertidumbre debida a los V_p obtenidos de las calibraciones, y estos últimos son considerados del mismo orden (Puglisi y Kornblit, 2002).

En la Tabla 3.7 se resumen los resultados obtenidos de la aplicación de estos criterios a las diez curvas de calibración utilizadas para caracterizar los PAA obtenidos. Con estos valores de s_{V_p} se calcularon la M_p inferior y la M_p superior en cada caso según:

$$M_{p_{\text{inf}}} = 10^{\left[a+b(V_p+s_{V_p}) \right]} \quad M_{p_{\text{sup}}} = 10^{\left[a+b(V_p-s_{V_p}) \right]} \quad (3-6)$$

Luego, se procedió a estimar la incertidumbre estándar en términos porcentuales de las masas molares de cada uno de los estándares de pululanos (uM_{p_i}) para cada una de las diez curvas de calibración según:

$$uM_{p_i} (\%) = \frac{M_{p_{\text{sup}}} - M_{p_{\text{inf}}}}{2M_{p_i}} \cdot 100 \quad (3-7)$$

Asumiendo que todas las series son de la misma precisión aunque sus promedios varíen, entonces la incertidumbre estándar agrupada ($u\bar{M}_{p_i}$) de las series de mediciones de cada uno de los ocho patrones se calcularon por medio de (IUPAC-Gold Book, 1997):

$$u\bar{M}_{p_i} = \sqrt{\frac{(n_1-1)uM_{p_1}^2 + (n_2-1)uM_{p_2}^2 + \dots + (n_k-1)uM_{p_k}^2}{n_1 + n_2 + \dots + n_k - k}} \quad (3-8)$$

donde los subíndices 1,2,...k se refieren a las diferentes series de mediciones.

Para aplicar la Ec. (3-8) se asume que existe una desviación estándar subyacente de la cual $u\bar{M}_{p_i}$ es una mejor estimación que las incertidumbres estándar individuales de cada serie de mediciones.

Finalmente se estimó la incertidumbre global para las curvas de calibración (u_{cal}) volviendo a agrupar las ocho $u\bar{M}_{p_i}$, resultando $\pm 9.13\%$. Este es el valor estimado de la incertidumbre de las masas molares asociadas a la curva de calibración en el intervalo de trabajo y bajo las condiciones operacionales del laboratorio. En la Tabla 3.8 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.7. Parámetros de las curvas de calibración y valores de s_{V_p} .

N°	a	b	R ²	$s(\log M_p/V_p)$	s_b	s_{V_p} (±mL)							
						P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
1	9.9347	-0.1412	0.9955	0.0478	0.0024	0.285	0.270	0.260	0.255	0.255	0.259	0.271	0.284
2	9.9192	-0.1411	0.9964	0.0446	0.0023	0.266	0.253	0.243	0.238	0.239	0.242	0.253	0.265
3	9.8496	-0.1389	0.9968	0.0420	0.0021	0.255	0.242	0.233	0.227	0.228	0.232	0.242	0.254
4	9.9130	-0.1387	0.9957	0.0484	0.0024	0.294	0.279	0.268	0.262	0.263	0.267	0.279	0.293
5	9.8951	-0.1392	0.9939	0.0581	0.0029	0.352	0.334	0.321	0.314	0.315	0.320	0.334	0.350
6	9.8254	-0.1380	0.9962	0.0458	0.0023	0.279	0.265	0.255	0.250	0.250	0.254	0.265	0.278
7	9.7881	-0.1358	0.9951	0.0519	0.0025	0.322	0.305	0.294	0.287	0.288	0.292	0.305	0.320
8	9.9730	-0.1376	0.9950	0.0526	0.0026	0.322	0.305	0.294	0.287	0.288	0.293	0.306	0.321
9	9.8998	-0.1386	0.9950	0.0526	0.0026	0.319	0.303	0.292	0.285	0.286	0.290	0.303	0.318
10	9.8836	-0.1405	0.9957	0.0488	0.0025	0.292	0.277	0.267	0.261	0.262	0.266	0.278	0.291

Tabla 3.8. Incertidumbres relativas de los M_p de los estándares de pululanos.

N°	a	b	R ²	$s(\log M_p/V_p)$	s_b	uM_{p_i} (± %)							
						P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
1	9.9347	-0.1412	0.9955	0.0478	0.0024	10.4	8.4	7.5	7.9	8.3	10.2	9.0	8.3
2	9.9192	-0.1411	0.9964	0.0446	0.0023	9.7	7.9	7.0	7.4	7.7	9.5	8.2	7.9
3	9.8496	-0.1389	0.9968	0.0420	0.0021	8.9	7.5	6.9	6.9	7.0	8.9	7.9	7.4
4	9.9130	-0.1387	0.9957	0.0484	0.0024	10.5	8.5	7.6	8.0	8.3	10.5	9.1	8.4
5	9.8951	-0.1392	0.9939	0.0581	0.0029	12.6	10.0	9.2	9.6	10.3	13.1	11.1	9.4
6	9.8254	-0.1380	0.9962	0.0458	0.0023	10.1	8.1	7.2	7.5	7.8	9.7	8.6	8.2
7	9.7881	-0.1358	0.9951	0.0519	0.0025	11.3	9.3	8.0	8.6	8.8	11.3	9.9	8.8
8	9.9730	-0.1376	0.9950	0.0526	0.0026	12.2	8.5	8.9	8.1	9.6	10.4	10.4	9.2
9	9.8998	-0.1386	0.9950	0.0526	0.0026	11.6	9.1	8.2	8.8	9.1	11.7	9.6	9.1
10	9.8836	-0.1405	0.9957	0.0488	0.0025	10.7	8.7	7.7	7.8	8.4	10.5	9.3	8.4
$u\bar{M}_{p_i}$						10.9	8.6	7.8	8.1	8.6	10.6	9.4	8.5
u_{cal}						±9.13							

3.4.2 Evaluación de la incertidumbre de la masa molar del PAA asociada a la corrección de V_p y r_{SEC} por efecto de la concentración.

Como se trató en 3.4.1, la medición de las masas molares se lleva a cabo a concentraciones inyectadas superiores a $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ y utilizando funciones de corrección tanto para los volúmenes de retención como para el ensanchamiento del cromatograma,

estimándose en esta sección la incertidumbre asociada a este proceso. Del análisis estadístico de la Tabla 3.6 se obtiene información con respecto a los valores de M_n y M_w de las tres muestras de PAA caracterizados a distintas concentraciones. Los resultados se presentan en la Tabla 3.9, en la que se muestra el promedio, la desviación estándar (s) y la desviación estándar del promedio (s_m) que se calcula por medio de:

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{m}} \quad (3-9)$$

donde m es el número de réplicas de cada análisis (se realizaron por duplicado).

A partir de s_m se calculó la incertidumbre porcentual (u) de los M_n y M_w para cada una de las muestras de PAA, utilizadas como referencias, por medio de:

$$u (\%) = \frac{s_m}{M_n} \cdot 100 \quad \text{ó} \quad u (\%) = \frac{s_m}{M_w} \cdot 100 \quad (3-10)$$

Tabla 3.9. Análisis estadístico de las masas molares de las tres muestras de PAA, utilizando las rutinas de corrección.

	A66		RG2		A5A	
	M_n	M_w	M_n	M_w	M_n	M_w
Promedio (g.mol ⁻¹)	16884	430420	64388	154070	5354	21411
s (g.mol ⁻¹)	14691	18278	2863	7715	257	519
s_m (g.mol ⁻¹)	10388	12924	2024	5455	182	367
u (%)	6.15	3.01	3.15	3.57	3.39	1.72
u_{prom} (%)	4.30		3.35		2.41	
u_{corr} (%)	±3.34					

Luego, se obtuvo el promedio geométrico de la incertidumbre de M_n y M_w (u_{prom}), los cuales finalmente se agruparon (u_{corr}) utilizando nuevamente la Ec. 3.8. El valor de la incertidumbre asociada al proceso de corrección resultó de: ± 3.34 .

Como era de esperar, según lo visto en 3.3, la u_{prom} asociada al PAA de mayor masa molar (donde se requieren mayores correcciones en V_p y r_{SEC}) es ligeramente superior a la del PAA de masa molar intermedia y la de éste a la del PAA de menor masa molar.

3.4.3 Incertidumbre total de la caracterización de los PAA

En 3.4.1 y 3.4.2 se evaluaron separadamente las principales fuentes de incertidumbre presentes en el proceso de caracterización de los PAA. Dichos componentes de incertidumbre individuales deben combinarse siguiendo la ley de propagación de la incertidumbre (BIPM-GUM, 2008), para así obtener la incertidumbre total estándar o combinada (u_c), que para el modelo de medición utilizado se define como:

$$u_c = \sqrt{u_{cal}^2 + u_{corr}^2} \quad (3-11)$$

El valor obtenido de u_c al aplicar esta ecuación es de $\pm 9.72 \%$.

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

$$U = k \cdot u_c \quad (3-12)$$

El factor de cobertura k depende de la probabilidad deseada de encontrar el valor verdadero dentro del intervalo $MM \pm U$. Se utilizó el valor de $k = 2$, el cual asume una distribución normal y una probabilidad aproximada del 95% de contener el valor verdadero (BIPM-GUM, 2008). Por lo tanto, la incertidumbre asociada a la caracterización de los PAA es de aproximadamente $\pm 20\%$ de la masa molar calculada.

3.5 Verificación parcial de la trazabilidad de la caracterización de PAA por SEC/DR

De acuerdo con el VIM (BIPM-VIM, 2008) la *trazabilidad* se define como “la propiedad del resultado de una medición (o el valor de un estándar) con la que se pueda establecer el resultado previsible de su comparación directa con los patrones apropiados (para establecer la veracidad) generalmente nacionales o internacionales, mediante una cadena ininterrumpida de comparaciones reales, todas con incertidumbres conocidas”. Por lo tanto, en los análisis químicos se busca, por medio de la trazabilidad, garantizar que el resultado de la medición corresponda a la muestra analizada.

El procedimiento que debe realizarse para verificar la trazabilidad depende del tipo de referencia utilizado (Riu *et al.*, 2001). Las dos formas más utilizadas son:

- i) La verificación de la trazabilidad se lleva a cabo comparando los resultados obtenidos de analizar una muestra representativa mediante el método de análisis que queremos verificar, con los resultados obtenidos analizando la misma muestra mediante un método de referencia, que suele ser un método normalizado u oficial de análisis (validado por alguna organización, generalmente de reconocido prestigio internacional).
- ii) La trazabilidad de los resultados se verifica utilizando un valor de referencia (es decir, utilizando un material de referencia, el valor consenso de un ejercicio interlaboratorio o bien la cantidad de analito adicionada).

Al final, en ambos casos lo que se pretende comprobar es que la diferencia entre los resultados, del método alternativo y el de referencia, no tengan un sesgo significativo.

Para verificar la trazabilidad, en este trabajo se caracterizaron dos muestras de PAA por SEC y por un método alternativo. El método alternativo aplicado fue la viscometría capilar en p-dioxano para determinar la masa molar promedio viscosa. La viscosidad intrínseca fue determinada utilizando la Norma ASTM D 2857-95.

Las mediciones se efectuaron utilizando un equipo de medición automática de la viscosidad marca Schott Geräte AVS 300, utilizando un viscosímetro capilar Cannon-Fenske N° 75, dentro de un baño termostatzado a 30 °C, que tiene una capacidad de regular la temperatura en ± 0.01 °C.

Los PAA caracterizados fueron el RG1a y el RG2. A estas muestras se les eliminó el agua por secado a 50 °C hasta alcanzar peso constante. Una vez establecidas las

condiciones de trabajo, se prepararon tres soluciones de los PAA en p-dioxano (de grado analítico, marca Cicarelli) de cada polímero a tres concentraciones distintas. Posteriormente, se determinó el tiempo de escurrimiento del p-dioxano puro por quintuplicado. Luego se procedió de manera similar con las soluciones poliméricas. Una vez que se obtuvieron todos los tiempos de escurrimiento, se calculó el promedio de las cinco mediciones realizadas para cada concentración y se determinaron sus viscosidades.

Las representaciones gráficas de la viscosidad reducida (η_{red}) e inherente (η_{inh}) como función de la concentración para las dos muestras de PAA analizadas, se presentan en la Figura 3.9. Como se indicó en el Cap. 1 [Ecs. (1-25), (1-26) y (1-27)] el valor de la ordenada al origen de cada ecuación corresponde a la viscosidad intrínseca $[\eta]$. Para cada muestra, $[\eta]$ se calculó como el promedio aritmético de las dos intersecciones de las rectas extrapoladas a 0, con el eje de las ordenadas. Además, la incertidumbre que acompaña a cada $[\eta]$ es la mayor desviación estándar de la ordenada al origen (s_a) multiplicado por un factor de cobertura, $k = 2$. En la Tabla 3.10 se muestran los resultados del análisis viscométrico para ambas muestras.

Los valores de $[\eta]$ se utilizaron para calcular los M_v por medio de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (MHS):

$$M_v = \left[\frac{[\eta]}{K_a} \right]^{1/a} \quad (3-13)$$

donde los parámetros K_a y a son $7.6 \times 10^{-4} \text{ dL.g}^{-1}$ y 0.5 respectivamente, para las soluciones de PAA en p-dioxano a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (en condiciones θ). Estos parámetros se consideran válidos para PAA con masas molares entre $1.3 - 8.2 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ (Brandrup *et al.*, 1998).

En la Tabla 3.11 se comparan los resultados obtenidos por SEC/DR y por viscometría. Los valores de M_v para las muestra de PAA RG1a (tanto por SEC/DR como por viscometría) son iguales desde el punto de vista práctico. En cambio, para las muestra RG2 se observa una diferencia significativa entre los valores de M_v obtenidos. Esta diferencia podría deberse a que los parámetros de MHS utilizados para la caracterización por viscometría de este PAA, están siendo utilizados a un valor de M_v fuera del límite inferior de su rango de aplicación.

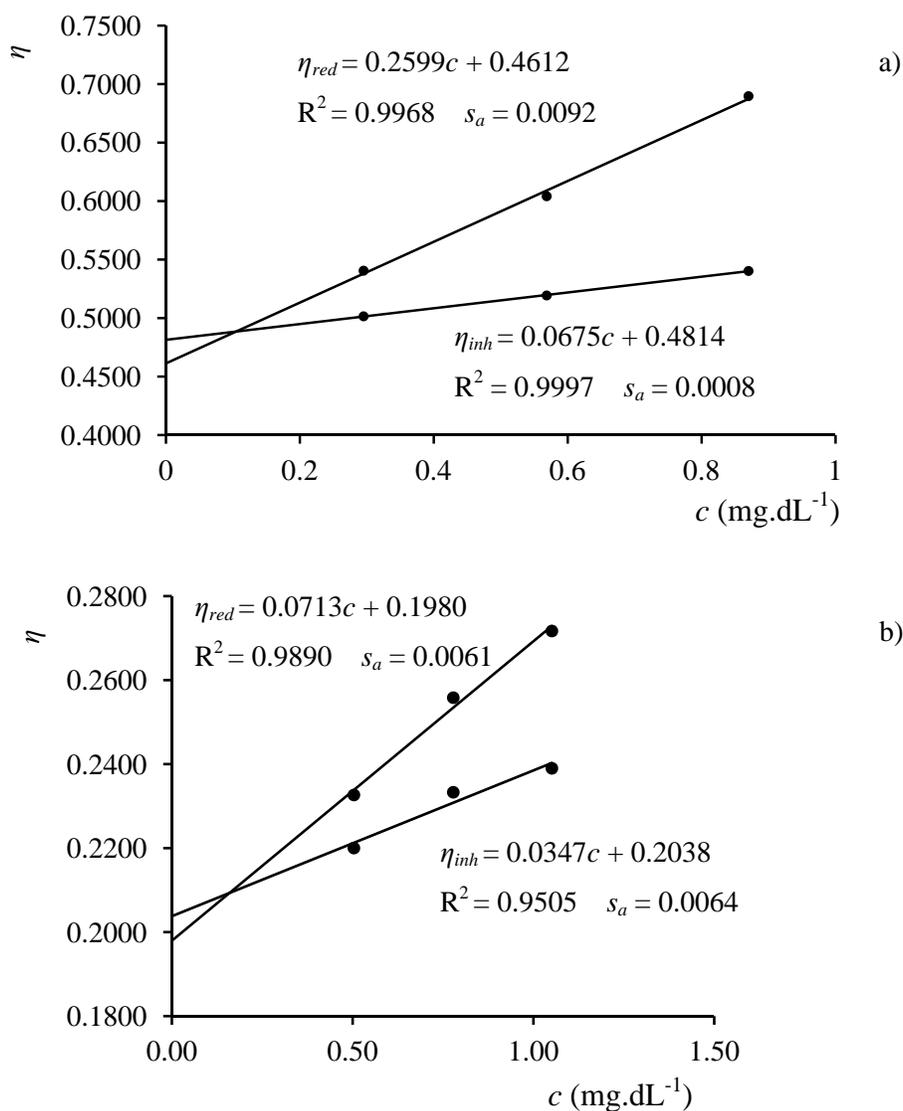


Figura 3.9. Representación gráfica para obtener $[\eta]$ a partir de las η_{red} y η_{inh} para los PAA: a) RG1a y b) RG2.

Tabla 3.10. Resultados de las viscosidades de las dos muestras de PAA obtenidos de la Fig. 3.9.

PAA	η_{red} (dL·g ⁻¹)	η_{inh} (dL·g ⁻¹)	$[\eta]$ (dL·g ⁻¹)
RG1a	0.4612	0.4814	0.47 ± 0.02
RG2	0.1980	0.2038	0.20 ± 0.01

Tabla 3.11. Comparación de las masas molares obtenidas por distintos métodos de caracterización.

	SEC/DR			Viscometría
	M_n ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_v ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_v ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
RG1a	$(1.9 \pm 0.4) \times 10^5$	$(4.2 \pm 0.8) \times 10^5$	$(3.7 \pm 0.7) \times 10^5$	$(3.8 \pm 0.3) \times 10^5$
RG2	$(7.4 \pm 1.5) \times 10^4$	$(1.6 \pm 0.3) \times 10^5$	$(1.3 \pm 0.3) \times 10^5$	$(6.9 \pm 0.7) \times 10^4$

3.6 Conclusiones

Como resultado del desarrollo de este capítulo se concluyó que el uso de calibración lineal en base a pululanos por SEC/DR para caracterizar las MMs de los PAA en el rango de aplicación considerado es aceptable.

Se logró implementar una rutina de corrección del V_p y del ensanchamiento de la distribución de MMs en función de la concentración de la muestra, que permite inyectar los PAA a una concentración superior a $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ y obtener una mejor resolución de los cromatogramas, sin afectar los resultados de la MMD.

También se estimó la incertidumbre porcentual asociada a las caracterizaciones de los PAAs con el método utilizado, la cual es de $\pm 20\%$ a un nivel de confianza del 95%. Este valor es superior a los comúnmente reportados (como error porcentual) en SEC orgánica, ya que muchos autores lo estiman en alrededor del $\pm 10\%$ (Kuss y Kromidas, 2009).

Finalmente se realizó una verificación parcial de la exactitud del método SEC/DR frente a la viscometría en solvente y en condiciones θ . Para esto, se analizaron dos muestras de PAA de diferentes masas molares (RG1a, de alta masa molar; y RG2, de masa molar intermedia). Para el polímero RG1a, los M_v obtenidos por ambos métodos son estadísticamente iguales. Sin embargo, para el RG2 se observaron discrepancias resultando el M_v obtenido por viscometría del orden del M_n obtenido por SEC para el mismo polímero. Esta desviación puede deberse a que los parámetros de MHS utilizados, en el caso del RG2, se encuentran fuera de su rango de aplicación.

El tratamiento estadístico aplicado en este capítulo a la caracterización de las masas molares de PAA en base a pululanos puede extenderse sin modificaciones al caso en que se utilicen estándares de PAA estrechos.

CAPÍTULO 4

MODELADO MATEMÁTICO DE LA POLIMERIZACIÓN “SEMIBATCH” EN SOLUCIÓN ACUOSA DEL ÁCIDO ACRÍLICO

4.1 Introducción

En sentido general, un modelo describe relaciones entre variables. En los modelos matemáticos, la relación es un conjunto de ecuaciones que conecta a las variables de entrada con las variables de salida utilizando una serie de parámetros. En el caso de modelos basados en cinéticas de polimerización, las variables de entrada son las condiciones de reacción: temperatura, presión, concentración de monómeros, catalizadores, iniciadores, agentes de transferencia y cualquier otro componente que se encuentre en el medio de reacción. Las variables de salida pueden ser simples, por ejemplo: velocidad de polimerización, conversión, composición de copolímeros, masa molar promedio, entre otras; o pueden ser distribuciones, por ejemplo: distribución de masa molar, distribución de longitudes de cadena, distribución de composición, distribución de ciertas estructuras como díadas, tríadas o distribución de longitudes de secuencias, distribución de grupos funcionales, estructuras isotácticas o sindiotácticas, entre otras. Los parámetros del modelo son los coeficientes de velocidad de cada etapa de reacción, las constantes de equilibrio y cualquier otra constante o coeficiente del modelo. Por otro lado, la simulación de reacciones de polimerización describe, mediante un modelo, cómo se desarrolla la polimerización. Es una representación aproximada del comportamiento del sistema real. La comparación de los resultados de la simulación con los datos experimentales permite verificar los mecanismos postulados. Es conveniente contrastar frente a diferentes clases de datos, con el fin de poder discriminar los factores que ocasionan la modificación de las variables medidas (Rivero y Herrera, 2008).

La operación de reactores en modo “semibatch” es muy útil en la práctica de la ingeniería de reacciones de polimerización. Por lo general, una forma de controlar la composición de copolímero (durante una copolimerización) o las masas molares (durante una homopolimerización) por FRP es operar el reactor bajo la política de inanición. En el

caso particular del control de composición, la velocidad de alimentación de los monómeros se ajusta para mantener una velocidad de reacción constante y pequeña, sin acumulación de ninguno de los comonómeros, por lo que la composición del copolímero obtenido en cada instante es igual a la composición de la mezcla de monómeros en la alimentación del reactor. Sin embargo, una desventaja de este tipo de operación es el elevado tiempo de reacción, con sus costos asociados. La importancia del conocimiento de la cinética de la polimerización a realizar y de contar con un adecuado modelado matemático del proceso, es que permite implementar estrategias de control más refinadas durante el proceso, como son las trayectorias de operación que se establecen para la adición del iniciador, de los monómeros, y/o de la temperatura de reacción, para obtener las propiedades deseadas del polímero en un tiempo mínimo, y alcanzar la máxima productividad (Congalidis, 2006).

4.2 Esquema cinético de la homopolimerización del ácido acrílico

Se propuso un esquema cinético para la homopolimerización “semibatch” del AA por FRP en solución, en condición isotérmica (60 °C) e iniciada por KPS. El mismo se basa en datos experimentales y considera las siguientes reacciones elementales, en las que por razones de simplicidad no se ha incluido el largo de las cadenas de radicales:

- a. Descomposición térmica homolítica del KPS:

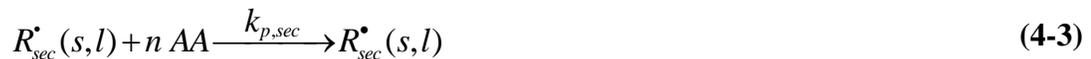


- b. Generación de un radical centrado en un carbono secundario (R_{sec}^{\bullet}):

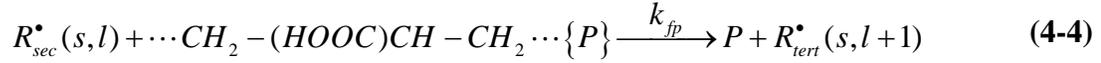


donde los dos índices dentro de los paréntesis (s,l) indican el número de carbonos cuaternarios unidos a cadenas cortas (s) y a cadenas largas (l).

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



d. Transferencia intermolecular al polímero:



donde R_{tert}^{\bullet} se forma a partir de la abstracción de un H de un carbono terciario de una molécula de PAA. R_{tert}^{\bullet} dará origen a una nueva ramificación larga que puede alcanzar un largo de cadena similar al de la cadena principal.

e. Transferencia intramolecular (o “backbiting”):



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

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



g. Terminación por combinación entre radicales crecientes:



La selección de este juego de reacciones elementales, de (4-1) a (4-7), merece algunas explicaciones: i) el KPS se descompone térmicamente según (4-1), por lo que la posible descomposición térmica catalizada por el medio ácido (sin producción de radicales) se considera insignificante; ii) los radicales terciarios se forman por transferencia intramolecular según (4-5) y por transferencia intermolecular al polímero según (4-4), pudiendo posteriormente propagar y generar una rama corta o una rama larga,

respectivamente; iii) existe la posibilidad de la reacción inversa (de R_{tert}^{\bullet} a R_{sec}^{\bullet}) vía adición de un monómero (Buback *et al.*, 2007) según (4-6) y, probablemente, debido al mayor impedimento estérico durante la propagación de R_{tert}^{\bullet} (Quan, 2002), la constante de velocidad de propagación de R_{tert}^{\bullet} es menor que la constante de velocidad de propagación de R_{sec}^{\bullet} ; y iv) la terminación por combinación se produce únicamente entre los radicales R_{sec}^{\bullet} según (4-7).

Con el objetivo de identificar las especies presentes y proponer el esquema cinético detallado anteriormente, se realizaron varias caracterizaciones de las muestras de PAA por NMR. Las mismas se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker Avance 300 (operado a 300.14 MHz en ^1H y 75.14 en ^{13}C). A tal efecto, se midieron varias muestras de PAA (0.40 ml) conteniendo D_2O (0.05-0.10 mL). Para un análisis estructural completo, una serie de espectros NMR de 1D y 2D (incluyendo ^1H , ^{13}C , HSQC-DePT-edited, HH Cosy y HMBC) se obtuvieron y procesaron con el software estándar del espectrómetro Bruker.

Para verificar el mecanismo de terminación predominante en las condiciones de polimerización utilizadas, se realizaron análisis por NMR ^{13}C a muestras de PAA con el objeto de determinar los grupos terminales presentes (Fig. 4.1). En la región olefínica, no se observaron picos diferentes al del propio monómero sin reaccionar, lo que es indicativo de la ausencia de dobles enlaces en el extremo de la cadena del polímero. Por otra parte, los picos observados a 61 y 34 ppm indican que el grupo terminal predominante es el $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. La presencia de este grupo terminal implica que ocurre una reacción entre el grupo sulfato y el grupo carboxilo adyacente al mismo (facilitada por la presencia de protones en el medio) y luego la descarboxilación del AA adyacente seguido por la hidrólisis del éster sulfato también facilitada por las condiciones de reacción. El mecanismo resumido que explica lo antedicho se muestra en la Fig. 4.2.

Las observaciones anteriores demuestran que el mecanismo principal de terminación es por combinación, con los extremos de cadenas idénticos, por lo tanto el mecanismo de terminación por desproporción, la escisión β de la cadena propagante y la transferencia al monómero pueden ser despreciados, ya que no se visualizan dobles enlaces terminales. Estas observaciones concuerdan con la hipótesis de Scott y Peppas (1997), que

consideraban la terminación por combinación como el principal mecanismo de terminación para la polimerización “batch” del AA a 67 °C y a diferentes grados de neutralización.

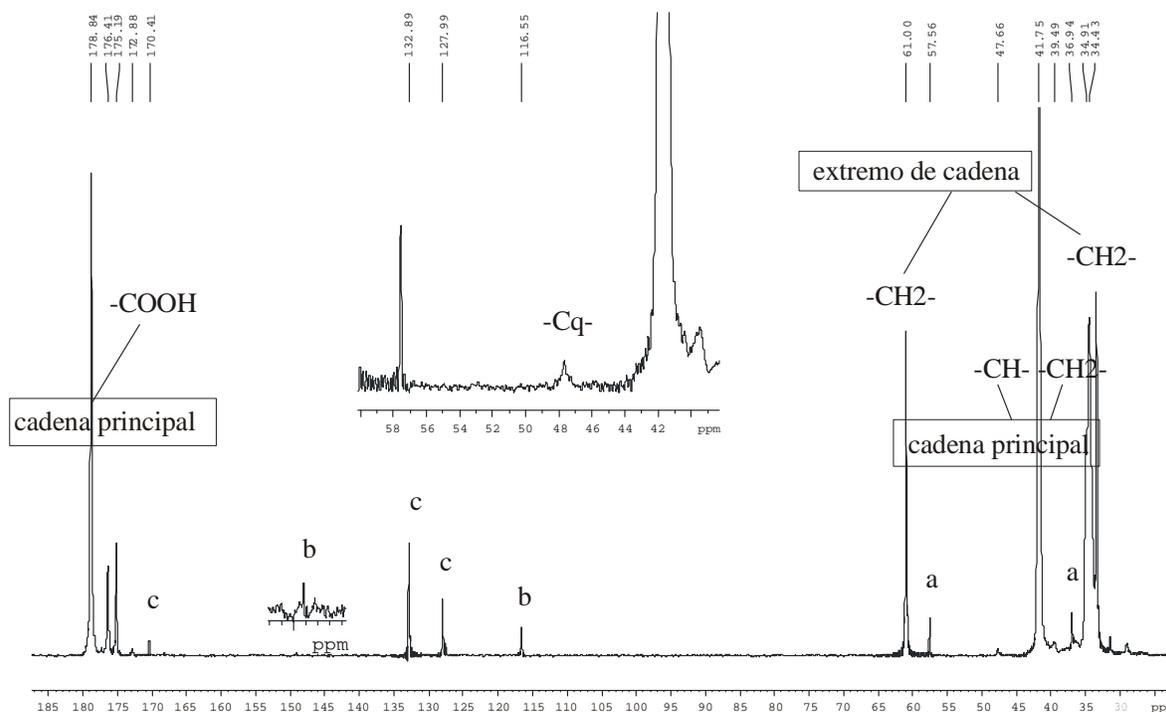


Figura 4.1. Espectro NMR ^{13}C típico de una muestra de PAA obtenida por polimerización en solución acuosa con iniciador disociativo. Los picos (a), (b) y (c) corresponden al ácido 3-hidroxi propiónico, la hidroquinona y el AA sin reaccionar, respectivamente.

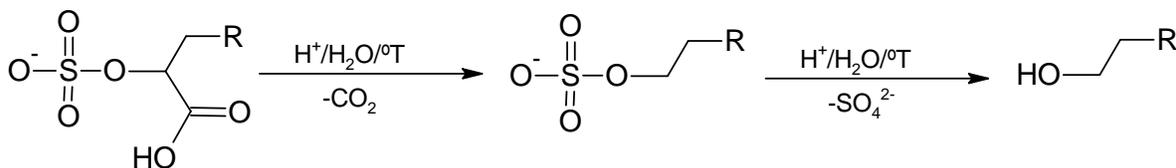


Figura 4.2. Mecanismo simplificado de la formación del grupo terminal predominante durante la polimerización de AA.

Además, a partir del análisis de NMR ^{13}C se determinó el porcentaje del número de ramificaciones con respecto al número de enlaces de unidades de monómero (BD), el cual se calcula por:

$$BD(\%) = \frac{A(Cq)}{A(C=0)} \times 100 \quad (4-8)$$

donde $A(Cq)$ y $A(C=0)$ son las áreas de los sitios debidos a carbonos cuaternarios y de los sitios con enlaces carbono-carbonilo, respectivamente. Los desplazamientos químicos de estas especies están centrados en 47.6 ppm y 172-180 ppm para los Cq y los C=O, respectivamente. Además de las cadenas de PAA, varias moléculas pequeñas (ácido 3-hidroxi propiónico, hidroquinona y AA) se identificaron a partir de experimentos realizados por la técnica DOSY. Los picos de estas moléculas pequeñas se indican como (a), (b) y (c) en el espectro en la Fig 4.1, respectivamente. La presencia del ácido 3-hidroxi propiónico es indicativa de que posiblemente se verifica la reacción de adición de agua al AA, pero éste se encuentra en muy baja concentración con respecto a la del polímero sintetizado.

4.3 Hipótesis y ecuaciones del modelo matemático

El “método de los momentos de las distribuciones de masas molares” (como se definió en 1.4.1.1) es una herramienta para el cálculo de la MMD de homopolímeros lineales. Durante la polimerización, en algunos casos la cadena principal se puede ramificar de forma significativa por reacciones como: i) el “backbiting” en la cadena propagante; ii) la transferencia al polímero; y iii) las reacciones con dobles enlaces internos o terminales de la cadena polimérica. En ii) y iii) las cadenas de polímero muerto ya no son inertes y pueden reaccionar con radicales poliméricos; en consecuencia la MMD se ve afectada por las cadenas de polímero muerto que se reactivan durante la polimerización y producen un aumento de la polidispersidad. Por lo tanto, estas reacciones se deben tener en cuenta a fin de poder predecir adecuadamente la evolución de la MMD, (Dubé, *et al.*, 1997).

En esta Tesis se desarrolló un modelo matemático sencillo para la polimerización “semibatch” del AA en base al esquema cinético previamente propuesto. Se consideraron las siguientes hipótesis: i) condiciones de polimerización en solución e isotérmicas ideales; ii) terminación por combinación y ausencia de transferencias al monómero, al solvente y al iniciador; iii) el AA se consume solamente por la propagación (hipótesis de cadena larga); iv) generación de R_{tert}^{\bullet} y de una nueva ramificación larga por la abstracción intermolecular de un H perteneciente a un C terciario de una cadena de polímero muerto; v) generación de

R_{tert}^{\bullet} y de una nueva ramificación corta por la abstracción intramolecular de un H perteneciente a un C terciario de un radical propagante; vi) diferente reactividad en la propagación de los radicales R_{sec}^{\bullet} y R_{tert}^{\bullet} ; vii) aplicación de la hipótesis de estado pseudo-estacionario para todas las especies radicalarias; viii) terminación entre dos radicales R_{tert}^{\bullet} y abstracciones intramolecular e intermolecular de H en los R_{tert}^{\bullet} despreciables; ix) el KPS solamente se consume por ruptura térmica homolítica, y se considera un factor de efectividad variable (efecto jaula); x) las constantes de velocidad no dependen del largo de la cadena propagante, ni se ven controladas por difusión.

La hipótesis vi) se fundamenta en la reducción de la constante de velocidad aparente de propagación, que fue observada por PLP-SEC en la polimerización acuosa del AA (Buback *et al.*, 2007), donde los R_{tert}^{\bullet} (generados por las reacciones de “backbiting”) muestran una menor reactividad que los R_{sec}^{\bullet} .

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

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

$$\frac{dN_{AA}}{dt} = -R_p V + F_{AA} \quad (4-9)$$

$$\frac{dN_{KPS}}{dt} = -k_d [KPS] V \quad (4-10)$$

donde F_{AA} es el caudal molar del AA en la alimentación.

- b. El incremento del volumen de reacción en el tiempo se calcula como:

$$\frac{dV}{dt} = F_W v_W + F_{AA} v_{AA} \quad (4-11)$$

donde F_w es el caudal molar del agua en la alimentación y v_w y v_{AA} son los volúmenes molares del agua y del AA a la temperatura de reacción, respectivamente.

- c. Los balances de los momentos de orden cero y uno de la distribución de longitudes de cadena, λ_0 y λ_1 , quedan definidos a partir de las Ecs. (1-51) y (1-52) según:

$$\frac{d(\lambda_0 V)}{dt} = \frac{\beta}{2} R_p V \quad (4-12)$$

$$\frac{d(\lambda_1 V)}{dt} = R_p V \quad (4-13)$$

donde β se define como:

$$\beta = \frac{k_{tc} [R^\bullet]^2}{R_p} \quad (4-14)$$

y R_p se calcula como:

$$R_p = (k_{p,sec} [R_{sec}^\bullet] + k_{p,tert} [R_{tert}^\bullet]) [AA] \quad (4-15)$$

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

$$\frac{d(\lambda_2 V)}{dt} = \left\{ 1 + 2 \left(\frac{C_{fp} \lambda_2 / [AA]}{\beta + C_{fp} \lambda_1 / [AA]} \right) + \beta \left(\frac{1 + C_{fp} \lambda_2 / [AA]}{\beta + C_{fp} \lambda_1 / [AA]} \right)^2 \right\} R_p V \quad (4-16)$$

donde:

$$C_{fp} = \frac{k_{fp}}{k_{p,sec}} \quad (4-17)$$

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

$$[R_{tert}^{\bullet}] = \frac{k_{fp} \lambda_1 [R_{sec}^{\bullet}] + k_{bb} [R_{sec}^{\bullet}]}{k_{p,tert} [AA]} \quad (4-18)$$

$$[R_{sec}^{\bullet}] = [R^{\bullet}] - [R_{tert}^{\bullet}] \quad (4-19)$$

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

$$[R^{\bullet}] = \sqrt{\frac{f k_d [KPS]}{k_{tc}}} \quad (4-20)$$

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

$$\frac{d(BD_s \lambda_1 V)}{dt} = k_{bb} [R_{sec}^{\bullet}] V \quad (4-21)$$

$$\frac{d(BD_l \lambda_1 V)}{dt} = k_{fp} [R_{sec}^{\bullet}] \lambda_1 V \quad (4-22)$$

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

$$x(t) = \frac{\int_0^t F_{AA} dt - N_{AA}(t)}{\int_0^t F_{AA} dt} \quad (4-23)$$

$$x_a(t) = \frac{\int_0^{FT} F_{AA} dt - N_{AA}(t)}{\int_0^{FT} F_{AA} dt} \quad (4-24)$$

donde se supone que no se incluye carga inicial de AA en el reactor y FT es el tiempo total de alimentación del AA.

- h. Las masas molares medias (M_n , M_w) y la polidispersidad (D_n) se calculan por medio de las Ecs. (1-56), (1-57) y (1-21), respectivamente.
- i. Finalmente, el grado de ramificación total (BD) se calcula mediante:

$$BD = BD_l + BD_s \quad (4-25)$$

4.4 Ajuste de parámetros y resultados de simulación

Los parámetros del modelo determinados a 60 °C se presentan en la Tabla 4.1. La mayor parte de ellos se ajustaron en este trabajo, debido a que los parámetros cinéticos de la polimerización acuosa del AA reportados en la literatura corresponden a temperaturas de reacción diferentes a la utilizada en esta Tesis y/o al AA parcialmente neutralizado.

En el Capítulo 2 se demostró, por medio del análisis de las conversiones obtenidas, que para las reacciones iniciadas térmicamente (operando en condiciones de inanición o cuasi-inanición durante la polimerización) la concentración de AA remanente dentro del reactor es muy baja. Además, luego del tiempo de alimentación, la concentración de AA en el reactor es casi despreciable. Por lo tanto, los efectos que puedan tener la variación del pH debido a los cambios de concentración de AA y la presencia de AA ionizado durante la polimerización (que son relevantes en una polimerización “batch”) son mínimos bajo las condiciones estudiadas, lo que hace innecesario considerar una constante de propagación variable. En consecuencia, se adoptó el valor de $k_{p,sec} = 2.79 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (a 60 °C), que fue obtenido por medio de la expresión de Arrhenius ajustada al intervalo de temperatura de 2.8-21.1 °C para un 2% de concentración en masa del AA (Lacík *et al.*, 2003).

Para predecir adecuadamente los datos experimentales de R1, RG1, R2 y R3, se ajustaron las siguientes constantes cinéticas: i) propagación de los radicales terciarios ($k_{p,tert}$); ii) terminación por combinación (k_{tc}); iii) descomposición del iniciador (k_d) en las condiciones de reacción y iv) transferencias inter e intramolecular al polímero (k_{fp} y k_{bb} , respectivamente). A este efecto, se minimizó el error absoluto entre los valores experimentales y simulados por medio del empleo de una rutina de optimización basada en un algoritmo genético (GA de Matlab). Los parámetros resultantes se representan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Parámetros del modelo a 60 °C

$k_{p,sec}^a$	$2.79 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	k_d^b	$8.83 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
$k_{p,tert}^b$	$0.71 k_{p,sec}$	k_{fp}^b	$4.24 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$
f^c	$0.5 - 0.2^c$	k_{bb}^b	$7.93 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$
k_{tc}^b	$8.91 \times 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$		

^a Estimado de la expresión de Arrhenius (Lacík *et al.*, 2003); ^b valores ajustados para R1, RG1 y R2; ^c para R1, RG1 y R2: $f = 0.5$, y para R3: $f = 0.2$.

En las Figs. 4.3 y 4.4 se presentan los datos experimentales (símbolos) y resultados de simulación (curvas) de tres de los experimentos llevados a cabo a 60 °C (R1, RG1 y R2). De la reacción R3 solamente se muestran los datos experimentales. Del análisis de los resultados para las tres primeras reacciones se observa lo siguiente:

- Las conversiones fraccionales y totales estimadas por el modelo se aproximan adecuadamente a los datos experimentales.
- Una completa conversión del AA se comprobó al final de las reacciones RG1, R2 y R3. Además, se verificaron conversiones cercanas al 100% a lo largo de las mismas reacciones, alcanzando condiciones de operación muy próximas a la inanición del monómero. Estos resultados son consistentes tanto en los datos experimentales, como en los obtenidos por simulación.
- Existen ciertas discrepancias en la predicción de las MMs, las que pueden deberse a algunas reacciones o fenómenos no contemplados en el modelo tales como: i) presencia de impurezas en los reactivos utilizados (KPS y AA); ii) la deficiencia en la agitación, o ausencia de mezcla perfecta dentro del reactor.

En la Fig. 4.5 se presentan los datos experimentales (símbolos) y resultados de simulación (curvas) para la reacción R3. Se observa el efecto de variar el factor de efectividad de la iniciación para el KPS de $f = 0.5$ (utilizado en las simulaciones de las otras tres reacciones) a $f = 0.2$. La adopción de este último valor aproxima de manera aceptable los valores simulados para x , M_n y M_w a los valores experimentales de esta reacción. Esta reducción de f puede ser explicada por la mayor probabilidad de que una considerable

proporción de los radicales peróxidos generados se recombinen entre sí a elevadas concentraciones de KPS.

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados experimentales obtenidos por NMR ^{13}C para el BD en las reacciones R1 y RG1; y los valores simulados de BD , BD_s y BD_l para las reacciones R1, RG1 y R2. De estos resultados se desprende que el BD se incrementa al aumentar la concentración de KPS en la receta. Esto puede deberse a que al aumentar la concentración de KPS, se reduce la concentración instantánea de AA sin reaccionar dentro del reactor, lo que incrementa la probabilidad de reacción de los radicales por transferencias intra- e intermolecular al polímero, con respecto a las reacciones de propagación.

De acuerdo a los resultados de las simulaciones, los PAA presentan una relación de BD_s/BD_l de aproximadamente 120 en los tres experimentos considerados. Sin embargo, las ramificaciones largas tienen un efecto importante en la microestructura del polímero y éstas se deben tomar en cuenta en el modelo para ajustar adecuadamente los valores de M_w , que tienen una marcada influencia sobre el comportamiento reológico del polímero.

Tabla 4.2. Comparación entre los valores experimentales y simulados de los grados de ramificación.

Reacciones	Mediciones por	Resultados de las simulaciones		
	NMR ^{13}C	BD	BD_s	BD_l
		(%)	(%)	(%)
R1	2.1	1.56	1.55	1.26×10^{-2}
RG1	4.3	2.45	2.43	1.98×10^{-2}
R2	---	2.76	2.73	2.34×10^{-2}

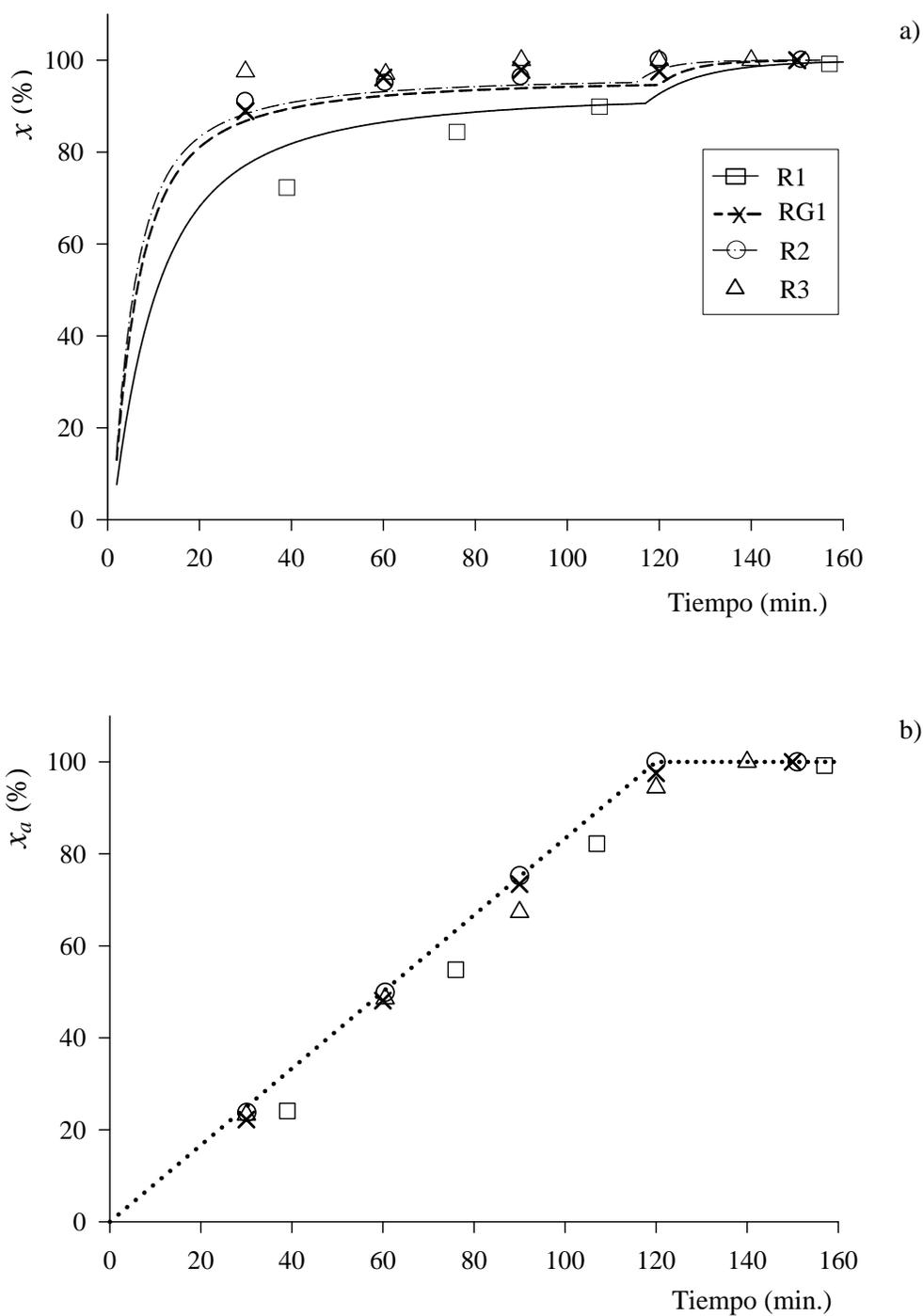


Figura 4.3. Evoluciones de: a) la conversión fraccional (x) y b) la conversión total (x_a) para las polimerizaciones “semibatch” de AA con KPS en ausencia de CTA y a 60 °C. (Los resultados experimentales se representan por medio de símbolos y las predicciones del modelo por medio de líneas).

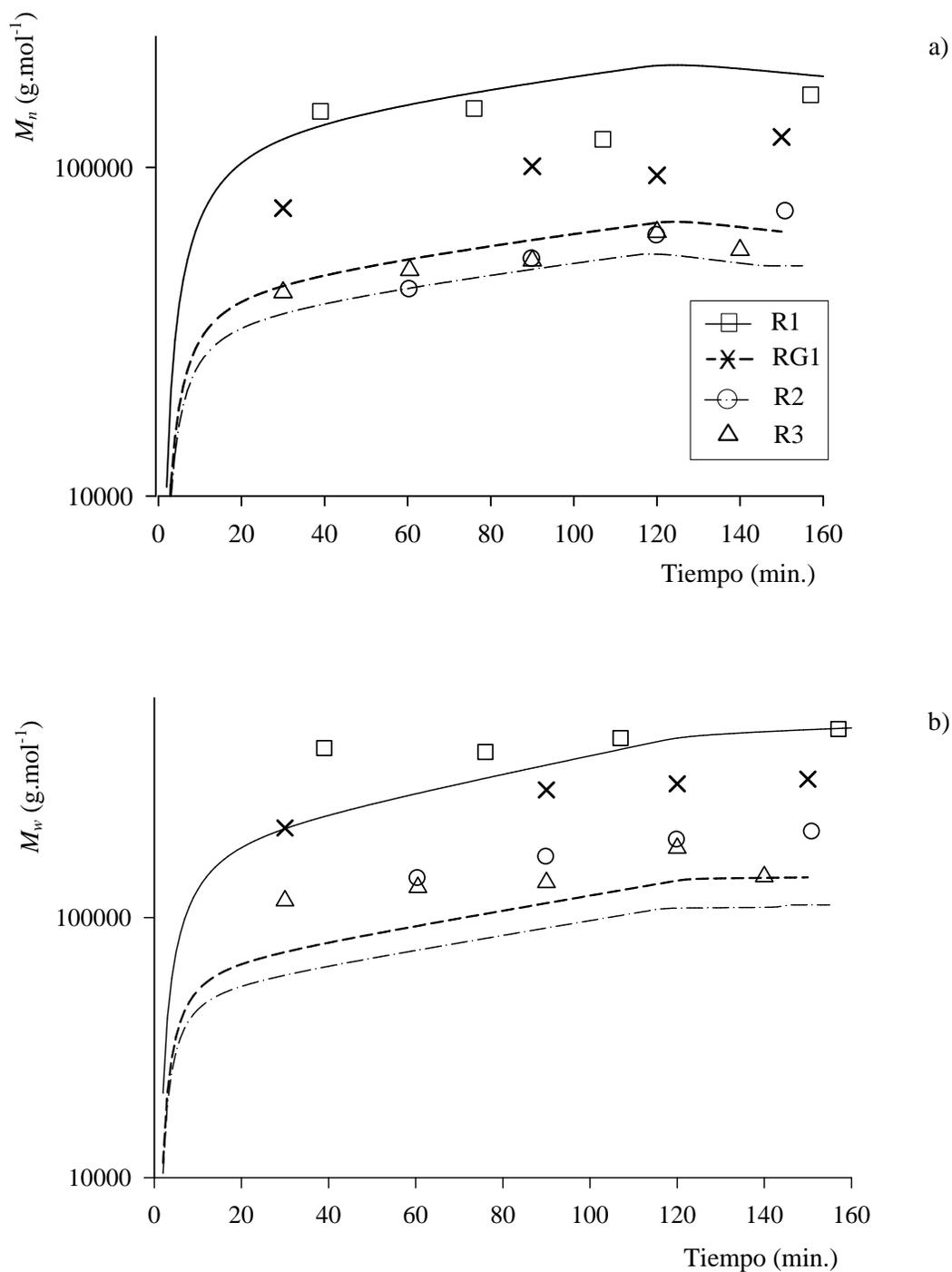


Figura 4.4. Polimerizaciones “semibatch” de AA con KPS, en ausencia de CTA a y 60 °C. Evoluciones experimentales y simuladas de: a) M_n y b) M_w .

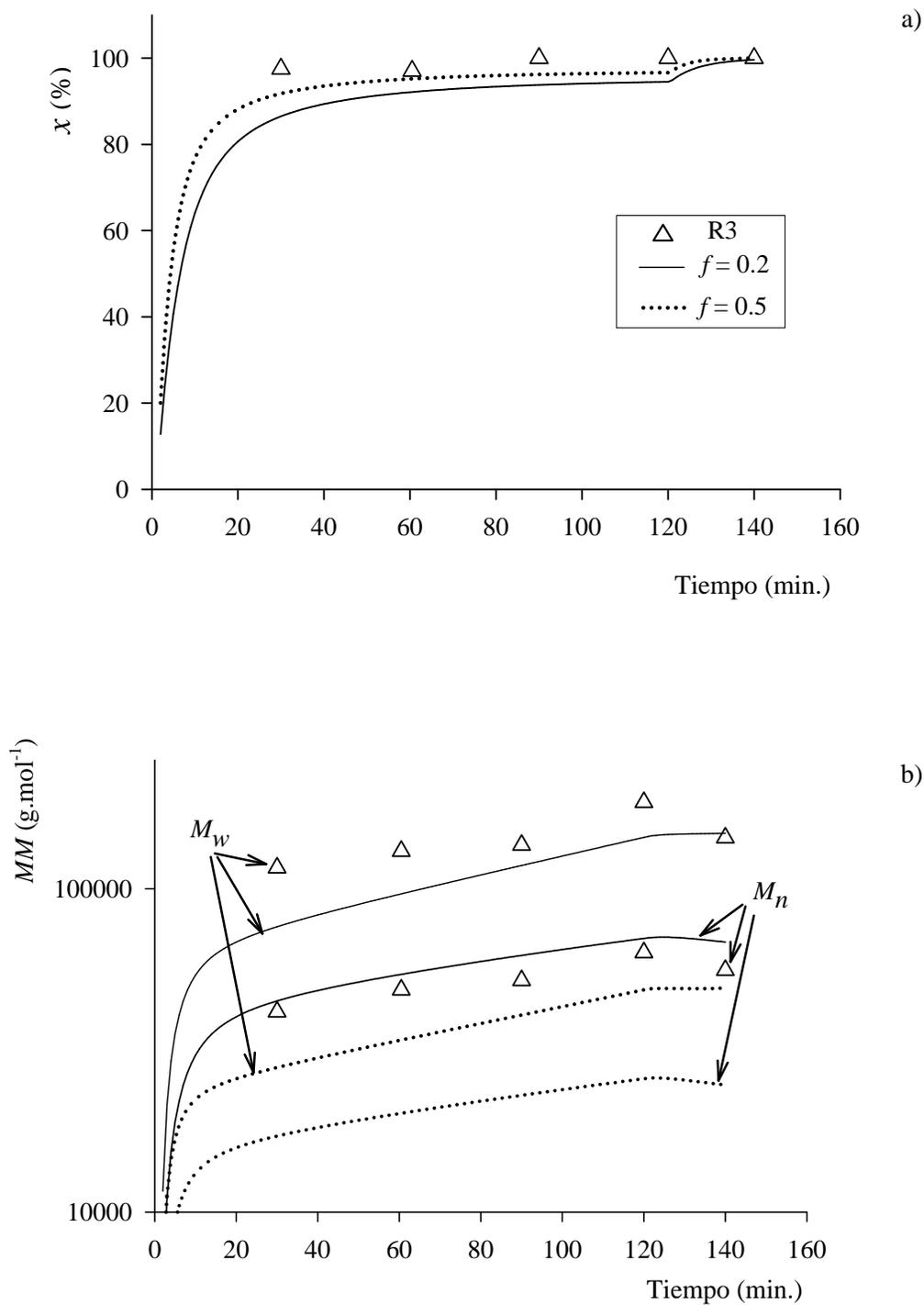


Figura 4.5. Experimento R3. Efecto del cambio en la eficiencia de la iniciación (f) en: a) x ; b) M_n y M_w .

4.5 Conclusiones

Como resultado del desarrollo de este capítulo se concluyó que el modelo desarrollado para la polimerización “semibatch” del AA en condiciones de inanición a 60 °C sin CTA (considerando el esquema cinético y las hipótesis planteadas en esta Tesis) es adecuado para predecir la evolución de las principales variables de la polimerización. Esto se logró utilizando un único conjunto de parámetros. Sin embargo, algunas de las constantes cinéticas aquí ajustadas podrían cambiar, debido a que las masas molares experimentales fueron estimadas en base a estándares de pululanos y no de PAA.

El modelo predice aceptablemente las siguientes variables de salida: conversión, M_n , M_w , polidispersidad y grados de ramificación. Además, los análisis de NMR ^1H y NMR ^{13}C confirmaron las hipótesis adoptadas para el mecanismo de reacción propuesto en esta Tesis.

De acuerdo al modelo desarrollado, la mayor proporción de las ramificaciones son cortas y se originan por las reacciones de “backbiting”, produciéndose una proporción menor de ramificaciones largas por transferencia al polímero, en una relación aproximada de 1 a 120, según los resultados obtenidos del modelo.

La política de adición del monómero en condición de inanición contribuye a controlar las masas molares. Sin embargo, el trabajar en esta condición favorece el incremento de los grados de ramificación, máxime cuando se alcanza la inanición total del monómero (conversiones fraccionales muy próximas a la unidad).

La disminución del factor de efectividad de la iniciación observado al incrementar la concentración del KPS (manteniendo una baja concentración de AA durante la polimerización) en la reacción R3, se explica satisfactoriamente a través del modelo desarrollado.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

5.1 Introducción

Los polielectrolitos poseen propiedades útiles en una amplia gama de aplicaciones. Se los utiliza en la formulación de membranas, biomateriales, materiales superabsorbentes, productos agrícolas, materiales de construcción y empaque de alimentos, etc. Debido a que las aplicaciones de estos polímeros siguen creciendo en cantidad, el estudio de las reacciones de polimerización que involucran monómeros ionizables en agua, como el ácido acrílico, se hace cada vez más importante. Las condiciones de reacción (dentro de un margen estrecho de posibilidades) durante la síntesis de un polielectrolito, determinan las propiedades del producto pretendido. Por esta razón, es importante contar con un profundo conocimiento del proceso de polimerización del AA, bajo condiciones de reacción que sean industrialmente aplicables. En esta Tesis, se han desarrollado metodologías y estrategias de síntesis que procuran realizar un aporte en dicho sentido.

5.2 Principales resultados

Los resultados obtenidos en esta investigación pueden resumirse en los puntos que se listan a continuación.

1. Con la política de polimerización “semibatch” del AA en solución acuosa (a 60 y 70 °C) y seleccionando adecuadamente la concentración del iniciador (KPS) y el tiempo de alimentación del monómero y del CTA (mercaptoetanol ó ácido mercaptoacético) es posible obtener PAA con masas molares intermedias ($35000 < M_n < 90000$) con polidispersidades próximas a 2 y conversiones finales elevadas. Bajo esta política de polimerización, todas las reacciones se llevaron a cabo en condiciones seguras, sin saltos térmicos marcados o incontrolables.
2. El incremento de la concentración del KPS (hasta aproximadamente 1.8 pphw) y el aumento de la temperatura de reacción, para un dado tiempo de alimentación del monómero, permiten reducir las MMs. Sin embargo, lograr una mayor disminución

de la MM recurriendo a incrementar la concentración del KPS demandaría una elevada concentración de iniciador, debido a la consecuente marcada disminución de su factor de efectividad.

3. La operación “semibatch”, con alimentación del monómero y del CTA (2-mercaptoetanol o ácido mercaptoacético) a caudales constantes, permite disminuir las MMs con respecto a las obtenidas con recetas equivalentes sin CTA. Sin embargo, por encima de un valor de relación molar (del total de moles alimentados de CTA, con respecto a los moles de KPS) de aproximadamente 1, comienzan a producirse retardos importantes en las polimerizaciones a partir de algún momento durante el tiempo de reacción, impidiendo que se alcance la conversión total del AA. Esto es válido tanto para las reacciones llevadas a cabo a 60 °C como a 70 °C.
4. El ácido mercaptoacético permitió efectuar un mejor control de la evolución de las MMs a lo largo de la reacción, que el 2-mercaptoetanol. En condiciones de reacción similares, las MMs finales obtenidas con ácido mercaptoacético resultaron un poco menores y más uniformes durante la polimerización.
5. A partir del esquema cinético propuesto, se pudo desarrollar un modelo matemático simple para las reacciones realizadas sin CTA, el cual fue capaz de predecir de forma aceptable las principales variables de reacción: conversión, M_n , M_w , polidispersidad y grados de ramificación. Los análisis de NMR ^1H y NMR ^{13}C confirmaron las hipótesis adoptadas para el mecanismo de reacción propuesto en esta Tesis: a) presencia de ramificaciones producidas por transferencia intra- e intermolecular al polímero; b) terminación por combinación; c) ausencia de escisión β en las cadenas crecientes.
6. De acuerdo al modelo desarrollado, la mayor proporción de las ramificaciones son cortas, y se originan en las reacciones de “backbiting”, produciéndose una proporción mucho menor de ramificaciones largas por transferencia al polímero.
7. Según las predicciones del modelo, mayoritariamente verificadas en forma experimental, la política de adición del monómero bajo condiciones de inanición (con conversiones fraccionales muy próximas a la unidad) contribuye a controlar las

masas molares y asegurar condiciones isotérmicas. Sin embargo esta condición favorece el incremento de los grados de ramificación.

8. Con la aplicación del modelo estadístico y la rutina matemática de corrección del ensanchamiento del cromatograma y corrimiento del V_p , fue posible estimar las masas molares (y la incertidumbre asociada a la medición) de los PAA sintetizados, de forma satisfactoria.

5.3 Sugerencias para trabajos futuros

Para trabajos futuros de investigación se sugiere:

1. Procurar desacoplar el control de las MMs respecto de la velocidad de polimerización, investigando otros CTAs solubles en agua que no causen retardos en la polimerización y que conduzcan a menores MMs.
2. Considerar la alimentación parcial del iniciador, además del monómero y del CTA, de forma “semibatch”, con el objetivo de controlar las MMs y contrarrestar el retardo que típicamente se observa aproximadamente a la mitad del tiempo de reacción.
3. Extender el modelo matemático desarrollado considerando la inclusión de CTAs y su efecto sobre el control de las MMs y sobre la velocidad de polimerización.
4. Como se mencionó anteriormente, una desventaja de llevar a cabo la polimerización “semibatch” en solución del AA bajo una política “semibatch” cercana a la condición de inanición del monómero es que, al existir una baja concentración del mismo durante el tiempo de alimentación al reactor, se incrementa la probabilidad de las reacciones de transferencia intra- e intermolecular, aumentando las ramificaciones de las cadenas de polímero. Se sugiere investigar la forma de reducir este efecto indeseable, por ejemplo a través de la incorporación de compuestos con grupos –OH que sean capaces de formar enlaces puente de hidrógeno con los grupos carbonilos y así disminuir el efecto del “backbiting” y de la transferencia al polímero en la estructura molecular del PAA.
5. En cuanto a la caracterización de PAA por SEC/DR; se plantea:
 - 5.1 Desarrollar un algoritmo computacional más completo, en cuanto al rango de MMs en que se pueda aplicar, para la corrección del corrimiento del V_p y del ensanchamiento del cromatograma.

- 5.2 Comparar y evaluar las curvas de calibración en base a pululanos frente a otras con estándares de PAA, para garantizar una mayor exactitud de los resultados.
- 5.3 Evaluar el uso de funciones polinómicas más complejas para las curvas de calibración, con el objetivo de mejorar la precisión y disminuir la incertidumbre de los resultados.
- 5.4 Evaluar la aplicabilidad de simulaciones de Monte Carlo para estimar la incertidumbre en la medición de las MMs.

NOMENCLATURA

Principales variables, reactivos y productos

a	exponente de la ecuación de Mark-Houwink (adimensional)
a	valor de la ordenada al origen ajustada por regresión lineal [$\log(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$]
b	valor de la pendiente ajustada por regresión lineal [$\log(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})\cdot\text{mL}^{-1}$]
BD	frecuencia del número de ramificaciones con respecto al número de enlaces de unidades de monómero (%)
BD_l	frecuencia de ramificaciones de cadena larga (%)
BD_s	frecuencia de ramificaciones de cadena corta (%)
c	concentración cromatográfica ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_{fX}	constante relativa de transferencia a la especie X ($X = \text{monómero, solvente, CTA, iniciador}$) (adimensional)
C=O	carbonilos
Cq	carbonos cuaternarios
D_n	polidispersidad (adimensional)
D'_n	Polidispersidad de las cadenas vivas (adimensional)
f	factor de eficiencia del iniciador ($0 < f < 1$) (adimensional)
F	caudal volumétrico del fluido carrier ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)
F_j	caudal molar de la especie j ($j = \text{AA, agua, ME, MA}$) ($\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$)
f_m	fracción de sólidos (en masa) en la solución (adimensional)
FT	tiempo total de alimentación del ácido acrílico (min)
H_i	valor de la ordenada del cromatograma (altura)
i	longitud media de la cadena con transferencia de cadena (en unidades)
i_0	longitud media de la cadena sin transferencia de cadena (en unidades)
I_2	molécula de iniciador
I^\bullet	radical primario activo
k	factor de cobertura (adimensional)
K'	constante de ajuste característica del sistema polímero-solvente (adimensional)
K_a	factor de la ecuación de Mark-Houwink (adimensional)

k_{bb}	constante de velocidad de la transferencia intramolecular al polímero (min^{-1})
k_d	constante de velocidad de disociación del iniciador (min^{-1})
k_{fCTA}	constante de velocidad de transferencia al CTA ($\text{L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
k_{fM}	constante de velocidad de transferencia al monómero ($\text{L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
k_{fP}	constante de velocidad de transferencia al polímero ($\text{L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
k_{fX}	constante de velocidad de transferencia a la especie X ($\text{L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
K_H	constante de Huggins (g.dL^{-1})
k_p	constante de velocidad de propagación ($\text{L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
k_p^j	constante de velocidad de propagación de la etapa de iniciación ($\text{L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
$k_{p,sec}$	constante de velocidad de propagación de los radicales secundarios ($\text{L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
$k_{p,tert}$	constante de velocidad de propagación de los radicales terciarios ($\text{L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
k_t	constante de velocidad de terminación global
k_{tc}	constante de velocidad para la terminación por combinación ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
k_{td}	constante de velocidad de terminación por desproporción ($\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
M	monómero
m	número de réplicas de cada análisis
M_0	masa molar del monómero (ácido acrílico = 72.07 g.mol^{-1})
M_j	masa molar de la especie j ($j = \text{AA}$, agua, KPS, etc.)
M_n	masa molar promedio en número (g.mol^{-1})
M_p	masa molar nominal del estándar de pululanos (g.mol^{-1})
M_p	valor nominal de la MM correspondiente al pico cromatográfico de un PAA (g.mol^{-1})
M_v	masa molar promedio viscométrica (g.mol^{-1})
M_w	masa molar promedio en masa (g.mol^{-1})
n	número de unidades de monómero añadido durante la propagación
N_j	número de moles de la especie j ($j = \text{AA}$, agua, KPS, etc.)
P_n ó P_m	polímero muerto con n ó m unidades monoméricas unidas
P_n^\bullet	macroradical propagante de formado por n unidades de monómero
Q	molécula resultante de la combinación de dos radicales tioles primarios

Q_{In}	factor de corrección del índice de polidispersidad (adimensional)
R^2	Coefficiente de correlación cuadrático (adimensional)
r_{SEC}	mitad del ancho de la distribución entre sus puntos de inflexión (mL)
R_i	velocidad de iniciación ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
R_{sec}^{\bullet}	radical centrado en un carbono secundario
R_{tert}^{\bullet}	radical centrado en un carbono terciario
R_t	velocidad de terminación ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
$[R^{\bullet}]$	Concentración total de radicales
s	desviación estándar experimental
S	Solvente
s_a	desviación estándar de la ordenada al origen al calcular $[\eta]$ (dL.g^{-1})
s_b	desviación estándar de la pendiente [$\log(\text{g.mol}^{-1}).\text{mL}^{-1}$]
$S_{(\log M_p/V_p)}$	desviación estándar de los residuos [$\log(\text{g.mol}^{-1}).\text{mL}^{-1}$]
s_m	desviación estándar del promedio
s_{V_p}	incertidumbre asociada a los V_p (mL)
t	tiempo (min)
T_r	temperatura de reacción en el reactor ($^{\circ}\text{C}$)
U	incertidumbre expandida (%)
u_c	incertidumbre combinada (%)
u_{cal}	incertidumbre global para las curvas de calibración (adimensional)
u_{corr}	promedio geométrico de la incertidumbre de M_n y M_w agrupado (%)
$u\bar{M}_{p_i}$	incertidumbre estándar agrupada (adimensional)
$uM_{p_i}(\%)$	incertidumbre estándar porcentual de las masas molares
u_{prom}	promedio geométrico de la incertidumbre de M_n y M_w (%)
V	volumen de la solución en el reactor (L)
V_e	volumen de elución o retención (mL)
V_e	volúmenes de elución (o retención) (mL.min^{-1})
$V_{e(c \approx 0)}$	volumen de retención a dilución infinita (mL)

$V_{e(c>0)}$	volumen de retención a una dada concentración c (mL)
\hat{V}_{hcp}	volumen hidrodinámico efectivo del pico (mL)
v_j	volumen molar de la especie j a la temperatura de reacción ($j = \text{AA, agua, etc.}$)
V_p	volúmenes de elución (o retención) de los picos ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)
w_{MAA}^0	fracción másica inicial de MAA en solución (adimensional)
X	monómero, iniciador, agente de transferencia o solvente
X^*	pequeño radical generado durante la reacción de transferencia
x	conversión fraccional (adimensional, %)
x_a	conversión total (%)
x_f	conversión final (%)
x_p	conversión del monómero en un sistema batch (adimensional).

Símbolos griegos

α	probabilidad de propagación (adimensional)
α	grado de ionización de una especie en solución (adimensional)
$\Delta M_p(V_i)\%$	porcentaje de desviación de la MM de cada estándar con respecto a la curva de calibración
η_r	viscosidad relativa (adimensional)
η	viscosidad de la solución (segundos)
η_0	viscosidad del solvente puro (segundos)
η_{sp}	viscosidad específica (adimensional)
η_{red}	viscosidad reducida ($\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$)
η_{inh}	viscosidad inherente ($\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$)
$[\eta]$	viscosidad intrínseca ($\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$)
λ_k	momento de orden k ($k = 0, 1, 2$) de la distribución en número de longitudes de cadenas muertas ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
μ_n	longitud de cadena media en base al número (adimensional)

μ_w	longitud de cadena media en base a la masa (adimensional)
μ'_n	longitud promedio de las cadenas vivas en número (adimensional)
μ'_w	longitud promedio de las cadenas vivas en masa (adimensional)
ν_k	momento de orden k ($k = 0, 1, 2$) de la distribución en número de longitudes de cadenas vivas (mol.L^{-1})
ρ_j	densidad de la especie j ($j = \text{AA, agua, PAA, KPS, etc.}$) (g.L^{-1}).

REFERENCIAS

- Anseth, K.; Scott, R.; Peppas, N. "Effects of Ionization on the Reaction Behavior and Kinetics of Acrylic Acid Polymerizations", *Macromolecules* 29, p 8380-8312 (1996).
- Areizaga, J.; Cortázar, M.; Elorza J.; Iruin, J. "Polímeros", Editorial Síntesis, Cap 3 y 7, España (2002).
- Bartlett, P.; Nozaki, K. "Polymerization of allyl compounds. IV. Emulsion polymerization of allyl acetate", *Journal of Polymer Science* 3, p 216-222 (1948).
- BASF, Celanese, Elf, Rohm and Hass, Union Carbide. "Ácido Acrílico: Guía de Seguridad y Manejo", tercera edición, p 2, 9-10 (1996).
- Behrman, E. J.; Edwards, J. O. "The thermal decomposition of peroxodisulphate ions", *Rev. Inorg. Chem.* 2, p 179-182 (1980).
- Belenkii, B.; Vilenchik, L. "Modern Liquid Chromatography of Macromolecules", Cap 5, Elsevier/North-Holland Inc., New York (1983).
- Billmeyer, F. "Textbook of Polymer Science", 3rd ed. Cap 3, Wiley, New York (1984).
- BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML. "Guía para la expresión de la incertidumbre de medida (GUM)", 3^a edición en español, Centro Español de Metrología (2009).
- BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO. IUPAP, OIML. "Vocabulario Internacional de Metrología – Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM)", 3^a edición en español, Centro Español de Metrología (2008).
- Bokias, G.; Durand, A.; Hourdet, D. "Molar mass control of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(acrylic acid) in aqueous polymerization initiated by redox initiators based en persulfates", *Macromol. Chem. Phys.* 199, p 1387-1392 (1998).
- Bonnet, C.; Mongoin, J.; Ravet, G.; Suau, J. M. French Patent, FR2655875 Coatex (1991).
- Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A. "Polymer Handbook", 4th edition, secciones II y VII, J. Wiley & Sons, New York (1998).
- Braun, D.; Cherdron, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B. "Polymer Synthesis: Theory and Practice", 4th ed. Cap 2, Springer, Germany (2005).

- Buback, M.; Hesse, P.; Hutchinson, R.; Kasák, P.; Lacík, I.; Stach, M.; Utz, I. “Kinetics and Modeling of Free-Radical Batch Polymerization of Nonionized Methacrylic Acid in Aqueous Solution”, *Ind Eng. Chem. Res.* 47, p 8197-8204 (2008).
- Buback, M.; Hesse, P.; Lacík, I. “Propagation Rate Coefficient and Fraction of Mid-Chain Radicals for Acrylic Acid Polymerization in Aqueous Solution”, *Macromolecular Rapid Communication* 28, p 2049–2054 (2007).
- Castignolles, P.; Gaborieau, M. “Transfer to polymer and branching in the radical polymerization of acrylates”, Max Planck Institute for Polymer Research, p 1-3, Mainz, Germany (2009).
- Chiantore, O. “Encyclopedia of Chromatography: Calibration of GPC–SEC with Universal Calibration Techniques”, p 1–3, Edited by Jack Cazes (2004).
- Crowley, T.; Choi, K. “Calculation of Molecular Weight Distribution from Molecular Weight Moments in Free Radical Polymerization”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, p 1419-1423 (1997).
- Cutié, S.; Smith, P.; Henton, D.; Staples, T.; Powell, C. “Acrylic Acid Polymerization Kinetics”, *J Polym Sci B: Polym Phys* 35, p 2029-2047 (1997).
- Czech, Z. “Inhibition of Radical Polymerization in Solvent-Based System (Security of Solvent-Based Radical Polymerization of PSA-Acrylic in a Plant Reactor)”, *Journal of Applied Polymer Science* 87, p 1354-1357 (2003).
- Diccionario Ilustrado Océano de la Lengua Española, Editorial Océano, S. L., p 885 (2002).
- Dubé, M.; Soares, J.; Penidis, A.; Hamielec, A. “Mathematical Modeling of Multicomponent Chain-Growth Polymerizations in Batch, Semibatch, and Continuous Reactors: A Review”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, p 996-1015 (1997).
- Dubin, P. “Aqueous Size-Exclusion Chromatography”, Cap 4, Elsevier Science Publishing Company Inc., New York (1988).
- Dubin, P.L. “Aqueous Size-Exclusion Chromatography”, Cap. 1, Elsevier Science Publishers B.V. (1988).
- Ebdon, J.; Huckerby, T.; Hunter, T. “Free-radical aqueous slurry polymerizations of acrylonitrile: 1. End-groups and other minor structures in polyacrylonitriles initiated by potassium persulfate/sodium metabisulphite”, *Polymer* 35(2), p 250-256 (1994a).

- Ebdon, J.; Huckerby, T.; Hunter, T. "Free-radical aqueous slurry polymerizations of acrylonitrile: 2. End-groups and other minor structures in polyacrylonitriles initiated by potassium persulfate/sodium bisulfate", *Polymer* 35(21), p 4659-4664 (1994b).
- Fernández, I. "Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera", *Revista Iberoamericana de Polímeros*, p 1-14 (2003).
- FMC Corporation. "Persulfates: Technical Information", p 10 (2001).
- Fogler, S. "Elements of Chemical Reaction Engineering", 3rd ed. Cap 7, Prentice Hall International (1999).
- Fu, D.; Wu, S.; He, X.; Ni, J. "Preparation and property analysis of polyacrylate dispersant for calcium carbonate", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 326, p 122-128 (2008).
- García, R.; Porcar, I.; Campos, A.; Figueruelo, J. "Cromatografía de Exclusion Molecular de (Bio)polielectrolitos", *Revista Iberoamericana de Polímeros* Vol. 3(1) p 48-58 (2002).
- Gugliotta, L., Salazar, A.; Vega, R.; Meira, G. "Emulsion Polymerization of Styrene. Use of n-Nonyl Mercaptan for Molecular Weight Control", *Polymer* 42(7), p 2719-2726 (2001).
- Gugliotta, L.; Couso, D.; Meira, G. "MWD Control in Continuous Free-Radical Polymerizations through Forced Oscillations of the Transfer Agent Feed", *J. of Appl. Polymer Sci.* 42, p 2903-2913 (1991).
- Henríquez, C.; Bueno, C.; Lissi, E.; Encinas, M. "Thiols as chain transfer agents in free radical polymerization in aqueous solution", *Polymer* 44, p 5559-5561. (2003).
- Henton, E.; Powell, C.; Robert, E. "The decomposition of Sodium Persulfate in Presence of Acrylic Acid", *Journal of Applied Polymer Science* 64, p 569-600 (1997).
- Hernández Barajas, J; Mondragón, J.; Muñiz, O. "Síntesis a nivel de laboratorio de poliacrilatos de sodio de bajo peso molecular para la industria cerámica: comparación de diferentes alternativas de síntesis", *Revista Iberoamericana de Polímeros* Vol. 11(6) p 387-406 (2010).
- Heuts, J.; Davis, T.; Russell, G. "Comparison of the Mayo and chain length distribution procedures for measurement of chain transfer constants", *Macromolecules* 32(19), p 6019-6030 (1999).

- Heuts, J.; Russell, G.; Smith, G.; Van Herk, A. "The Importance of Chain-Length Dependent Kinetics in Free-Radical Polymerization: A Preliminary Guide", *Macromolecular Symposia Special Issue: Radical Polymerization: Kinetics and Mechanism*, Volume 248, Issue 1, p 12–22, (2007).
- Högfeldt, E.; Miyakima, T.; Marinski, J.; Muhammed, M. "Application of a simple three-parameter model to titration data for some linear polyelectrolytes". *Acta Chem. Scand.* 1989, 43, 496 (1989).
- Hunkeler, D. "Mechanism and kinetics of the persulfate-initiated polymerization of acrylamide", *Macromolecules*, 24(9), p 2160-2171 (1991).
- IUPAC. "Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (The "Gold Book")", p 1821, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- Jenkins, A.; Kratočvíl, P.; Stepto, R.; Suter, U. "Glossary of basic terms in polymer science", IUPAC, *Pure and Applied Chemistry* 68, p 2287–2311 (1996).
- Kabanov, V.; Kurilova, A.; Topchiev, D. "Effect of pH on the growth rate constant during radical polymerization of methacrylic acid in aqueous solutions", *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya B: Kratkie Soobshcheniya* 15: p 712-715 (1973).
- Kabanov, V.; Topchiev, D.; Karaputadze, T.; Mkrtchian, L. "Kinetics and mechanism of radical polymerization of weak unsaturated acids in aqueous solutions", *European Polymer Journal* 11(2): p 153-159 (1975).
- Katchalsky, A.; Blauer, G. "Kinetics of methacrylic acid polymerization in aqueous solution", *Faraday Society Transactions* p 1360-1370 (1951).
- Kazakevich, Y.; Lobrutto, R. "HPLC for Pharmaceutical Scientists", Cap 6, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (2007).
- Kobatake, S.; Yamada, B. "Severely Hindered Propagation and Termination Allowing Radical Polymerization of α -Substituted Acrylate Bearing a Bis(carbomethoxy)ethyl Group", *Macromolecules*, 28(12): 4047 (1995).
- Kolthoff, I.M., Miller, I.K., "The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium", *J Am Chem Soc* 73, p 3055–3059 (1951).

- Kostanski, L.; Keller, D.; Hamielec, A. "Size-exclusion Chromatography: a review of calibration methodologies", *J. Biochem. Biophys. Methods* 58, p 159–186 (2004).
- Kuss, H.; Kromidas, S. "Quantification in LC and GC: a practical guide to good chromatographic" Cap 13, Wiley-VCH (2009).
- Lacík, I.; Beuermann, S.; Buback, M. "PLP-SEC Study into Free-Radical Propagation Rate of Nonionized Acrylic Acid in Aqueous Solution", *Macromolecules*, Vol. 36, N° 25 p 9355-9363 (2003).
- Lacík, I.; Beuermann, S.; Buback, M. "PLP-SEC Study into the Free-Radical Propagation Rate Coefficients of Partially and Fully Ionized Acrylic Acid in Aqueous Solution", *Macromol. Chem. Phys.* 205, p 1080-1087 (2004).
- Lacík, I.; Beuermann, S.; Buback, M. "Aqueous Phase size-Exclusion-Chromatography Used for PLP-SEC Studies into Free-Radical Propagation Rate of Acrylic Acid in Aqueous Solution", *Macromolecules* 34, p 6224-6228 (2001).
- Lacík, I.; Ucnovác, L.; Kukucková, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Beuermann, S. "Propagation Rate Coefficient of Free-Radical Polymerization of Partially and Fully Ionized Methacrylic Acid in Aqueous Solution", *Macromolecules* 42, p 7753-7761 (2009).
- Manickam, S.; Venkatarao, K.; Chandra, U.; Subbaratnam, N. "Polymerization of Methacrylic Acid Initiated by Peroxodisulphate in Aqueous Solution", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, Vol. 16, p 2701-2702 (1978).
- Manickam, S.; Venkatarao, K.; Subbaratnam. "Kinetic of polymerization of acrylic acid and sodium-acrylate by peroxodisulphate in aqueous solution-effect of pH and Ag⁺ catalysis", *European Polymer Journal* 15, p 483-487 (1979).
- Matyjaszewski, K.; Thomas, D. "Handbook of Radical Polymerization", Cap 3 y 12, John Wiley & Sons, Inc. Publication (2002).
- Mayo, F. "Chain transfer in the polymerization of styrene: The reaction of solvents with free radicals", *Am. Soc.*: 65, p 2324-2329 (1943).
- Miller, J. N.; Miller, J. C. "Estadística y Quimiometría para Química Analítica". 4ª edición, Cap 5, Prentice Hall, España (2002).
- Minari, R.; Gutierrez, C.; Brandolini, M.; Gonzalez, V.; Yossen, M.; Vega, J.; Gugliotta, L. "Solution polymerization of acrylic acid. A semicontinuous strategy for

- controlling the molar masses and the reaction temperature”, XVIII Internacional Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA), Praga, Rep. Checa (2008a).
- Minari, R.; Rodriguez, V.; Estenoz, D.; Vega, J.; Meira, G.; Gugliotta, L. “Emulsion Polymerization of Isoprene. Estimation of the Branching Exponent with the Help of a Mathematical Model”, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 116, No. 1, p 590 (2010).
- Minari, R.; Vega, R.; González, M.; Meira, G.; Gugliotta, L. “Emulsion Polymerization of Styrene with iso-octyl-3-mercaptopropionate as Chain Transfer Agent”. *J. Appl. Polym. Sci.* 109, p 3944-3952 (2008b).
- Minari, R.J.; Gugliotta, L.; Vega, J.; Meira, G. “Continuous Emulsion Copolymerization of Acrylonitrile and Butadiene: Simulation Study for Reducing Transients during Changes of Grade”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, p 7677-7683. (2007).
- Moad, G.; Chiefari, J.; Mayadunne, R.; Moad, C.L.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. “Initiating free radical polymerization”, *Macromolecular Symposia*, 182(3): 65 (2002).
- Mori, S. “Encyclopedia of Chromatography: GPC–SEC: Effect of Experimental Conditions”, p 1–2, Edited by Jack Cazes (2004).
- Negrete, N. “Síntesis y Caracterización del Poli(ácido acrílico) de Bajo Peso Molecular”, Cap 2: Síntesis, Tesis de Maestría en Química, Universidad Autónoma Metropolitana, México (2001).
- Netopilík, M. “Statistical properties of the band-broadening function”, *Journal of Chromatography A*, 1133, p 95–103 (2006).
- Norma ASTM D 2857-95. “Standard Practice for Dilute Solution Viscosity of Polymers”, ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D2857-95R07 (2006).
- Odian; G. “Principles of polymerization”, 4th ed. Cap 3, Wiley, Hoboken, N.J. (2004).
- Olaj, O.; Vana, P.; Zoder, M.; Kornherr, A.; Zifferer, G., “Is the rate constant of chain propagation k_p in radical polymerization really chain-length independent?”, *Macromolecular Rapid Communications*, 21(13): 913 (2000).
- Omidian, H.; Zohuriaan-Mehr M.; Bouhendi, H. “ Aqueous solution polymerization of neutralized acrylic acid using $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ redox pair system under

- atmospheric conditions”, *International Journal of Polymeric Materials* 52, p 307-321 (2003).
- Painter, P.; Coleman, M. “Fundamentals of Polymer Science”, 2nd ed. Cap 10, Technomic Publication, Pennsylvania (1997).
- Puglisi, C.; Kornblit, F. “Incertidumbre de medición en química analítica. Recta de calibración”, *Boletín Informativo del Sistema Interamericano de Metrología* N° 8, p 5-19 (2002).
- Quan, C. “High-Temperature Free-Radical Polymerization of n-Butyl Acrylate”, Cap 2: Intramolecular Chain Transfer, Doctoral Thesis, Drexel University, USA (2002).
- Rantow, F.; Soroush, M.; Grady, M. “Optimal Control of a High-Temperature Semi-Batch Solution Polymerization Reactor”, American Control Conference. Portland, OR, USA (2005).
- Richards, J.; Congalidis, J. “Measurement and control of polymerization reactors”, *Computers and Chemical Engineering* 30 p 1447–1463 (2006).
- Rintoul, I.; Wandrey, C. “Polymerization of ionic monomers in a polar solvents: kinetics and mechanism of the free radical copolymerization of acrylamide/acrylic acid”, *Polymer* 46, p 4525-4532 (2005).
- Riu, J.; Maroto, A.; Boqué, R.; Rius, F. “Determinación de la trazabilidad en medidas químicas”, *Técnicas de Laboratorio* 261 p 312-315, Grupo de Quimiometría, Cualimetría y Nanosensores, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona (2001).
- Rivero, P.; Herrera, R. “Análisis de Modelos Cinéticos de Polimerización vía Simulación Matemática”, *Información Tecnológica* 19(4), p 25-34 (2008).
- Salazar, A.; Gugliotta, L., Vega, R.; Meira, G. “Molecular Weight Control in a Starved Emulsion Polymerization of Styrene”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, p 3582-3591 (1998).
- Schork, J.; Deshpande, P.; Leffew, K. “Control of Polymerization Reactors”, Cap 1 y 2, Marcel Dekker, Inc., New York (1993).
- Scott, R.; Peppas, N. “Kinetic study of Acrylic Acid solution Polimerization”, *AIChE Journal* 43(1), p 135-144 (1997).
- Seymour, R.; Carraher, C. “Polymer Chemistry: An Introduction”, Cap 3, Marcel Dekker, Inc., New York (1995).

- Song, M.; Hu, G.; Li, X.; Zhao, B. "Study on the concentration effects in size exclusion chromatography VII. A quantitative verification for the model theory of concentration and molecular mass dependences of hydrodynamic volumes for polydisperse polymers". *Journal of Chromatography A*, 961 p 155–170 (2002).
- Sorci, G. and Reed, W. "Electrostatically enhanced second and third virial coefficients, viscosity and interparticle correlations for linear polyelectrolytes", *Macromolecules* 35, p 5218-5227 (2002).
- Spychaj, T. "Low Molecular Weight Polymers of Acrylic Acid and Copolymers with Styrene", *Progress in Organic Coatings*, 17, p 71-88 (1989).
- Stepo, R.; Horie, K.; Kitayama, T.; Abe, A. "Mission and challenges of polymer science and technology", *Pure Appl. Chem.*, 75, No. 10, p. 1359–1369 (2003).
- Stevens., M.P. "Polymer chemistry : an introduction", Oxford University Press, Cap 2, New York (1999).
- Striegel, A.; Yau, W.; Kirkland, J.; Bly, D. "Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography", 2nd ed. Cap 9, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2009).
- Swift, G.; "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", John Wiley and Sons, Inc., vol. 1 (2005).
- Sykes, P. "A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry", 6th ed. Cap 11, John Wiley & Sons, Inc. Publication (1985).
- Tyner, D.; Soroush, M.; Grady, M.; Richards, J.; Congalidis, J. "Mathematical modeling and optimization of a semi-batch polymerization reactor", Department of Chemical Engineering, Drexel University, p 1-6 (2000).
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Publishers, Inc., vol. A21 (1992).
- UNEP (United Nations Environment Programme) and OECD/SIDS (Organization for Economic Co-Operation and Development/ Screening Information Data Sets). "Persulfates", p 7 (2005).
- Valdebenito, A.; Encinas, M. "Thiophenols as chain transfer agents in the polymerization of vinyl monomers", *Polymer* 46, p 10658-10662 (2005).
- Vega, R.; Gugliotta, L.; Meira, G. "Emulsion Copolymerization of Acrylonitrile and Butadiene. Semi-Batch Strategies for Controlling Molecular Structure on the Basis

- of Calorimetric Measurements”, *Polymer Reaction Engineering*, 10(1&2), p 59-82 (2002).
- Vicente, M.; BenAmor, S.; Gugliotta, L., Leiza, J.; Asua, J. “Control of Molecular Weight Distribution in Emulsion Polymerization Using On-Line Reaction Calorimetry”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, p 218-227 (2001).
- Wang, W.; Hutchinson, R. “High Temperature Semibatch Free Radical Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate”, *Polymer Reaction Engineering* Vol. 289, Issue 1, p 33–42 (2010).
- Williams, P. “Handbook of Industrial Water Soluble Polymers”, Cap 3, Blackwell Publishing Ltd. UK (2007).
- Wu, C. “Handbook of Size Exclusion Chromatography”, 2nd ed. Cap 1, Marcel Dekker, Inc., New York (1995).
- Yossen, M. “Caracterización de Polímeros Sintéticos y Naturales por Cromatografía Líquida de Exclusión. Estimación del Ensanchamiento Instrumental y Otros Problemas”. Capítulo VI: SEC de Fase Acuosa: Análisis de Algunos Polielectrolitos y Biopolímeros. Tesis de Doctorado en Tecnología Química, FIQ-UNL (2006).
- Zetterlund, P.; Busfield, W.; Jenkins, I. “Free Radical Polymerization of Acrylonitrile: Mass Spectrometric Identification of the Nitroxide-Trapped Oligomers Formed in and Estimated Rate Constants for Each of the First Eight Propagation Steps”, *Macromolecules*, 32(24): 8041 (1999).