

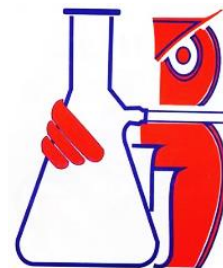


**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD  
AUTÓNOMA DE PUEBLA**

---

---

---



**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS.**

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA COPOLIMERIZACIÓN DE  
ESTIRENO-ANHÍDRIDO MALEICO VÍA DESACTIVACIÓN  
REVERSIBLE RAFT**

**TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
LICENCIATURA EN QUÍMICA**

PRESENTA:

**VICTOR MARTIN DÍAZ GARCÍA**

Directores:

*Externo*

**Dr. JUAN JOSÉ BENVENUTA TAPIA**

Departamento de Desarrollo de Productos y Procesos, Resirene S.A. de C.V.

*Interno*

**Dr. JORGE RAÚL CERNA CORTEZ**

Director de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP

Septiembre, 2016

## Dedicatoria

Esta Tesis es dedicada a todas las personas que siempre creyeron en mí y a quienes me han apoyado a lo largo de mi vida: mi familia, mi mamá, Papá, Hermanos, mi novia y mis amigos con los que he compartido muchas experiencias gracias a todos ustedes.

*“Oye jamás permitas que te digan que no puedes hacer algo, tampoco yo, si tienes un sueño, tienes que perseguirlo, las personas que no llegan muy lejos te dicen que tú serás como ellos, si sueñas algo realízalo punto.”*



## **Agradecimientos**

Agradezco a la empresa *Resirene S.A. de C.V.*, en particular al *M.I.Q. José Martín Hernández Valdez* por darme la oportunidad de realizar este proyecto de tesis, por las facilidades otorgadas durante mi estancia en laboratorio de síntesis y caracterización de polímeros.

Así también agradezco enormemente a mi director de tesis por parte de Resirene a el *PhD. Juan José Benvenuta Tapia*, por su gran apoyo, su tiempo, paciencia, amistad, por sus conocimientos transmitidos durante el desarrollo de este trabajo, reiterándole mi respeto, admiración, como persona y como doctor. Así, mismo agradezco a mi asesor de tesis por parte de la universidad al *Dr. Jorge Raúl Cerna Cortez* por hacer posible el vínculo entre la empresa y la universidad, y por sus observaciones y contribuciones al presente documento.

Extiendo mis agradecimientos a los integrantes de la Planta Piloto Continua (*Pedro, Emanuel, Aarón, Luis*), al Laboratorio de aplicaciones (*Luis Reyes, Francisco Méndez*) y a los operadores (*Tony, Rubén, John*), de la misma manera al Laboratorio de calidad de Continuos (*Carlos Cortes, Laura Ivón*) por todas las facilidades otorgadas durante el desarrollo de esta tesis.

Y sobre todo agradezco a mis padres, *María Delfina y José Clemente*, por darme la vida, por todo su apoyo, paciencia, amor y cariño, gracias a ustedes he llegado hasta donde estoy y todo lo que soy, siempre serán los motores para seguir adelante gracias por conducirme por el camino correcto y a mis hermanos *Rafael y Clemente* por su apoyo.

Agradezco a mi novia a *Sara Tecaxco*, por su apoyo, compañía, por sus enseñanzas, cariño, y amor y a toda su familia.

Además a mis amigos que siempre me apoyaron en la universidad a *Iván Zelocualtecatl*, el *Dr. Henoc Flores Segura* con su equipo de trabajo por compartir de su experiencia en mi vida profesional y en Resirene, *PhD. Juan José (el Doc Juanjo)*, *Heber Alberto (Heberto)*, *María Isabel (Chabela)*, *Erick Osvaldo*, *Emanuel (Flaquillo)*, *Pablito Cruz* y *René Benítez*.



## Resumen

En este trabajo se describe la problemática del tema y se plantean las estrategias para resolverla. Se discuten los principales aspectos teóricos de la tesis, primero se describen la polimerización por radicales libres y la radicalica controlada o desactivación reversible, con un enfoque más detallado en la polimerización RAFT y se hace una discusión sobre la copolimerización de estireno con anhídrido maleico. Enseguida se presenta la teoría o aspectos relevantes sobre el estudio cinético de reacciones vía calorimetría diferencial de barrido. Se describe el desarrollo experimental para la cinética de las reacciones de copolimerización mediante calorimetría diferencial a condiciones no-isotérmicas e isotérmicas en celdas especiales de alta presión de 100  $\mu\text{L}$ . Finalmente se presentan los resultados obtenidos en las reacciones de copolimerización de estireno-anhídrido maleico usando esta técnica de polimerización y finalmente se presentan las conclusiones de este trabajo y recomendaciones de este trabajo de tesis.



## Tabla de Contenido

Agradecimientos .....	2
Resumen .....	3
Tabla de Contenido .....	4
Lista de Figuras .....	6
Lista de Tablas.....	8
Lista de Siglas .....	9
<b>1 CAPÍTULO I: ANTECEDENTES .....</b>	<b>11</b>
1.1 Introducción.....	12
1.2 Justificación.....	14
1.3 Objetivo general .....	15
1.4 Objetivos particulares.....	15
1.5 Hipótesis.....	15
<b>2 CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>16</b>
2.1 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA Y CONTROLADA .....	17
2.1.1 Polimerización por radicales libres (PFR).....	17
2.1.2 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA (CRP).....	20
2.1.3 Polimerización radicalica de transferencia de cadena reversible por adición-fragmentación (RAFT) .....	21
2.1.4 Mecanismo RAFT .....	24
2.2 Copolimerización .....	27
2.2.1 Generalidades del anhídrido maleico .....	29
2.2.2 Copolimerización del SMA.....	30
<b>3 CAPÍTULO III: METODOLOGÍA .....</b>	<b>32</b>
3.1 CINÉTICA DE COPOLIMERIZACIÓN POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) .....	33
3.1.1 Teoría cinética no-isotérmica (Dinámica) .....	34
3.1.2 Método de OFW .....	35
3.2 Materiales .....	39
3.3 Desarrollo experimental .....	40
<b>4 CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>43</b>
4.1 Resultados y discusión .....	44
4.1.1 Análisis cinético dinámico o no-isotérmico .....	45



4.1.2	Determinación de parámetros cinéticos usando el método OFW .....	50
4.1.3	Método Isotérmico .....	55
4.1.4	Caracterización por espectroscopía de infrarrojo y por cromatografía de permeación en gel. 63	
<b>5</b>	<b>CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES DE TRABAJO FUTURO.....</b>	<b>66</b>
5.1	Conclusiones .....	67
5.2	Referencias .....	69



## Lista de Figuras

Figura 1. Proceso de iniciación de una polimerización radicalica. ....	17
Figura 2. Adición cola del radical tert-butoxi al C=C del estireno. ....	17
Figura 3. Reacción de propagación. ....	18
Figura 4. Esquema cinético de la etapa de propagación. ....	19
Figura 5. Transferencia de cadena. ....	19
Figura 6. Posibles reacciones en la etapa de terminación por combinación y desproporción. ....	19
Figura 7. La terminación de los radicales primarios. ....	20
Figura 8. Reacción de inhibición. ....	20
Figura 9. Diferentes clases de estructuras reactivas usados como agentes RAFT. ....	22
Figura 10. Mecanismo general de la polimerización RAFT. ....	23
Figura 11. Polimerización general de un copolímero dibloque $M_A-M_B$ . ....	23
Figura 12. Polimerización general del copolímero tribloque $M_A-M_B-M_A$ . ....	24
Figura 13. Copolímero estadístico. ....	28
Figura 14. Copolímeros alternados. ....	28
Figura 15. Copolímeros en bloque. ....	28
Figura 16. Copolímeros segmentados o multibloque. ....	28
Figura 17. Copolímero de injerto o ramificado. ....	29
Figura 18. Estructura molecular del anhídrido maleico. ....	29
Figura 19. Reacción Diels-Alder entre dos moléculas de estireno en la iniciación térmica. ....	31
Figura 20. Dispositivos del DSC Q1000 Instruments. ....	34
Figura 21. Integración de los termogramas dividiendo el área total del termograma en áreas parciales: a) Dinámico, b) Isotérmico. ....	35
Figura 22. Selección de método de DSC para el estudio cinético. ....	39
Figura 23. a) DSC Q1000 TA Instruments, con b) auto-muestreador y c) celdas herméticas de alta presión. ....	40
Figura 24. Espectrofotómetro de FTIR. ....	41
Figura 25. Cromatografía de exclusión de tamaño. ....	42
Figura 26. Perfil de consumo de iniciador en función de la temperatura para a) V y b) P. ....	45
Figura 27. a) Curvas de DSC dinámicas b) conversión como función de la temperatura para los copolímeros SMA alternados 50/50% molar. ....	47
Figura 28. Curvas de DSC dinámicas de los copolímeros 30 a 50% mol de AM. ....	49
Figura 29. Gráfica de conversión en función de la temperatura por DSC, de los copolímeros 30 a 50% mol de AM. ....	49
Figura 30. a) Curvas de DSC dinámicas usando el método OFW a diferentes velocidades de calentamiento de 1 a 20 °C/min. b) gráfica de conversión en función del tiempo. ....	50
Figura 31. Gráfica de las conversiones en función de la temperatura. ....	51
Figura 32. Gráfica Iso-conversión de los barridos dinámicos a diferente velocidad de calentamiento para el SMA 5050 CTA-1 P. ....	52



Figura 33. a) Gráfica de Ozawa y b) gráfica de Kissinger para la determinación de la energía de activación de un conjunto de barridos de DSC (para el experimento 2, Tabla 1).....	53
Figura 34. Gráfica de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación usando las constantes de velocidad en el intervalo de 388-441.87 K.....	55
Figura 35. a) Curvas de DSC isotérmicas, b) Gráficas de conversión frente al tiempo. Obtenidas a 110°C con diferente relación molar S-AM. ....	56
Figura 36. a) Tendencia de velocidad de reacción en función de la conversión, b) en función del tiempo.....	57
Figura 37. a) Curvas de DSC isotérmicas en el intervalo de temperatura 90-105°C, b) Conversión en función del tiempo para el SMA 5050 CTA-1 V. ....	59
Figura 38. Curva Iso-conversional para el SMA 5050 CTA-1 V. ....	60
Figura 39. Cálculo de la constante de velocidad (a) gráfica tipo Arrhenius, (b) gráfica para la estimación de la energía de activación durante la polimerización de SMA 5050 CTA-1 V. ....	61
Figura 40. Reacciones propuestas para el proceso de copolimerización del S y AM. ....	63
Figura 41. Espectro FTIR de los copolímeros de SMA sintetizados vía polimerización RAFT usando CTA-2. ....	64
Figura 42. Cromatogramas de los copolímeros: <i>a.</i> SMA 5050 CTA-1 T, <i>b.</i> SMA 7030 CTA-2 T, <i>c.</i> V SMA 6040 CTA-1 T, <i>d.</i> SMA 5050 CTA-2 P, <i>e.</i> SMA 5050 CTA-2 T. ....	65





## Lista de Tablas

Tabla 1. Condiciones experimentales para la copolimerización RAFT del estireno con anhídrido maleico por DSC. ....	41
Tabla 2. Comparación dinámica para los copolímeros SMA de 30-50% mol de AM.....	48
Tabla 3. Parámetros cinéticos de la copolimerización del SMA usando el método OFW .....	53
Tabla 4. Cálculo de la energía de activación usando las constantes de velocidad a diferente temperatura.....	54
Tabla 5. Barrido isotérmico para obtener la energía de copolimerización del SMA a 110°C por 180 min.....	57
Tabla 6. Datos obtenidos a 90°C del copolímero SMA 5050 CTA-1 V para calcular $k$ .....	61
Tabla 7. Reporte SMA 5050 CTA-1 V. ....	62
Tabla 8. Barrido isotérmico SMA 5050 CTA-1 V.....	62
Tabla 9. Resumen de las $E_a$ obtenidas en este trabajo.....	62



## Lista de Siglas

ASTM	American Society for Testing Materials
AM ó MA	Anhídrido Maleico
ATRP	Polimerización por transferencia de átomo
B & D	Método de Daniels & Borchardt
CRP	Polimerización radicalica controlada
CTA	Agente de transferencia de cadena
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
FTIR	Infrarrojo de transformada de Fourier
EDA	Complejo electrón donador aceptor
GPC	Cromatografía de permeación en gel
OFW	Ozawa/Flynn /Wall
PFR	Polimerización radicalica libre
PDI	Índice de polidispersidad
PPC	Planta piloto continua
RAFT	Polimerización por adición-fragmentación y transferencia de cadena
SMA	Copolímero de Estireno-Anhídrido Maleico
NMP	Polimerización mediada por nitróxidos

## Abreviaturas

CTA-1	Tritiocarbonato con grupo saliente tipo bencilo
CTA-2	Tritiocarbonato con grupo saliente tipo alilo
$E_a$	Energía de activación
S	Estireno
t	tiempo
T	Temperatura
THF	Tetrahidrofurano

## Nomenclatura

$A_{parcial}$	Área parcial del termograma
$A_{total}$	Área total del termograma
dH/dt o dW/dt	Flujo de calor
I•	Radical primario
k	Constante de velocidad
$k_d$	Constante de descomposición
$K_{ad}$	Constante de adición
$k_\beta$	Constante de fragmentación
$k_p$	Constante de propagación



M	Monómero
$M_n$	El peso molecular promedio en número
P	1,1-di(tert-butilperoxi)ciclohexano
$P_n\bullet$ y $P_m\bullet$	Radicales de propagación activos
R	Constante de los gases ideales
$R\bullet$	Grupo radicalico libre saliente del CTA
$R_p = d\alpha/dt$	Velocidad de reacción
V	1-1'-azobis(ciclohexancarbonitrilo)
Z	Grupo activador del doble enlace C=S del CTA
Z	Factor pre-exponencial

### Letras griegas

$\alpha$	Conversión fraccional
$\beta = dT/dt$	Velocidad de calentamiento
$\Delta H_r$	Entalpía total de reacción
$\Delta H_{din}$	Entalpía de copolimerización del proceso dinámico
$\Delta H_{din, t}$	Entalpía de copolimerización del proceso dinámico al tiempo t
$\Delta H_{iso}$	Entalpía de copolimerización del proceso isotérmico
$\Delta H_{iso, t}$	Entalpía de copolimerización del proceso isotérmico al tiempo t
$\Delta H_{teórico}$	Entalpía teórica o entalpía reportada



# CAPÍTULO I: ANTECEDENTES



## 1.1 Introducción

Los polímeros sintéticos juegan un papel importante en nuestra vida y son usados en diversos campos como la medicina, la ingeniería, las comunicaciones, la industria textil, la industria automotriz etc., y no se puede imaginar la vida moderna sin ellos <sup>[1-2]</sup>.

Los copolímeros del estireno y del anhídrido maleico uno de los materiales más interesantes, debido a que pueden ser obtenidos de manera relativamente fácil por diversas técnicas, tienen en general un costo bajo y además presentan una gran reactividad química <sup>[3]</sup>. Entre las aplicaciones más importantes de éstos, está su uso como aditivos en la industria del papel, como componente en el reforzamiento de fibras de vidrio usados en los tableros de los automóviles, en el campo de la medicina para realizar reacciones de acomplejamiento con proteínas y en recientes años para obtener aleaciones poliméricas.

La ruta más empleada para la síntesis de los copolímeros base anhídrido maleico es la polimerización por radicales libres, sin embargo; dado las características de esta técnica, es difícil controlar la reacción y por tanto el peso y distribución molecular en estos materiales. El peso y distribución molecular no pueden ser predeterminados de manera adecuada, además no es posible definir una distribución secuencial ordenada por lo tanto no permite obtener estructuras perfectamente alternadas o en bloque.

Se ha reportado que los copolímeros en bloque son los compatibilizantes más efectivos para las mezclas poliméricas <sup>[4-5]</sup>, la obtención de copolímeros en bloque requiere de condiciones especiales para controlar la longitud de la cadena y la distribución de los bloques, siendo necesario la aplicación de técnicas aniónicas que requieren de condiciones de alta pureza del medio de reacción y monómeros pero es difícil de realizarse para monómeros de alta polaridad.

La necesidad de superar los inconvenientes de una polimerización aniónica, manteniendo el objetivo de la síntesis de los materiales de manera controlada y en bloque, dio lugar a que en los últimos años surgieran nuevas técnicas de polimerización radicalica controlada, CRP (por su sigla en inglés), entre ellas las más interesantes son la polimerización radicalica medida por nitroxidos (NMP), La polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) y la polimerización radicalica de transferencia reversible mediante adición-fragmentación (RAFT).

Benoit <sup>[6]</sup> y Park <sup>[7]</sup> de manera independiente obtuvieron copolímeros de poliestireno-bloque-poli(estireno-*ran*-anhídrido maleico) en una sola etapa mediante polimerización NMP. Lessard



Maric y Shili <sup>[8-9]</sup> sintetizaron por NMP copolímeros base anhídrido maleico con estructura alternada, en este caso también los usaron como macroagente de transferencia para la polimerización del estireno, logrando obtener un copolímero de tipo dibloque PS-*b*-poli(S-*alt*-MA).

En el caso de la polimerización mediante RAFT, Bapat y colaboradores <sup>[10-11]</sup> sintetizaron copolímeros PS-*b*-P(S-*alt*-MA) en una sola etapa usando como agente de transferencia dodecilsulfaniltiocarbonil ácido sulfanil-2-metilpropil. You et al., usaron dibenciltritiocarbonato como controlador logrando copolímeros de estireno-anhídrido maleico con una estructura prácticamente alternada <sup>[12-13]</sup>. Por último, Chernikova et al, también realizaron la copolimerización de SMA vía RAFT, reportando que cuando la proporción del anhídrido maleico en la alimentación de monómero es alta, la reacción es muy rápida y descontrolada <sup>[14]</sup>. Sin embargo, todos estos estudios sobre la copolimerización de estireno-anhídrido maleico proporcionan pocos detalles del comportamiento cinético de su copolimerización lo que es necesario un mayor entendimiento de dichos procesos.

Los métodos utilizados para determinar el comportamiento cinético de una reacción son muy variados, principalmente se usan métodos por gravimetría <sup>[15]</sup>, dilatometría <sup>[16]</sup>, calorimetría <sup>[17]</sup> y microcalorimetría <sup>[18]</sup>. En todos ellos se pretende obtener la mayor información posible en poco tiempo con la suficiente confiabilidad y sencillez. Sin embargo, existen varias incertidumbres en el estudio cinético de las reacciones de polimerización, relacionadas con sus propios mecanismos. Esto se debe a la precisión limitada e insuficiente de los métodos disponibles para la medición de la velocidad de reacción, debido a que las reacciones de polimerización suelen ir acompañados de una transferencia de calor considerable.

La obtención de datos precisos sobre la velocidad de reacción por calorimetría diferencia de barrido es importante para la comprensión del mecanismo de reacción, y parece ser un método adecuado para la investigación de procesos de polimerización. El uso de la técnica de DSC ha tenido un gran desarrollo para estudiar la cinética de las reacciones de polimerización así como reacciones de entrecruzamiento y curado de materiales poliméricos. Una ventaja importante de la calorimetría es la medición directa y continua de la velocidad de reacción, independientemente del estado físico del sistema y usando sólo una pequeña cantidad de muestra. Debe mencionarse



que la precisión y la sensibilidad de la calorimetría diferencial es mejor que la obtenida por otros métodos.

En la literatura se menciona el estudio de las reacciones de polimerización casi exclusivamente por radicales libres, existen muy pocos reportes sobre el uso del DSC para estudiar las reacciones de polimerización vía RAFT y prácticamente ninguno en relación a la copolimerización de estireno-anhídrido maleico.

Por lo tanto, en este trabajo se planteó el estudio de la copolimerización de estireno-anhídrido maleico vía RAFT usando calorimetría diferencial de barrido a condiciones similares a las usadas en los procesos industriales.

Desde un punto de vista industrial y científico, los copolímeros de SMA son de gran importancia debido a sus diversas aplicaciones en función de la composición del copolímero y peso molecular. Estos copolímeros son divididos en dos grandes grupos:

- 1) Copolímeros de bajo peso molecular (principalmente alternados) son usados como surfactantes poliméricos, son un ingrediente en la industria del papel, en medicina como componente sintético en el sistema conjugado de proteína-polímero etc.
- 2) Copolímeros de alto peso molecular (principalmente estadísticos) son usados como plásticos de ingeniería como modificadores de hule y a veces como reforzadores de fibra de vidrio para los soportes de los tableros de los automóviles <sup>[19]</sup>.

## 1.2 Justificación

Existen muy pocos estudios sobre la cinética de la síntesis de estireno-anhídrido maleico vía polimerización viviente/controlada RAFT, pero en ellos no se han reportado los parámetros relevantes como la entalpía de polimerización, la energía de activación o las constantes de velocidad que son importantes para la obtención del copolímero SMA de manera adecuada. Por otra parte, se sabe que los modelos cinéticos son desarrollados generalmente a partir del análisis de esta información experimental en combinación con mecanismos de reacción.

Es por ello, que la técnica de DSC permite hacer un estudio cinético de la copolimerización proporciona las condiciones de reacción más favorables para poder obtener estos copolímeros de manera controlada y pesos moleculares definidos.



### 1.3 Objetivo general

Realizar el estudio cinético del proceso de copolimerización del Estireno-Anhídrido Maleico mediante la técnica de polimerización de manera controlada RAFT por DSC usando tritiocarbonatos como agentes de transferencia.

### 1.4 Objetivos particulares

- ✓ Definir las composiciones de estireno y anhídrido maleico en el proceso de copolimerización.
- ✓ Variando el tipo de iniciador y su concentración, relación de agente de transferencia/iniciador, en condiciones isotérmicas y no isotérmicas.
- ✓ Analizar los termogramas para obtener los perfiles iso-conversionales a condiciones isotérmicas y dinámicas.
- ✓ Obtener parámetros cinéticos como la entalpía de reacción, energía de activación, constante de velocidad usando métodos cinéticos de OFW.
- ✓ Realizar la caracterización de los copolímeros de los obtenidos por DSC mediante FTIR, y GPC para determinar su composición y sus pesos moleculares

### 1.5 Hipótesis

Un estudio de la cinética de la copolimerización de estireno-anhídrido maleico RAFT vía calorimétrica permitirá obtener las condiciones de reacción así como los parámetros necesarios para su escalamiento.





## CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO



## 2.1 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA Y CONTROLADA

### 2.1.1 Polimerización por radicales libres (PFR)

La polimerización radicalica libre es una de las rutas más convenientes para sintetizar polímeros a escala industrial; la versatilidad de esta técnica se deriva de la tolerancia a todos los tipos de impurezas tales como estabilizadores, trazas de oxígeno o agua, y por lo tanto, permite la polimerización en medios acuosos [20]. El mecanismo de polimerización por radicales libres se puede representar de forma simplificada en tres etapas: iniciación, propagación y cese de crecimiento de cadena ya sea por terminación o por transferencia de cadena como se explica brevemente a continuación.

#### Iniciación

La iniciación se define como la serie de reacciones que comienzan con la generación de radicales a partir de un iniciador y culmina con la adición de estos al doble enlace C=C del monómero para formar radicales de iniciación (Figura 1) [21-22].

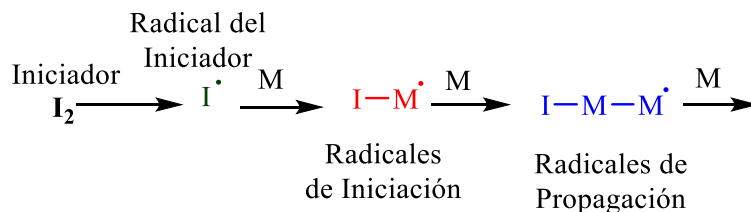


Figura 1. Proceso de iniciación de una polimerización radicalica.

La interacción de los radicales derivados del iniciador con las moléculas de los monómeros dan lugar a la adición terminal (adición cola) en el enlace C=C del monómero, por ejemplo los radicales *tert*-butoxi y metilo originan exclusivamente adición en el extremo menos sustituido del doble enlace C=C del monómero (Figura 2) [23].

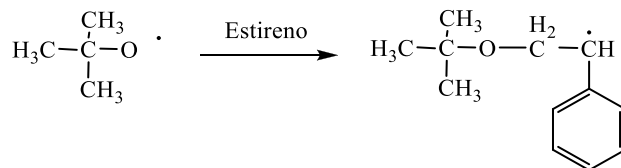


Figura 2. Adición cola del radical *tert*-butoxi al C=C del estireno.



### *Propagación de cadena*

La etapa de propagación de una polimerización radicalica comprende una secuencia de adiciones de radicales al doble enlace C=C del monómero(s). Se ha visto que para los monómeros mono y 1,1 disustituidos, la adición la sustitución se realiza sobre el carbono menos sustituido del doble enlace, ya que el radical que así se genera es más estable tanto estérica como electrónicamente. A este tipo de adición se le ha denominado cabeza-cola, para distinguirla de la contraria (cabeza-cabeza) que se encuentra favorecida a temperaturas altas y con sustituyentes poco voluminosos.

Desde el punto de vista cinético, la primera cuestión a dilucidar es si la reactividad de las especies propagantes depende de la longitud de cadena. Desde el inicio de la polimerización existe una distribución de tamaños de especies propagantes que, debido a ese tamaño diferente, no tienen la misma capacidad de moverse en el medio, sobre todo a medida que éste se va haciendo más viscoso, como suele ocurrir en polimerizaciones a altas conversiones. Se podría pensar que, en función de la viscosidad del medio, la propagación podría ser un proceso gobernado por la difusión y depender por tanto del tamaño de la cadena implicada.

Para sistemas a bajas conversiones y en presencia de solvente, donde esa viscosidad se controla, se ha verificado que este efecto no es importante en la propagación ya que, aunque en diversos macrorradicales pueden verse afectados por la difusión, el otro componente de la propagación es el monómero, una molécula pequeña tiene una gran movilidad.

Esta simplificación permite introducir una única constante de velocidad para la reacción de propagación, lo que facilita el desarrollo cinético del proceso. Así, en general la reacción de propagación puede expresarse como se muestra en la Figura 3:

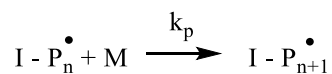


Figura 3. Reacción de propagación.

Con una única constante, con independencia del tamaño del radical en crecimiento.

El siguiente esquema representa la cinética de propagación y las características de los radicales de propagación ( $P_n^\bullet$ ) y del monómero (M) que hacen al monómero polimerizable por radicales

[24].



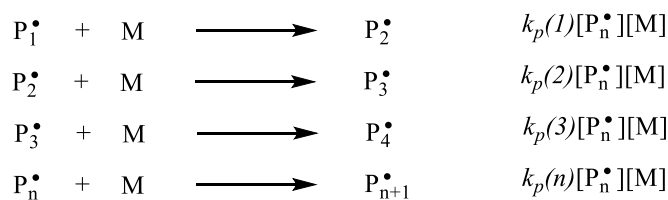


Figura 4. Esquema cinético de la etapa de propagación.

En la literatura sobre la polimerización radicalica, la constante de propagación,  $k_p$ , tiene un valor único. Es decir,  $k_p(1) = k_p(2) = k_p(3) = k_p(n)$  (Figura 4).

#### Transferencia de cadena

La transferencia de cadena es la reacción de un radical de propagación con un sustrato no radicalico (X-Y, Figura 5) obteniendo una cadena polimérica muerta y un nuevo radical (Y•) capaz de iniciar una cadena polimérica. El agente de transferencia puede ser un aditivo adicionado deliberadamente, puede ser el iniciador, monómero, polímero, solvente o una impureza.

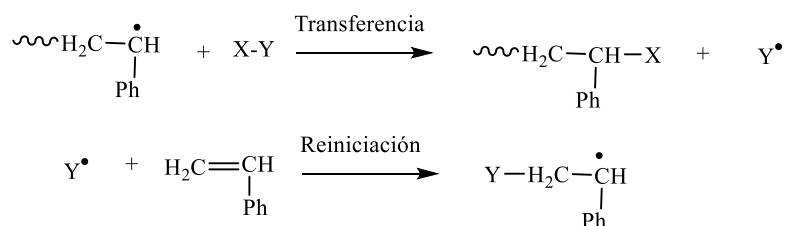


Figura 5. Transferencia de cadena.

#### Terminación de cadena

La terminación se refiere a las reacciones que conducen a la finalización del crecimiento de una o más cadenas poliméricas, presentándose tres posibles procesos de terminación:

a) Los radicales de propagación autoreaccionan por combinación y/o desproporción. (Figura 6).

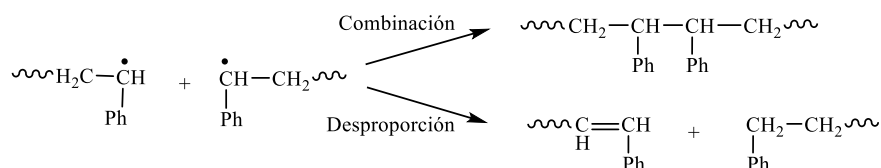


Figura 6. Posibles reacciones en la etapa de terminación por combinación y desproporción.

b) un radical de propagación reacciona con un radical derivado del iniciador, I• (Figura 7) o con un radical derivado de un agente de transferencia.



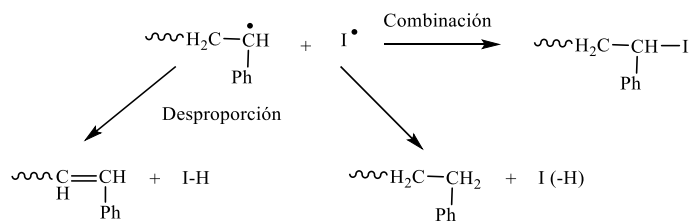


Figura 7. La terminación de los radicales primarios.

(c) Mediante inhibición, en este caso ocurre la reacción de un radical de propagación con otras especies inhibitoras,  $Z\cdot$  (Figura 8) para obtener una cadena polimérica muerta. Ejemplos de inhibidores son radicales estables como nitróxido y oxígeno, especies no radicálicas que reaccionan para formar radicales estables como fenoles, quinonas (*tert*-butilcatecol) y sales de metales de transición.

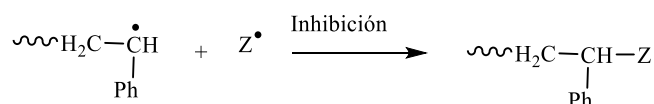


Figura 8. Reacción de inhibición.

### 2.1.2 POLIMERIZACIÓN RADICÁLICA CONTROLADA (CRP)

En los últimos años se han venido reportado en la literatura la síntesis de macromoléculas con diferente estructura (bloque, de injerto, copolímeros de gradiente, multi-bloques etc. lineales, estrella, peine, ramificados, hiper-ramificados, redes, cepillos, etc.), usando técnicas de CRP [23]. La CRP incluye la polimerización ATRP [23], NMP y la RAFT [25-26], cada una de éstas técnicas se basa en el establecimiento rápido de un equilibrio dinámico entre las cadenas de propagación activas a concentraciones bajas y una cantidad predominante de cadenas latentes (durmientes) que son incapaces de propagar o terminar, y son más tolerantes hacia grupos funcionales e impurezas.

La técnica de NMP desarrollada en los años 80 por Rizzardo y Georges está basada en la terminación reversible por acoplamiento (combinación) y es usada para la síntesis de polímeros de distribución de peso molecular estrecho y copolímeros en bloque de estireno y acrilatos [27-29].

La técnica de ATRP fue reportada por Matyjaszewski en 1995 [30] y está basada en la terminación reversible por transferencia de un ligante a un complejo metálico. La ATRP ha tenido éxito en la polimerización de varios monómeros (metacrilatos y estireno) [31]. Sin embargo, su mayor



desventaja es que no puede ser usada para monómeros que contienen grupos ácidos protonados o anhídridos <sup>[32-33]</sup>, ya que en estos casos se desactiva el catalizador.

La técnica de polimerización controlada RAFT fue reportada por Rizzardo y colaboradores en 1998 <sup>[34-35]</sup>, se basa en la transferencia de cadena reversible, es la técnica más versátil ya que permite la polimerización de una amplia gama de monómeros y puede llevarse a cabo a las condiciones típicas de una polimerización radicalica libre <sup>[36, 23]</sup>.

#### *Características principales de la CRP*

- La iniciación es muy rápida comparada con la propagación ya que todas las cadenas deben comenzar a crecer esencialmente al mismo tiempo y mantienen la funcionalidad.
- Existe un intercambio rápido entre especies activas y durmientes, así que la mayoría de las cadenas crecientes se encuentran en estado durmiente y solo una pequeña fracción está presentes como radicales libres propagantes.
- La rapidez de propagación no depende del grado de polimerización.
- La reacción de polimerización debe estar libre de reacciones de terminación y transferencia.
- La concentración de los radicales propagantes debe ser lo suficientemente baja para permitir el crecimiento de cadena y a la vez reducir los eventos de terminación.
- Debe existir solo un tipo de especie propagante, de otro modo su interconversión debe ser muy rápida.
- El peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) debe tener una conversión lineal con la conversión.

### **2.1.3 Polimerización radicalica de transferencia de cadena reversible por adición-fragmentación (RAFT)**

Esta técnica es empleada para polimerizar una amplia gama de monómeros incluyendo monómeros estirénicos, acrilamidas, acrilatos y acetato de vinilo, etc., en condiciones similares de la polimerización radicalica libre; excepto por la adición de un agente de transferencia de cadena (CTA) también referido como agente RAFT. Todos los agentes RAFT son compuestos tiocarboniltios e incluyen diotioésteres, ditiocarbamatos, tritioarbonatos y xantatos (Figura 9). La eficiencia del agente RAFT depende de los monómeros que se polimericen y de las propiedades de los grupos Z y R. El grupo Z debe activar el doble enlace C=S hacia la adición de



radicales pero al mismo tiempo no debe proveer estabilización al radical intermediario. Las propiedades estereo-electrónicas del grupo R determinan la actividad de transferencia de cadena del agente RAFT mientras el grupo activador (Z) debe ser un buen grupo radicalico libre saliente así como un buen grupo reiniciador.

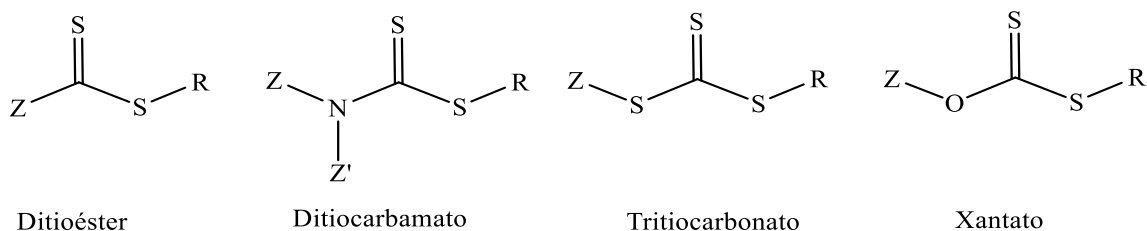


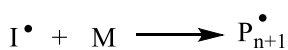
Figura 9. Diferentes clases de estructuras reactivas usados como agentes RAFT.

A continuación se presenta el mecanismo básico de la polimerización RAFT y se detalla en la siguiente sección. A pesar de la polémica existente sobre el mecanismo RAFT, está es una de las técnicas más eficiente de la polimerización radicalica viviente, ya que se puede utilizar para polimerizar prácticamente todos los monómeros comunes. Se ha empleado con éxito en sistemas homogéneos y heterogéneos <sup>[34-35]</sup>. Se puede utilizar RAFT para sintetizar de manera sencilla copolímeros de bloque, pero es importante hacerlo en el orden en el que se polimerice primero el monómero que resulte el mejor grupo saliente.

#### Iniciación



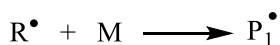
#### Propagación/crecimiento de cadena



#### Pre-equilibrio RAFT

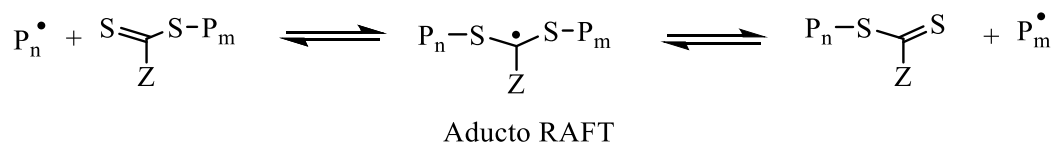


#### Reiniciación



#### Equilibrio principal RAFT





### Terminación

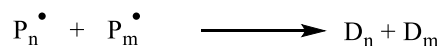
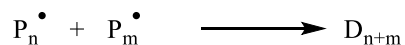


Figura 10. Mecanismo general de la polimerización RAFT.

La elección del agente RAFT es de gran importancia para la síntesis de copolímeros en bloque [37]. Por ejemplo, los tritiocarbonatos proveen excelente control ya que no hay retardación de la polimerización de acrilatos, además un tritiocarbonato con un buen grupo saliente permite la formación de copolímeros dibloque  $M_A-M_B$  en dos etapas secuenciales por adición de monómeros (Figura 11 donde las letras en subíndice A y B se refieren a los monómeros  $M_A$  y  $M_B$ , respectivamente). En la primera etapa de polimerización, el monómero es insertado entre la fracción  $-(C=S)S-$  y el grupo saliente radicalico libre (R). Después que la primera etapa es completada, el segundo monómero es insertado entre la fracción  $-(C=S)S-$  y la parte final del primer bloque, y la funcionalidad RAFT se mantiene al final de la cadena. Los bloques de mayor orden ( $M_A M_B M_A$ ,  $M_A M_B M_C$ , etc.) son también posibles por adición secuencial de monómero(s) [38].

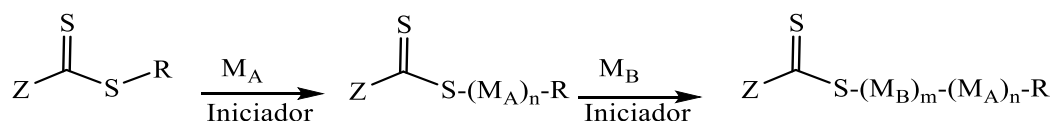


Figura 11. Polimerización general de un copolímero dibloque  $M_A-M_B$ .

Un tritiocarbonato con dos buenos grupos salientes permite la formación de copolímeros tribloque  $M_A-M_B-M_A$  en solo dos etapas secuenciales de adición de monómero en lugar de tres etapas (Figura 12).

En la primera etapa de la polimerización, el monómero es insertado entre el grupo saliente (R) y la fracción  $-S(C=S)-$ , pero la fracción  $-S(C=S)-$  permanece en medio de la cadena polimérica. Cuando la cadena del primer bloque se extiende, el segundo bloque es formado en medio de la





cadena polimérica y el primer bloque debe desplazarse hacia el exterior de la cadena polimérica [38-39].

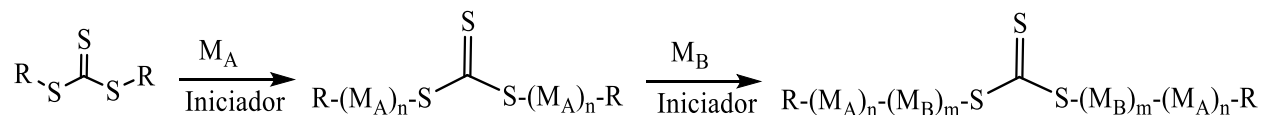
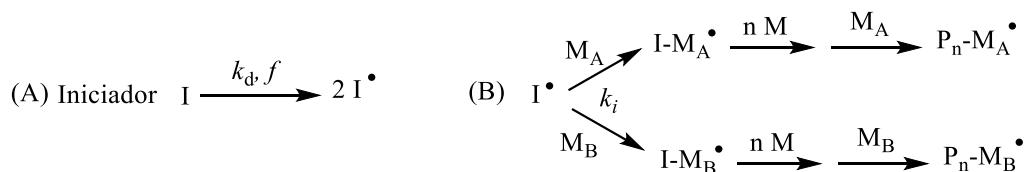


Figura 12. Polimerización general del copolímero tribloque  $M_A$ - $M_B$ - $M_A$ .

### 2.1.4 Mecanismo RAFT

La polimerización mediada por RAFT es iniciada por una fuente de radicales libres (primarios), la formación de estos radicales es inducida ya sea térmicamente, químicamente y/o excitación fotoquímica de un iniciador en donde  $k_d$  es la constante de descomposición del iniciador y  $f$  es la eficiencia del iniciador, los radicales derivados del iniciador,  $I^\bullet$ , comienzan a reaccionar e inicia la propagación por adición de una molécula de monómero (etapas 1 (A), 1 (B)).

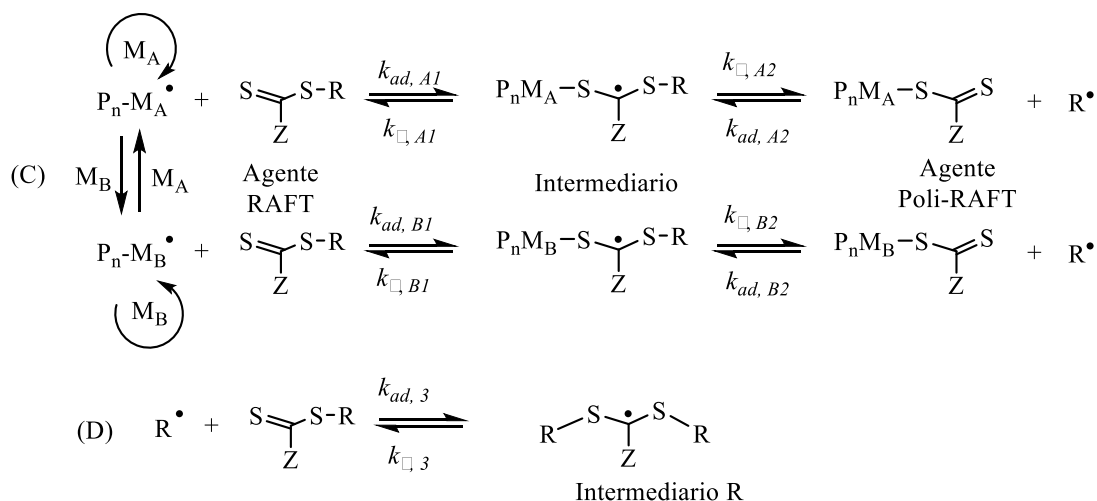
*Etapa 1. Iniciación*



En el pre-equilibrio (etapa 2), los macro-radicales ( $P_n M_A^\bullet$ , radicales de propagación o propagantes) se unen al doble enlace  $C=S$  del agente RAFT, el resultado es la formación de un radical intermediario lábil, que puede regresar a los aductos o proceder a liberar el grupo,  $R^\bullet$  y formar un agente polimérico RAFT, *poli-RAFT (especie latente)*, (etapa 2, (C)), el grupo saliente radicalico puede reaccionar ya sea con el agente polimérico RAFT formando un intermediario, o con el agente RAFT inicial obteniendo un intermediario radicalario con dos grupos salientes(etapa 2, (D)), (Intermediario-R). El pre-equilibrio está gobernado por tres constantes de velocidad de adición y tres de fragmentación ( $k_{ad,A1}$ ,  $k_{ad,A2}$ ,  $k_{ad,3}$ ,  $k_{\beta,A1}$ ,  $k_{\beta,A2}$  y  $k_{\beta,3}$ , las letras A y B en estos coeficientes se refieren a los monómeros  $M_A$  y  $M_B$ , respectivamente).

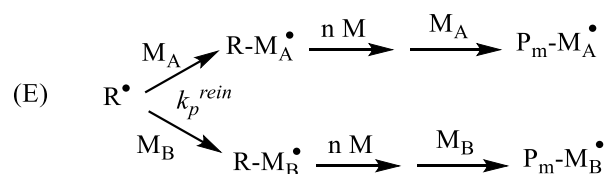
*Etapa 2. Propagación/Transferencia de cadena reversible (Pre-Equilibrio)*





En la siguiente etapa de reiniciación los radicales  $R^\bullet$  reaccionan con un monómero (*reacción de propagación*) formando un nuevo radical  $P_mM_A^\bullet$  (etapa 3, (E)) este radical de propagación reacciona con el agente polimérico RAFT de la etapa del pre-equilibrio (etapa 2, (C)) para ser transformado en un nuevo poli-RAFT (equilibrio principal (etapa 4), la cadena polimérica del nuevo agente poli-RAFT se libera como un radical capaz de seguir creciendo  $P_nM_A^\bullet$  los radicales crecen por adición de moléculas de monómeros [25,40].

### Etapa 3. Reiniciación



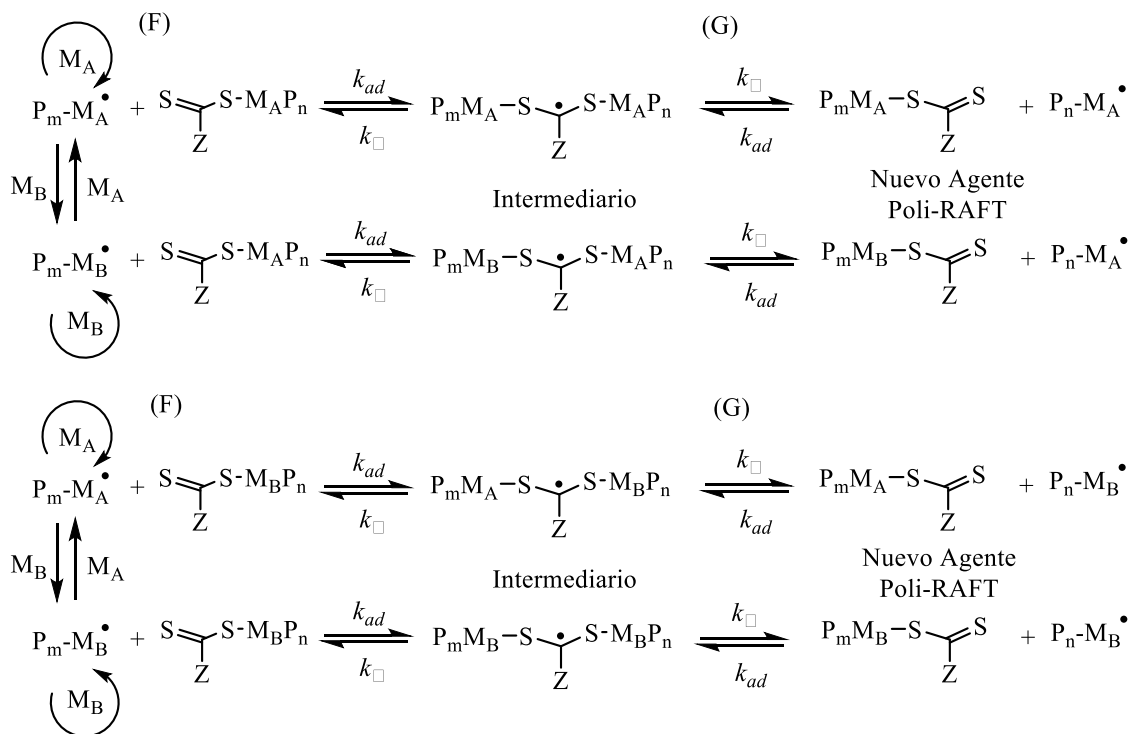
La reacción de intercambio en (etapa 4, (F y G)) debe ser rápida comparada con la propagación en (etapa 3, (E)) y la polimerización es gobernada por el equilibrio principal (etapa 4), que constituye el núcleo del proceso RAFT, un equilibrio rápido entre los radicales de propagación activos  $P_n^\bullet$  y  $P_m^\bullet$ , y los compuestos poliméricos latentes tritiocarbonato, poli-RAFT, provee igual probabilidad de que todas las cadenas crezcan de la misma manera, la eficiencia del equilibrio principal determina el carácter viviente de la polimerización, la gran mayoría de las cadenas poliméricas conservan la fracción del tritiocarbonato (fracción S(S)C) [41-42].

La transformación del agente RAFT en el compuesto RAFT latente (reacción de transferencia de cadena (etapa 2, (C)) debe ser rápida para asegurarse que todas las cadenas comiencen a crecer al mismo tiempo. Esto es debido a que el grupo saliente del agente RAFT original, el grupo R,



necesita ser elegido de tal manera que sea un buen grupo saliente por ruptura homolítica al igual que la cadena polimérica ( $P_n$ ).

*Etapa 4. Propagación/Transferencia de cadena reversible (Equilibrio principal)*



Además, el radical  $R^\bullet$  expulsado debe ser un buen grupo reiniciador, como resultado se obtiene un PDI estrecho para el polímero sintetizado. Observe que si el radical  $R^\bullet$  es expulsado añade lentamente una unidad monomérica en la cadena creciente, luego un periodo de inducción puede presentarse, resultado en una lenta conversión del agente de transferencia <sup>[43]</sup>. En el mecanismo RAFT los monómeros son especificados como  $M_A$  y  $M_B$ ,  $P_n$  es la cadena del copolímero <sup>[25]</sup>.

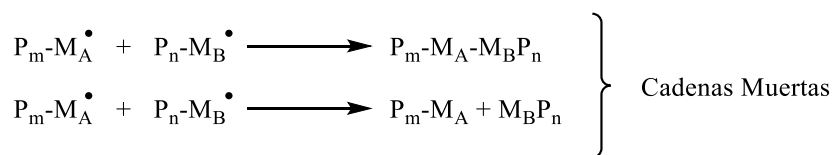
El producto de la reacción de adición es antecedido con un coeficiente de velocidad  $k_{ad}$ , mientras los radicales intermediarios formados, son anteceditos con el coeficiente de velocidad  $k_{\beta}$ . Los valores de  $k_{ad}$  y  $k_{\beta}$  son diferentes en la etapa del pre-equilibrio. La presencia de radicales intermediarios en el pre- y en el equilibrio principal (observados en la etapa (2) y (4), respectivamente) ha sido evidenciado por espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica. El equilibrio principal es usualmente descrito por la constante de equilibrio  $K_{eq}$ , que indica la estabilidad del radical intermediario y es definido en la ecuación 1:



$$k_{eq} = \frac{k_{ad}}{k_{\beta}} \quad (1)$$

La etapa terminación considera la terminación bimolecular de los radicales libres poliméricos conduciendo a la formación de un polímero muerto. Las reacciones de terminación entre los radicales poliméricos libres y los radicales derivados del iniciador,  $I^{\bullet}$ , o de los radicales derivados del agente RAFT inicial,  $R^{\bullet}$  (Radical-Radical), que no está totalmente descartada por el proceso RAFT como en una polimerización radicalica convencional (etapa 5).

#### *Etapa 5. Terminación*



Finalmente, el número de cadenas poliméricas crecidas durante el transcurso de la reacción es constante durante la polimerización mediada por RAFT la concentración de las cadenas poliméricas al inicio de la polimerización es igual a la concentración del agente RAFT. La concentración de las cadenas poliméricas al finalizar la polimerización es igual a la suma de la concentración de cadenas poliméricas a el inicio de la polimerización y de las cadenas poliméricas que son derivadas de la descomposición del iniciador. A fin de garantizar un número constante de cadenas en crecimiento durante toda la reacción, la contribución del iniciador debe ser despreciable comparada con la concentración del agente RAFT <sup>[43]</sup>.

## **2.2 Copolimerización**

La copolimerización es el proceso que conduce a la formación de cadenas poliméricas que contienen dos o más tipos de unidades monoméricas. Cabe mencionar que mediante las técnicas antes mencionadas se pueden obtener copolímeros con diferentes características en las que se controla la funcionalidad, las propiedades físicas y mecánicas de los copolímeros obtenidos <sup>[1,20, 25]</sup>. Existen varias clases de copolímeros según la distribución de la secuencia, algunos ejemplos son mencionados a continuación.

a) Los copolímeros estadísticos, son sintetizados cuando una mezcla de dos o más monómeros son polimerizados en un solo proceso. Aquí los arreglos u ordenamientos de los monómeros en las cadenas están determinados por factores cinéticos.



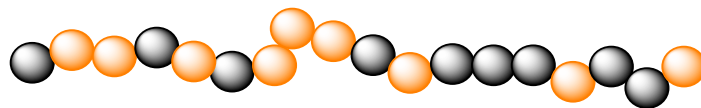


Figura 13. Copolímero estadístico.

b) Los copolímeros alternados, presentan unidades monoméricas alternadas en la cadena, un ejemplo muy común es el copolímero de poli(estireno-*alt*-anhídrido maleico) “SMA”.

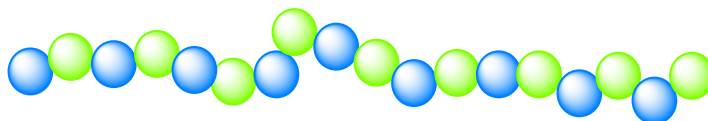


Figura 14. Copolímeros alternados.

c) Los copolímeros en bloque o segmentados, son usualmente sintetizados por procesos de multi-etapas, pueden estar formados por un homopolímero con secuencias diferentes o por copolímeros a partir de monómeros diferentes. Los copolímeros en bloque son uno de los materiales poliméricos más importantes en aplicaciones tecnológicas e industriales.

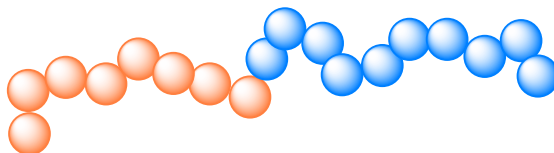


Figura 15. Copolímeros en bloque.

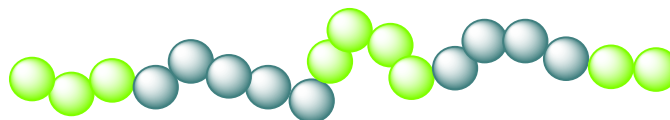


Figura 16. Copolímeros segmentados o multibloque.

(d) Los copolímeros de injerto o ramificados son también sintetizados por procesos de multi-etapas o mediante la copolimerización de macromonómeros como consecuencia de un ordenamiento intramolecular.



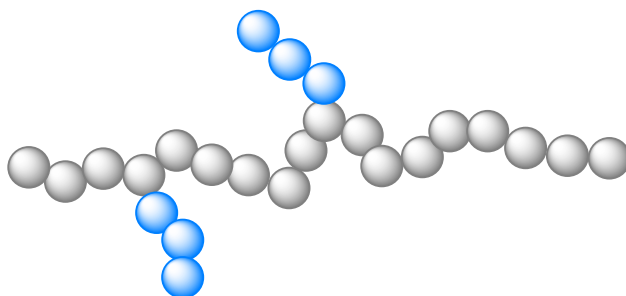


Figura 17. Copolímero de injerto o ramificado.

La microestructura y la heterogeneidad de la composición de los copolímeros pueden tener una influencia determinante en las propiedades del copolímero. Cuando se requiere copolímeros con propiedades específicas, no es suficiente controlar el número promedio de los grupos funcionales por molécula de polímero, sino también la distribución de la funcionalidad a lo largo de las cadenas individuales (distribución de la secuencia monomérica) y entre las cadenas (heterogeneidad química). Estos parámetros pueden ser controlados por la alimentación de los monómeros, la elección del iniciador o agente de transferencia o por la reactividad de monómeros funcionales.

### 2.2.1 Generalidades del anhídrido maleico

El AM o anhídrido *Cis*-butenodioico es un compuesto carbonílico  $\alpha$ - $\beta$ -insaturado, posee un doble enlace C=C y dos grupo carboxilatos (-COO-) (Figura 18) [44]. Esta estructura conjugada aumenta considerablemente la reactividad de inserción del doble enlace C=C sobre el anillo heterocíclico de una matriz polimérica a través de una adición conjugada con un iniciador radicalico, como resultado se obtiene un entrecruzamiento o una fuerte adhesión en la interfase. El carácter electrofílico del doble enlace se deriva de la acción electro-atractora de los dos grupos carbonilos. Debido a las diferentes propiedades electrónicas de los grupos reactivos del AM este puede comportarse como donador o aceptor [45-46].

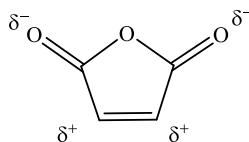


Figura 18. Estructura molecular del anhídrido maleico.



El anhídrido maleico participa en reacciones de adición nucleófila en donde su carbono carbonilo de los grupos carboxílicos generan una reacción de hidrólisis, la formación de perácidos, esterificación, reacciones con aminas y amoniacó [47].

A principio de los años 40's se reportó que el AM no era capaz de homopolimerizar [48-49] debido a que se presentaban efectos de impedimentos estéricos y polares. En 1961, a partir de investigaciones utilizando radiación ultravioleta y gamma ( $\gamma$ ) con iniciadores radicálicos libres [50] y procesos electroquímicos se reportó que es posible homopolimerizar el anhídrido maleico [51].

En 1981, Gaylord y colaboradores [52] avanzaron en la hipótesis de que la presencia de especies excitadas en el medio de reacción es necesaria para que el AM pueda homopolimerizar. Cuando los compuestos peróxido y azo (iniciadores) se descomponen rápidamente, la energía liberada [55] es transferida a los monómeros para generar monómeros o dímeros excitados, los cuales son responsables de la reacción de propagación [53].

## 2.2.2 Copolimerización del SMA

Durante las últimas décadas han surgido nuevos desarrollos, por ejemplo el efecto de la unidad penúltima implícita y explícita, el efecto bootstrap en la copolimerización para describir los efectos del solvente en la copolimerización del SMA [54] y la dependencia de la longitud de cadena en las reacciones de terminación en la polimerización radicálica.

La primera publicación sobre la síntesis de copolímeros estadísticos de SMA con un contenido de AM del 50% molar apareció muchos años después. Se ha demostrado que el AM no homopolimeriza en esta copolimerización.

Uno de los factores más complejos en la copolimerización del SMA es el hecho de que la iniciación térmica parte de una reacción Diels-Alder entre dos moléculas de estireno y el radical formado reacciona con una molécula de anhídrido maleico. En la reacción Diels-Alder el estireno o el anhídrido maleico reaccionan como un dienófilo, mientras que el estireno es el dieno y puede ser representado con una estructura de Kekulé. En la reacción Diels-Alder se genera un intermediario que contiene un átomo de hidrógeno que es tanto ternario como alílico, y tiene una baja energía de disociación, después de la disociación de este enlace ocurre la re-aromatización para formar un radical bencílico estabilizado (Figura 19).



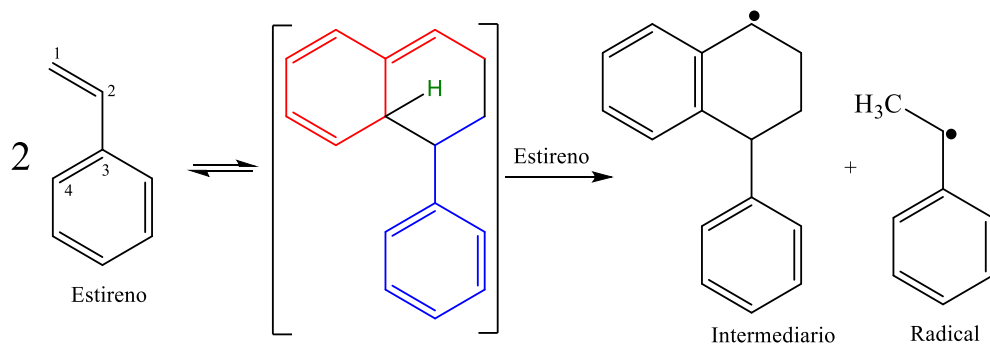


Figura 19. Reacción Diels-Alder entre dos moléculas de estireno en la iniciación térmica.

Como ya se mencionó los copolímeros que contienen en su estructura AM tiene muchas aplicaciones, al estudiar el comportamiento cinético vía RAFT del estireno-anhídrido maleico por calorimetría diferencial de barrido a diferentes composiciones y a diferentes condiciones de reacción se obtendrán copolímeros que son reactivos a agentes nucleófilicos como H<sub>2</sub>O, alcoholes, tioles, amoniaco, aminas, etc. la introducción de compuestos nucleófilicos permite la síntesis y modificaciones químicas para obtener nuevos materiales, este estudio será una herramienta de trabajos futuros donde la copolimerización RAFT del SMA se proyectara a escala industrial ya que hasta hoy no existen reportes de este tipo de técnicas usadas a nivel industrial y analizar cuáles serán los problemas que debe enfrentar ingeniera para el diseño de equipos y proceso.





# CAPÍTULO III: METODOLOGÍA



### 3.1 CINÉTICA DE COPOLIMERIZACIÓN POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Las reacciones químicas y cambios físicos están relacionados con la absorción o liberación de energía en forma de calor, la calorimetría es un método universal para investigar dichos procesos. Dentro de las técnicas calorimétricas se encuentran: la termogravimetría (TG), el análisis térmico diferencial (DTA), y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) por mencionar algunas <sup>[55]</sup>.

En 1963, la compañía Perkin–Elmer desarrollo la técnica instrumental llamada calorimetría diferencial de barrido (DSC), en la cual se mide la diferencia de cambio en la velocidad de flujo de calor para una muestra y una referencia mientras las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado <sup>[56]</sup>. Ésta técnica tiene una amplia aplicación en diversos campos algunos ejemplos están en el de calidad, en la investigación de productos industriales como: polímeros, productos farmacéuticos, arcillas, minerales, metales y aleaciones etc.

Así mediante DSC se obtiene un termograma con coordenadas de flujo de energía,  $dW/dt$ , en función de la temperatura (*proceso dinámico*) o en función del tiempo (*proceso isotérmico*), en un experimento de DSC el calor fluye tanto hacia la muestra como hacia el material de referencia a través de un disco termoelectrico de constantan calentado eléctricamente (Figura 20). Los platillos de aluminio para la muestra y la referencia se colocan sobre plataformas elevadas formadas en el disco de constantan mientras el calor se transfiere a través de los discos hacia la muestra y la referencia a través de los dos platillos.

La diferencia entre el flujo de calor hacia la muestra y la referencia se controla mediante unos termopares de superficie de Chromel/constantan formados por la unión entre la plataforma de constantan y los discos de Chromel<sup>®</sup> sujetos a la parte inferior de la plataforma. Esta diferencia entre la cantidad de calor que fluye hacia los dos platillos es directamente proporcional a la diferencia en la salida en las dos uniones del termopar. La temperatura de la muestra se mide por la unión de Chromel/alumel colocada debajo del disco de la muestra <sup>[57]</sup>.



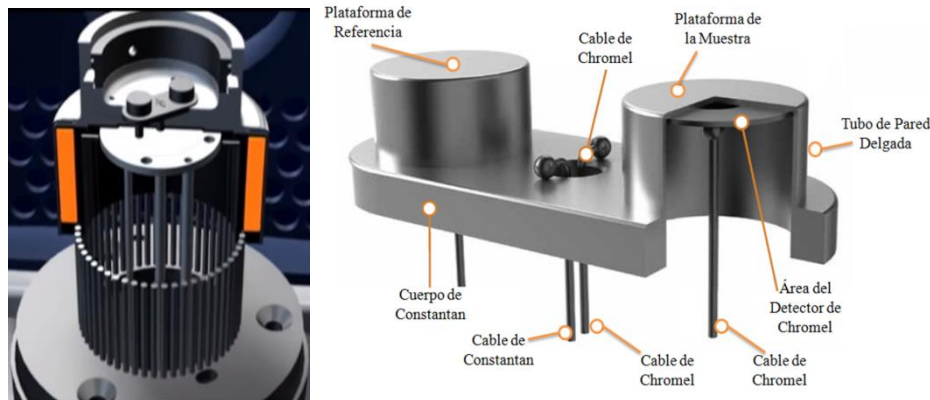


Figura 20. Dispositivos del DSC Q1000 Instruments.

Algunas de las propiedades que se determinan por DSC son los procesos característicos de cambio de fase o de transición, tales como transición vítrea, transición ferro-paramagnética, capacidad calorífica, determinación de pureza, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, estabilidad térmica de los materiales, obtención de datos cinéticos, calor de polimerización, sirve para establecer diagramas de fase y para determinar grados de cristalinidad.

Además, la técnica de DSC tiene dos importantes ventajas: 1) es el único método que permite medir de velocidad de reacción con gran precisión en función del grado de conversión. 2) las celdas de DSC pueden ser consideradas como un mini-reactor con una variación del gradiente de temperatura. Por otro lado, la cinética de reacción por DSC provee las variables requeridas para la solución de ecuaciones de transferencia de masa y calor conocidas como: el flujo de calor (proporcional a la velocidad de reacción) y la liberación de energía en forma de calor (proporcional al grado de conversión) [58].

### 3.1.1 Teoría cinética no-isotérmica (Dinámica)

La aproximación de cinética de orden  $n$  fue descrita originalmente por Borchardt & Daniels y permite calcular la energía de activación ( $E_a$ ), el factor pre-exponencial ( $Z$ ), orden de reacción ( $n$ ), y la constante de velocidad ( $k$ ) a través de un sólo análisis DSC [59]. Una reacción que sigue una cinética de orden  $n$  debe de obedecer la siguiente ecuación general de velocidad que cuando se combina con la dependencia de la temperatura de Arrhenius de la constante de velocidad, se puede escribir como se muestra en la ecuación (2):

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = Z \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

Para obtener  $(d\alpha/dt)$  velocidad global de reacción y  $(\alpha)$  conversión a un tiempo  $t$ , en la ecuación (3) se usan las siguientes relaciones matemáticas (ecuación 3):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{H}{A_{total}} \Rightarrow \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_T} \frac{d(\Delta H)}{dt}; \quad \alpha = \frac{A_{parcial}}{A_{total}} \quad (3)$$

Donde,  $H$  es la desviación de la señal DSC desde la línea base,  $\Delta H_T$  entalpía total de reacción reportada,  $A_{parcial}$  es el área parcial del termograma y  $A_{total}$  es el área total de esta. Usualmente varios valores de  $T$ ,  $d\alpha/dt$  y  $\alpha$  en el intervalo de investigación son obtenidos de un termograma de DSC dinámico y/o isotérmico (Figura 21), para calcular  $Z$ ,  $E_a$  y  $n$  por el método de mínimos cuadrados.

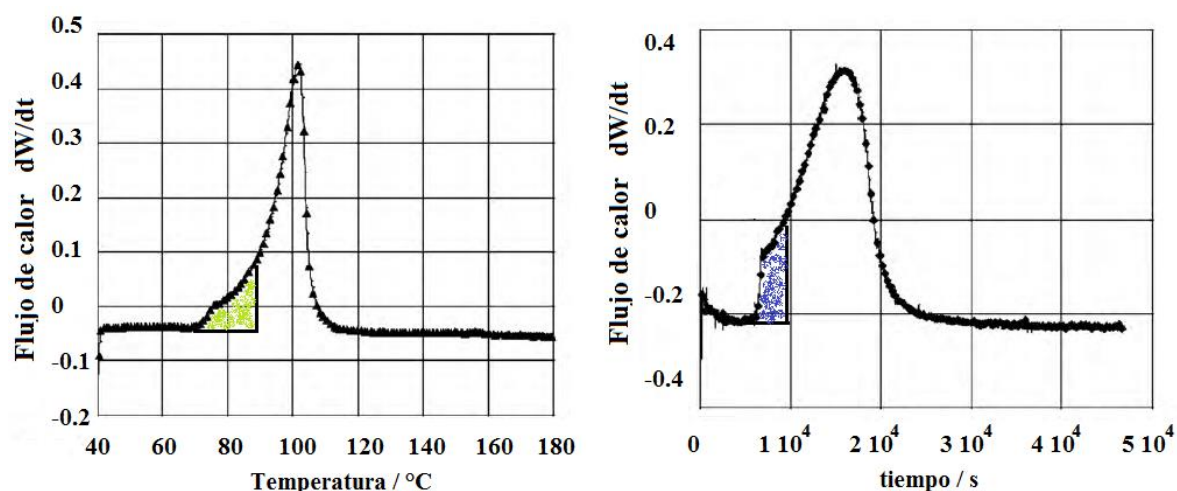


Figura 21. Integración de los termogramas dividiendo el área total del termograma en áreas parciales: a) Dinámico, b) Isotérmico.

### 3.1.2 Método de OFW

Esta aproximación cinética se basa en el método variable de velocidad programada desarrollado por Ozawa, Flynn y Wall <sup>[60]</sup> y está basado en el método de Kissinger, este método que requiere de tres o más experimentos de DSC a diferentes velocidades de calentamiento. La aproximación es válida solo para reacciones que siguen la cinética de primer orden  $n=1$ , la ecuación 2 puede ser reordenada de la siguiente manera:



$$\beta \frac{d\alpha}{dt} = Z \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (1 - \alpha) \quad (4)$$

Donde  $\beta = dT/dt$  es la velocidad de calentamiento.

Una gráfica de  $\log_{10} \beta$  (velocidad de calentamiento,  $K \text{ min}^{-1}$ ) frente  $1/T$ , donde  $T$  es la temperatura máxima del termograma en Kelvin, provee la información necesaria para calcular  $Z$ ,  $E_a$  y  $k$ . la norma ASTM sugiere que para obtener valores más precisos de la energía de activación deben realizarse iteraciones mediante un polinomio de cuarto grado. Sin embargo que la ecuación es la de una línea recta el realizar iteraciones no da como resultado un cambio significativo. Una forma de calcular un valor aproximado para  $E_a$  (energía de activación) es usando la ecuación 5.

$$E_a \cong (-2.19 R) \left[ \frac{d \text{Log}_{10} \beta}{d(1/T)} \right] \quad (5)$$

Donde  $\beta$  es velocidad de calentamiento,  $K \text{ min}^{-1}$  de la mitad del intervalo de temperatura.

Ajustando el valor de  $E_a$  adicionando un factor de corrección  $D = -d \text{Ln} \rho(x) dx$ , asumiendo que  $\rho(x) = (x+2)^{-1}(x^{-1})(e^{-x})$  [60], esto se hace primero calculando  $x = E_a/RT$ ,  $T$  es el máximo de temperatura a la velocidad de calentamiento intermedia de las usadas en el estudio. El nuevo valor de  $E_a''$  (ecuación 6).

$$E_a'' = \left( -\frac{0.203 R}{D} \right) \left[ \frac{d \text{Log}_{10} \beta}{d(1/T)} \right] \quad (6)$$

El factor pre-exponencial ( $Z$ ) es calculado empelando la ecuación 7;

$$Z = \frac{\beta E_a \exp^{E_a/RT}}{RT^2} \quad (7)$$

La gráfica de  $-\text{Ln}(\beta/T^2)$  vs  $1/T$ , donde  $T$  es el máximo de temperatura a cada velocidad de calentamiento, para calcular el valor de la energía de activación se usa la siguiente ecuación.

$$E_a = \frac{R d[\text{Ln}(\beta/T^2)]}{d(1/T)} \quad (8)$$



Mediante estas expresiones se puede calcular la constante de velocidad,  $k$ , para una temperatura dada. La  $k$  está dada por la dependencia de la temperatura de Arrhenius (ecuación 9):

$$k = Z \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

Donde T es la temperatura en Kelvin.

Para el cálculo del tiempo de vida media de la reacción se usa la siguiente ecuación, con los valores de  $k$  correspondientes:

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln } 2}{k} \quad (10)$$

Existen otros modelos para el estudio cinético por DSC como el modelo libre cinético basado en la teoría propuesta por Vyazovkin <sup>[61]</sup>, el cual propone una forma más generalizada de la ecuación de velocidad (ecuación 11). Esta aproximación permite interpretar la cinética de manera más exacta, especialmente para reacciones complejas que no pueden ser completamente descritas usando un modelo matemático simple, también permite la simulación de la curva de DSC para cualquier velocidad de calentamiento y de cualquier tamaño de la muestra.

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (11)$$

Para el estudio de las cinéticas de reacciones por DSC los métodos pueden dividirse en los de tipo 1) isotérmicos y 2) los no-isotérmicos (dinámicos). Los primeros consisten en evaluar el calor residual de varios análisis de una muestra realizados a diferentes tiempos a temperatura constante mientras en los métodos no-isotérmicos, la muestra se somete a un barrido de temperatura a una velocidad de calentamiento constante. En algunos casos se ha aplicado una combinación de ambos métodos para un mejor entendimiento de los procesos <sup>[62-63]</sup>, por ejemplo, se ha estudiado por calorimetría diferencial de manera efectiva el efecto gel que ocurre en la polimerización del estireno, el cual no es fácil de observar con otros métodos. Sin embargo, debe mencionarse que el cambio de viscosidad en el medio de reacción durante el curso de la reacción y la estructura del polímero influye en la determinación correcta de la cinética de reacción <sup>[64]</sup>.



Para el análisis de la información se usan diferentes métodos entre los más importantes son: el método de Daniels & Borchardt (B & D), Kissinger, Ozawa/Flynn/Wall, cinética de orden  $n$  y Vyazovkin. La elección de cada método depende del comportamiento cinético, los materiales que obedecen la cinética de orden  $n$  tendrá una velocidad máxima de evolución de calor al tiempo  $=0$ , mientras un material auto-catalizado mostrará una evolución máxima de calor a un 30 a 40% de conversión. Los materiales que siguen la cinética de orden  $n$  puede ser modelados apropiadamente usando la aproximación de B & D y OFW mientras que el método isotérmico es el mejor para sistemas autocatalizados.

El método de B & D requiere un solo experimento consistente en un barrido de temperatura, soportado en la teoría de que este experimento debe contener toda la información cinética contenida en una serie de experimentos isotérmicos <sup>[65]</sup>.

Sin embargo, en trabajos <sup>[66]</sup> previos se ha encontrado que el método de B & D no es aplicable cuando se tiene lo siguiente:

- a) Superposición de los picos de reacción.
- b) Descomposición que ocurre durante la reacción.
- c) Reacciones autocatalizadas.

Por otro lado, con el método isotérmico se estudian las reacciones a temperatura constante y puede ser aplicado teóricamente tanto a sistemas autocatalizados como a sistemas que siguen una cinética de orden  $n$ . El método OFW está basado en las observaciones sobre la relación de la velocidad de calentamiento con la temperatura máxima de la exoterma de reacción reportadas por Ozawa. Este método requiere de tres o más experimentos a diferente velocidad de calentamiento y es a menudo el único camino para analizar reacciones con líneas base irregulares, con efectos de solvente o múltiples exotermas. Esto es porque los picos de temperaturas a diferente velocidad de calentamiento (usados como base para los cálculos en el método OFW) no son afectados significativamente por el desplazamiento de la línea base, mientras que el área del pico, que es usada para determinar la velocidad de reacción y la fracción de conversión en el B & D y aproximaciones isotérmicas es afectada para una selección correcta del método del estudio cinético de la copolimerización es posible utilizar el siguiente diagrama de flujo (Figura 22):



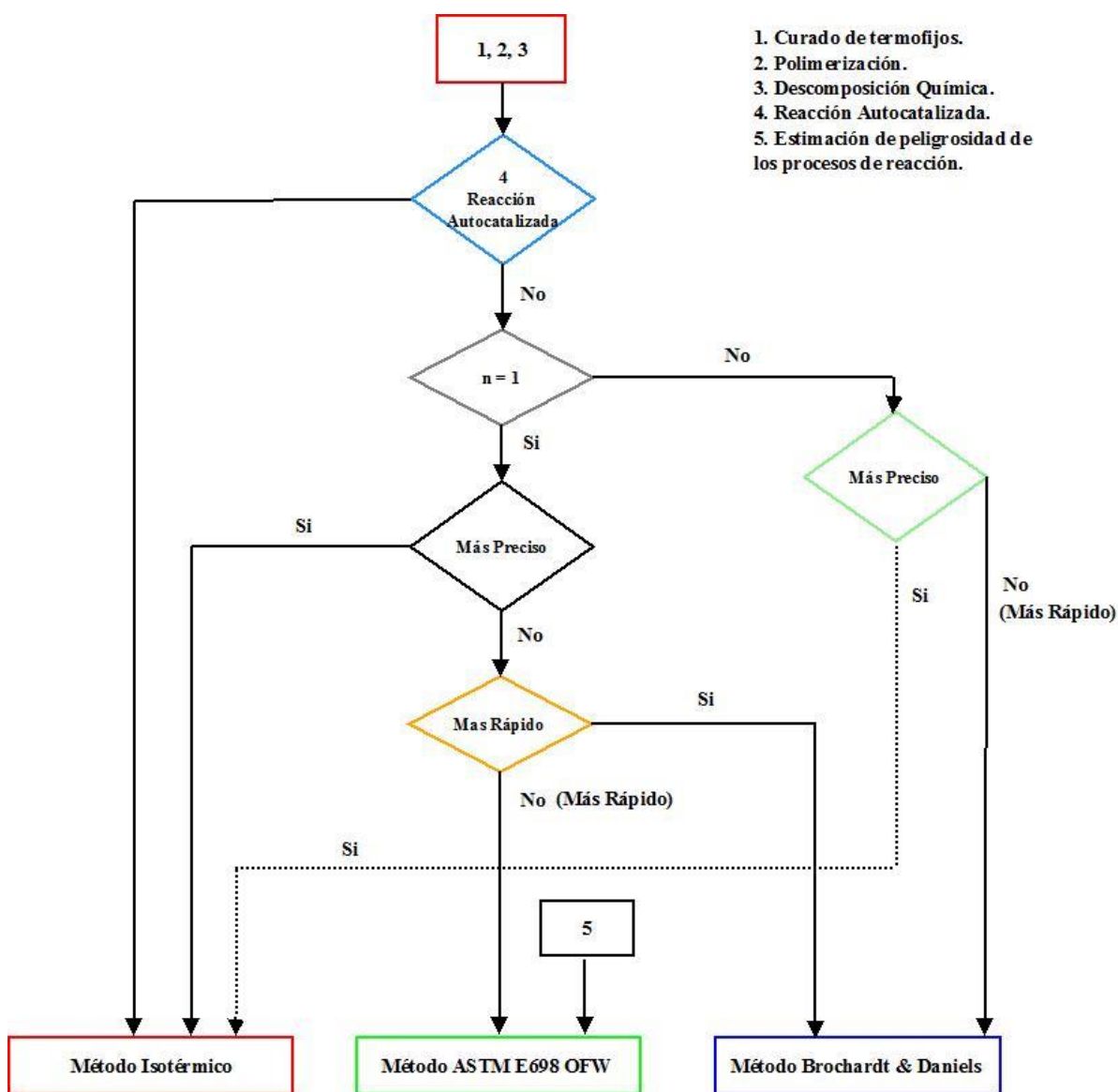


Figura 22. Selección de método de DSC para el estudio cinético.

### 3.2 Materiales

Se usó estireno grado industrial (pureza > 98%, estabilizado con 15 ppm de *para-tert*-butilcatecol), el cual fue purificado a través de una columna empaquetada de óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Aldrich, grado estándar).

Se usó anhídrido maleico grado reactivo (pureza > 99, Aldrich). El anhídrido fue purificado por sublimación a vacío a 50°C y almacenado bajo atmosfera de nitrógeno a temperatura ambiente. Los agentes de transferencia usados fueron tritiocarbonatos (CTA-1 pureza > 85%) con grupo





saliente bencilo, y el tritiocarbonato (CTA-2, pureza > 80%) con grupo saliente alílico sintetizados en el laboratorio de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura [67-73].

Como iniciadores se usaron el 1-1'-azobis(ciclohexancarbonitrilo) (V, Aldrich > 98%) y 1,1-di(tert-butilperoxi)ciclohexano (P, Akzo Nobel, 50% en solución mineral), como solventes se usaron la 2-butanona (Merck, 99%) y tetrahidrofurano (THF, Meyer, 98%) y como medio de coagulación 2-propanol anhídrido (Aldrich, 99.5%) todos estos reactivos fueron usados tal y como fueron recibidos.

### 3.3 Desarrollo experimental

La cinética de reacción de copolimerización del estireno con anhídrido maleico a diferentes composiciones (Tabla 3.1), se estudió por calorimetría diferencial de barrido, usando un DSC Q1000 TA Instruments equipado con auto-muestreador (Figura 23 a y b).

Se prepararon 50 g de cada solución de monómeros/controlador/iniciador en una proporción 1:1 en 2-butanona, de dicha solución se tomaron alícuotas que se adicionaron en celdas herméticas de alta presión (Figura 23 c) las cuales se colocaron en la celda del DSC para su polimerización. El peso de las muestras varió en el intervalo de 60 a 80 mg, con una precisión de  $1 \times 10^{-3}$  g.

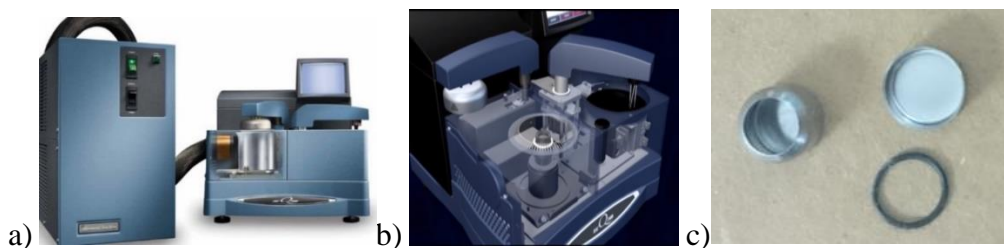


Figura 23. a) DSC Q1000 TA Instruments, con b) auto-muestreador y c) celdas herméticas de alta presión.

Para el estudio dinámico las muestras se analizaron en el intervalo de 35 a 220°C, programando diferentes velocidades o rampas de calentamiento 1, 2, 4, 7, 10, y 20 °C/min (Tabla 1), mientras que para el estudio isotérmico los experimentos se realizaron a 90, 100, 105 y 115°C (Tabla 1). Todos los análisis se realizaron bajo atmosfera de nitrógeno a un flujo de 40 mL/min.



Tabla 1. Condiciones experimentales para la copolimerización RAFT del estireno con anhídrido maleico por DSC.

Exp	Copolímero	Relación Monómeros/CTA/I [S:AM:CTA:I]	Método	
			No-isotérmico	Isotérmico
			$\beta / ^\circ\text{C min}^{-1}$	Temperatura / $^\circ\text{C}$
1	SMA 5050 R	4947:4947:0:1	4	110
2	SMA 5050 CTA-1 P	4947:4947:10:1	1, 2, 4, 7, 10 y 20	-
3	SMA 5050 CTA-1 T	495:495:1:0	4	95
4	SMA 5050 CTA-2 T	495:495:1:0	-	100
5	SMA 5050 CTA-2 V	4947:4947:10:1	4	110
6	SMA 5050 CTA-1 V	4947:4947:10:1	4	90, 100, 105, 110
7	SMA 6040 CTA-1 V	5901:3934:10:1	4	110
8	SMA 6040 CTA-1 T	5901:3934:1:0	-	100
9	SMA 7030 CTA-2 V	6843:2933:10:1	4	110
10	SMA 7030 CTA-2 T	6843:2933:1:0	-	100

V = Vazo88, T = Térmica, R = Radicálica con T22 y P = T22

S = Estireno, AM = Anhídrido maleico, CTA = Agente de transferencia de cadena o controlador RAFT, I = Iniciador. Y Velocidad de calentamiento ( $\beta$ )

#### *Espectroscopía de infrarrojo de copolímeros SMA*

La información acerca de la estructura de los copolímeros se obtuvo mediante un espectrofotómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) Varian 640-IR (Figura 24). Los copolímeros se analizaron en la región de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  con 35 barridos a una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .



Figura 24. Espectrofotómetro de FTIR.



*Cromatografía de permeación en gel (GPC) ó cromatografía por exclusión de tamaño (SEC)*

La determinación del peso molecular ( $M_n$ ) y el índice de polidispersidad (PDI) de los copolímeros se realizó por cromatografía de permeación en gel (GPC, Figura 25), usando un sistema de GPC Knauer serie 1100, provisto de 2 columnas ultrastyragel con tamaños de poro de 106, 105 y 103 Å y con detectores de índice de refracción (RI) y ultravioleta (UV).

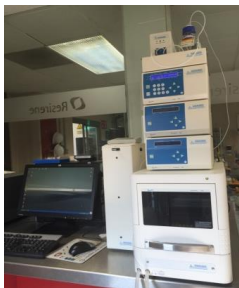


Figura 25. Cromatografía de exclusión de tamaño.

Las muestras se hidrolizaron previamente, se pesaron 10 mg de cada una a las cuales se le agregó 5 mL de una solución buffer de pH=7 e hidróxido de sodio. La cantidad de hidróxido fue determinada con base en el porcentaje de anhídrido maleico. Se inyectaron 20  $\mu$ L de solución al 5% de los copolímeros en THF, usando como fase móvil también este solvente, el análisis se realizó usando un flujo de 0.5 mL  $\text{min}^{-1}$  a una temperatura de 40°C.

Los pesos moleculares se calcularon usando una curva de calibración construida con estándares de poliestireno de polidispersidad estrecha ( $M_n = 800, 2,000, 4,000, 9,000, 30,000, 50,000, 100,900$  y  $233,000$ ).



# CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN



## 4.1 Resultados y discusión

Antes de iniciar el estudio se determinó el tiempo de descomposición de los iniciadores para la generación de radicales en función de la temperatura (Figura 26). Para calcular la constante de velocidad de descomposición del iniciador ( $k_d$ ) a una temperatura determinada ( $k_{d(T_2)}$  para  $T_2$ ) se usó la ecuación 12, en la que se considera que el valor de esta constante es lineal con respecto a  $1/T$ . El procedimiento consiste en tomar los valores de  $k_d$  reportados a una temperatura conocida ( $k_{d(T_1)}$  para  $T_1$ ), con los valores de la energía de activación,  $E_a$  reportados en la literatura [74].

$$\text{Log } k_{d(T_2)} = \text{Log } k_{d(T_1)} - \frac{E_a(T_2 - T_1)}{2.303 R (T_2 T_1)} \quad (12)$$

En la literatura se encuentra reportado para el iniciador 1-1'-azobis(ciclohexancarbonitrilo) (V) tiene una energía de activación de  $121.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ , y una constante de descomposición de  $k_{d(T_1)} = 1.90 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  a una temperatura de  $T_1 = 88^\circ\text{C}$  conocida. Por otro lado, el 1,1-di(tert-butilperoxi) ciclohexano (P) tiene una energía de activación de  $142.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , y una constante de descomposición  $k_{d(T_1)} = 3.47 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  a una temperatura de  $T_1 = 80^\circ\text{C}$ . y  $T_2$  es la temperatura a la que se va a calcular la nueva constante  $k_{d(T_2)}$ . Con esta información se calcula la constante  $k_{d(T_2)}$  para cada iniciador a diferentes temperaturas usando la ecuación 13 se gráfica  $C_t$ , el cambio de concentración en función del tiempo.

$$\ln \frac{C_t}{C_{i0}} = -k_2 t \quad (13)$$



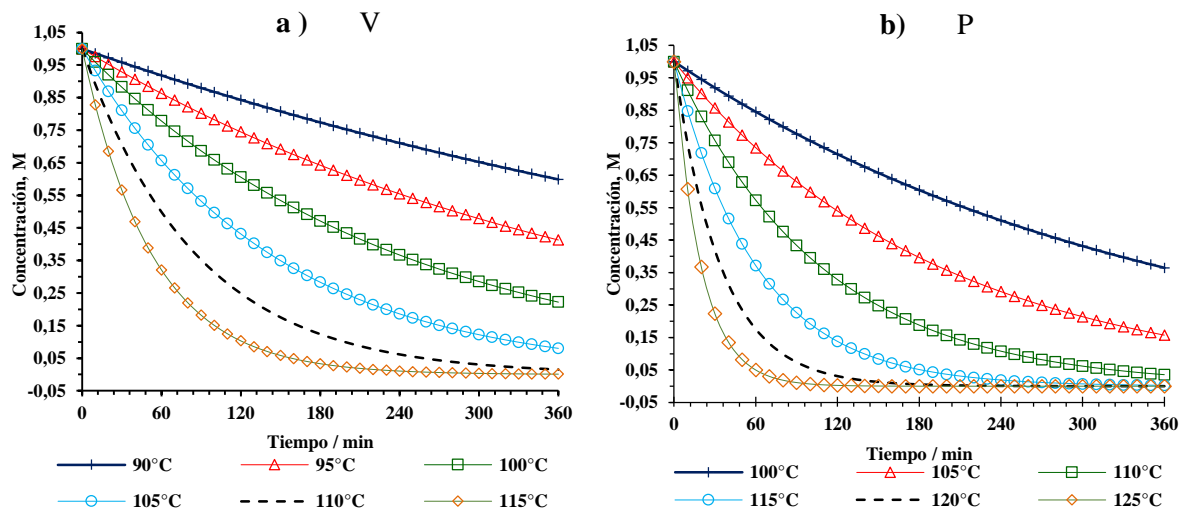


Figura 26. Perfil de consumo de iniciador en función de la temperatura para a) V y b) P.

Estas gráficas son importantes ya que definen la temperatura de reacción para cada iniciador, ésta va a estar definida por la vida media de descomposición, la cual el tiempo necesario para que la concentración del iniciador disminuya la mitad de su valor original. Puede observarse que para el caso del iniciador azo el intervalo adecuado debe ir de 90 a 105°C, mientras que para el caso del iniciador peróxido la temperatura más adecuada debería ser de ir de 110 a 125°C.

#### 4.1.1 Análisis cinético dinámico o no-isotérmico

Una vez determinados los tiempos de reacción más adecuados para las diferentes temperaturas se procedió a realizar los análisis cinéticos dinámicos. Primero se analizó el efecto del tipo de agente de transferencia e iniciación en las reacciones de copolimerización de SMA's alternados con una composición 50/50 % molar. (Tabla 1 Exp 1, 2 y 3) y posteriormente se estudió el efecto de la composición (Tabla 1 Exp 1, 5, 6, 7 y 9), realizando un barrido de composición de 30-50% de AM.

En la Figura 27 a y b, se observan los termogramas obtenidos de los copolímeros alternados SMA 50/50 usando un iniciador peróxido en la copolimerización radicalica, usando el mismo iniciador peróxido/controlada y la copolimerización con iniciación térmica, se observa que la iniciación radicalica tiene mayor flujo de calor 0.65 W/g vs 0.5 W/g. Esta información es importante ya que definen los tiempos de reacción requeridos. Los sistemas de control de



temperatura ayudan a prevenir reacciones descontroladas con los peligros que ello implica en el escalamiento comercial.

La determinación de la conversión en las polimerizaciones a condiciones dinámicas se realizó de la siguiente manera:

La conversión máxima es calculada mediante la ecuación 14.

$$\alpha_{\max,din} = \frac{\Delta H_{din} + \Delta H_{din,res}}{\Delta H_{teórico}} \quad (14)$$

Las conversiones parciales son determinadas con la ecuación 15.

$$\alpha = \frac{\Delta H_{din,t}}{\Delta H_{teórico}} \quad (15)$$

Si no se conociera la entalpía de copolimerización teórica se determina por DSC=  $\Delta H_{din} + \Delta H_{din,res}$ , donde la  $\Delta H_{din}$  es entalpía de reacción que se obtiene en la prueba dinámica, en la cual se realiza la reacción copolimerización y  $\Delta H_{din,res}$  la entalpía de reacción que se obtiene después de realizar nuevamente el análisis sobre la muestra corrida en la prueba dinámica. En ambos casos estas entalpías se obtienen integrando la función del flujo de calor en función de la temperatura <sup>[75]</sup>.

De los termogramas obtenidos por el equipo de DSC se calcula la conversión final y conversión fraccional de la reacción de copolimerización, esto puede realizarse con el software del equipo, pero de manera limitada ya que no permite una normalización matemática, por lo tanto el proceso de normalización-integración se realizó usando OriginPro 8. Se realizó la integración de cada uno de los flujos de calor a los diferentes tiempos de reacción y estos valores se ponderaron respecto a la entalpía de polimerización de la copolimerización del estireno-anhídrido maléico

$-\Delta H_{teórico} = 810 \text{ J/g}$  <sup>[74]</sup> o la entalpía total de la reacción obtenida por DSC.



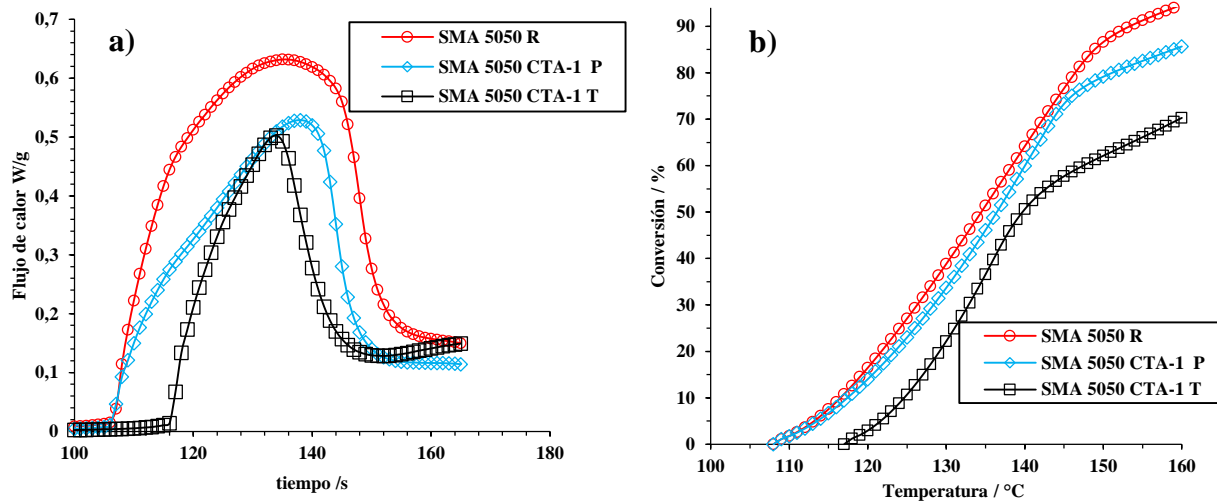


Figura 27. a) Curvas de DSC dinámicas b) conversión como función de la temperatura para los copolímeros SMA alternados 50/50% molar.

En la Figura 27b se observa la tendencia de conversión para la copolimerización radicalica vs la controlada (SMA 5050 R y SMA 5050 CTA-1 P, respectivamente) ambas con el mismo tipo de iniciador peróxido. Se observa que éstas tienen una temperatura de iniciación prácticamente igual  $\sim 108^{\circ}\text{C}$  mientras que la copolimerización térmica (SMA 5050 CTA-1 T) inicia a una temperatura de  $\sim 116^{\circ}\text{C}$ , la entalpía de estas copolimerizaciones y conversión máxima alcanzada para éstas tres reacciones se muestran en la Tabla 2 (DSC 1, 2 y 3), puede observarse que la reacción radicalica tiene una entalpía de polimerización muy cercana a la teórica de  $-\Delta H_r = 769 \text{ J/g}$  vs  $-\Delta H_{teor} = 810 \text{ J/g}$ , presentando 95% de conversión máxima mientras que la polimerización controlada con iniciador alcanza valores cercanos al 90% y la reacción térmica solo alcanza un valor de 75% de conversión.





Tabla 2. Comparación dinámica para los copolímeros SMA de 30-50% mol de AM.

DSC	Copolímero	$-\Delta H_r/J\ g^{-1}$	Conversión / %
1	SMA 5050 R	768.87	94.92
2	SMA 5050 CTA-1 P	718.70	88.72
3	SMA 5050 CTA-1 T	605.44	74.74
4	SMA 5050 CTA-2 V	582.14	71.87
5	SMA 5050 CTA-1 V	671.51	82.90
6	SMA 6040 CTA-1 V	531.94	65.67
7	SMA 7030 CTA-2 V	521.43	64.37

A continuación se presenta el estudio del efecto de la composición realizando un análisis de copolímeros con un contenido de 30-50% molar de anhídrido maleico. Se ha reportado que estos copolímeros presentan alternancia, pero a un exceso mayor a 50% de anhídrido maleico actúa como solvente y la velocidad de copolimerización disminuye debido al efecto de alta solución por lo que un estudio cinético a estas concentraciones no es de interés práctico <sup>[76]</sup>.

En la Figura 28 se observa el efecto de la composición usando un iniciador Azo donde a mayor contenido de AM el flujo de calor va en aumento pasando de 0.3 a 0.6 W/g lo cual es muy importante ya que como ya se mencionó esto permite definir adecuadamente el sistema de polimerización, es claro que para el copolímero de SMA 5050 el agente de transferencia CTA-2 es 15% menos exotérmica respecto al CTA-1. Aunque en la literatura siempre se reporta en función de la temperatura aquí se incluye en función del tiempo.



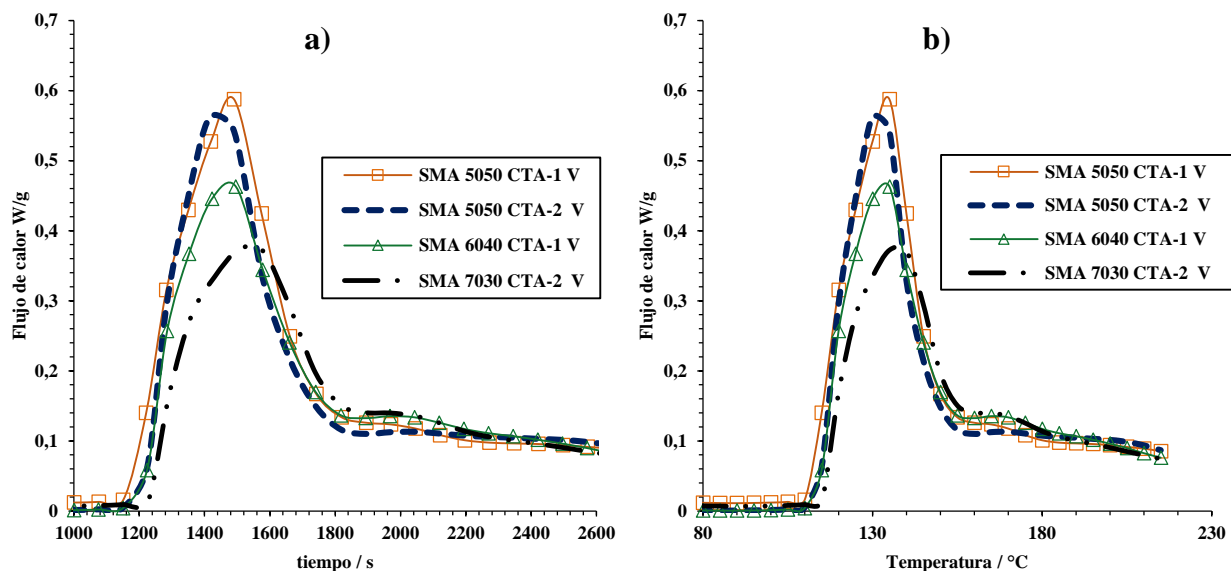


Figura 28. Curvas de DSC dinámicas de los copolímeros 30 a 50% mol de AM.

También se obtuvieron las conversiones con los métodos anteriormente descritos así como el efecto de la temperatura mostrado en la Figura 29, en la Tabla 2 se resumen los valores obtenidos por barrido dinámico de la entalpía de copolimerización a diferente composición molar del AM a 4°C/min hasta 220°C.

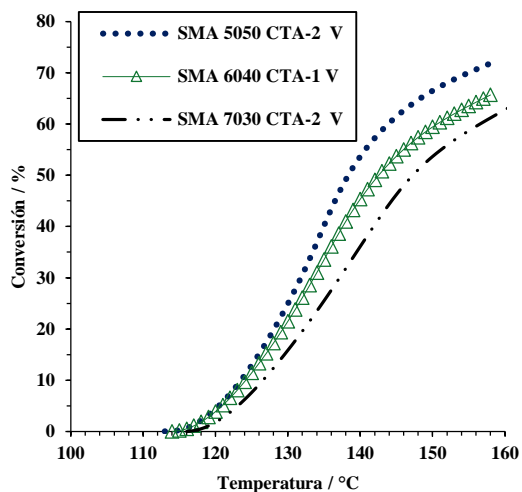


Figura 29. Gráfica de conversión en función de la temperatura por DSC, de los copolímeros 30 a 50% mol de AM.



A concentraciones de anhídrido maleico mayores a 30% mol, los copolímeros presentan un efecto gel, debido a la reducción selectiva de la terminación sobre la velocidad de propagación [77].

#### 4.1.2 Determinación de parámetros cinéticos usando el método OFW

En esta sección se describe la determinación de los parámetros cinéticos para la copolimerización de estireno con anhídrido maleico a partir de las pruebas dinámicas; Consistentes en barridos de temperatura a diferentes velocidades de calentamiento de 1, 2, 4, 7, 10 y 20°C/min (Tabla 1 Exp 2).

La Figura 30a muestra el comportamiento de la copolimerización a diferentes rampas de calentamiento. En cada caso, conforme aumenta la velocidad de calentamiento, el pico exotérmico se desplaza hacia temperaturas más altas y las exotermas son más pronunciadas (Figura 31). Este efecto de velocidad de calentamiento sobre la dinámica de reacción puede ser observada más claramente en las gráficas de conversión correspondientes (Figura 30b).

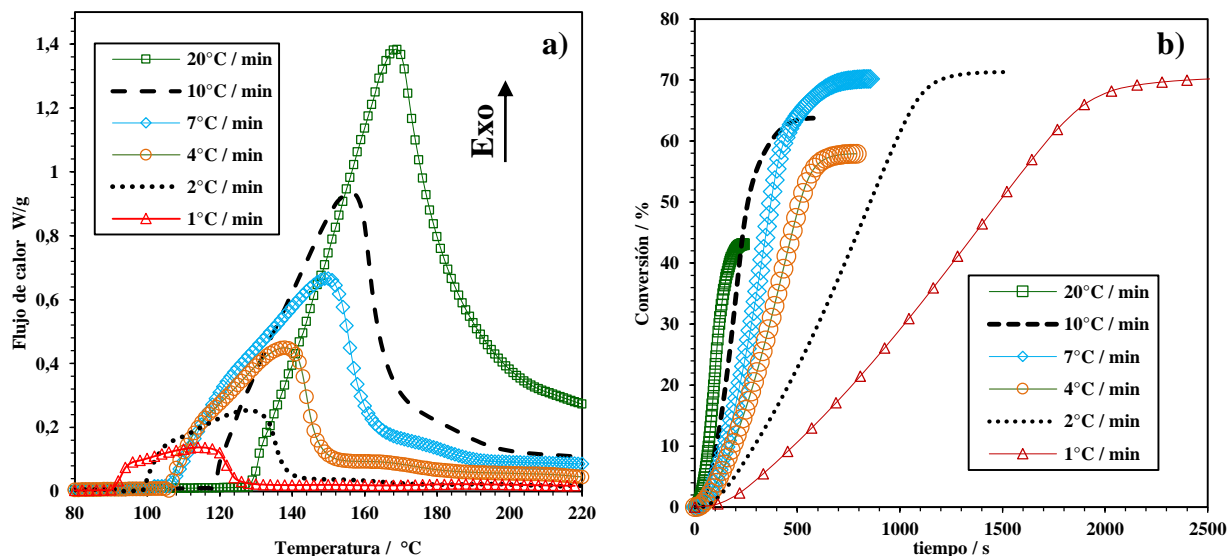


Figura 30. a) Curvas de DSC dinámicas usando el método OFW a diferentes velocidades de calentamiento de 1 a 20 °C/min. b) gráfica de conversión en función del tiempo.



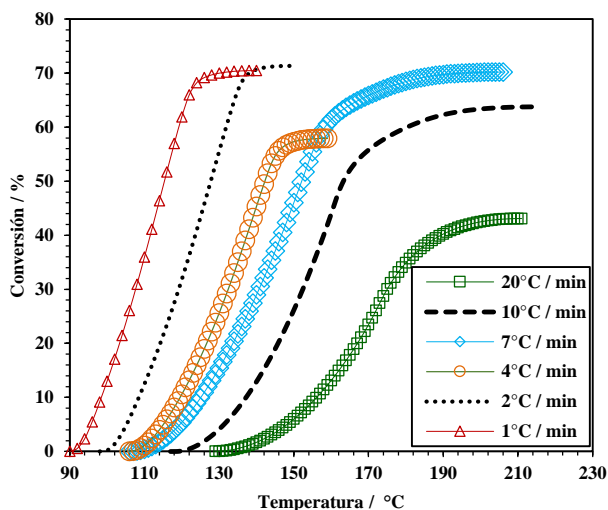


Figura 31. Gráfica de las conversiones en función de la temperatura.

En la Figura 30b la velocidad de calentamiento influye en el nivel de conversión máxima de la reacción, a rampas de calentamiento  $< 7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  la conversión es de alrededor de 70% una mayor velocidad de reacción lleva a conversiones menores a 60% se observa que incluso a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  la conversión es solo de 35%. Esto puede explicarse porque a medida que la rampa de calentamiento aumenta el tiempo de reacción es menor.

en la Figura 31 puede observarse el efecto de la rampa sobre la conversión, a medida que las rampas son más rápidas la temperatura a la cual la reacción inicia se va recorriendo a mayores valores. A medida que la temperatura va aumentando el tiempo de vida media del iniciador es menor y por tanto el nivel máximo de conversión disminuye.

Otra forma para observar mejor los efectos sobre la conversión es a través de las gráficas de iso-conversión, que se construyen graficando el tiempo en función de la temperatura. En la Figura 32 se muestra la gráfica iso-conversión para la copolimerización SMA 5050 CTA-1 P, se observa como la velocidad de calentamiento influye en las conversiones. De esta gráfica se lee, a una conversión constante y a una temperatura dada el tiempo necesario para alcanzar dicha conversión, por ejemplo para un 20% de conversión se observa el efecto de la temperatura ya que para lograr esta conversión se necesita 4 minutos a  $130^\circ\text{C}$  y 8 minutos a  $115^\circ\text{C}$ .



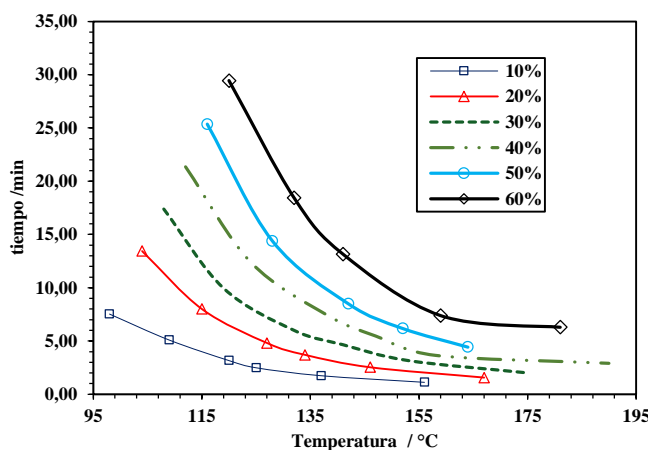


Figura 32. Gráfica Iso-conversión de los barridos dinámicos a diferente velocidad de calentamiento para el SMA 5050 CTA-1 P.

Por otro lado, el método OFW es considerado "una rápida" herramienta de análisis cuando se prefiere la sencillez y velocidad sobre la precisión. Este método toma en cuenta solo la relación de la velocidad o rampa de calentamiento y su efecto sobre la temperatura máxima de la exoterma de reacción.

En la Tabla 3 se resumen los parámetros cinéticos obtenidos a partir de la aplicación de este método para la copolimerización de SMA, los cuales son usados para calcular la energía de activación.

El método OFW está basado en el procedimiento iso-conversional y no requiere de la ecuación de velocidad de reacción para esta copolimerización ( $f(\alpha)$  de la ecuación 11) y es independiente de la temperatura de reacción. El método de Kissinger usa la ecuación de orden n para describir la cinética de copolimerización y asume que el máximo de la exoterma coincide con el máximo de la velocidad de reacción máxima (cuando  $dr/dt = 0$ ).



Tabla 3. Parámetros cinéticos de la copolimerización del SMA usando el método OFW

Sistema	T <sub>ini</sub> /°C	β/K min <sup>-1</sup>	T <sub>max</sub> / K	Log <sub>10</sub> β	-Ln(β/T <sup>2</sup> <sub>max</sub> )	1000/T <sub>max</sub> *K <sup>-1</sup>
SMA 5050 CTA-1 P	90	1	388.00	0.00	11.92	2.58
	99	2	400.64	0.30	11.29	2.50
	102	4	411.16	0.60	10.65	2.43
	108	7	422.47	0.85	10.16	2.37
	118	10	429.55	1.00	9.82	2.33
	125	20	441.87	1.30	9.18	2.26

T<sub>ini</sub> = Temperatura de inicio de reacción, T<sub>max</sub> = Temperatura máxima en el exoterma, β = velocidad de calentamiento. El método OFW requiere de valores y cambios de temperatura absolutos (Kelvin).

El procedimiento pide graficar el Log<sub>10</sub>β y -Ln(β/T<sup>2</sup>) frente a 1/T a las diferentes velocidades de calentamiento (Figura 33) usando la ecuación 5. Cabe mencionar estas gráficas se reportan en la literatura como la gráfica de Ozawa y la de Kissinger aunque básicamente sean la misma.

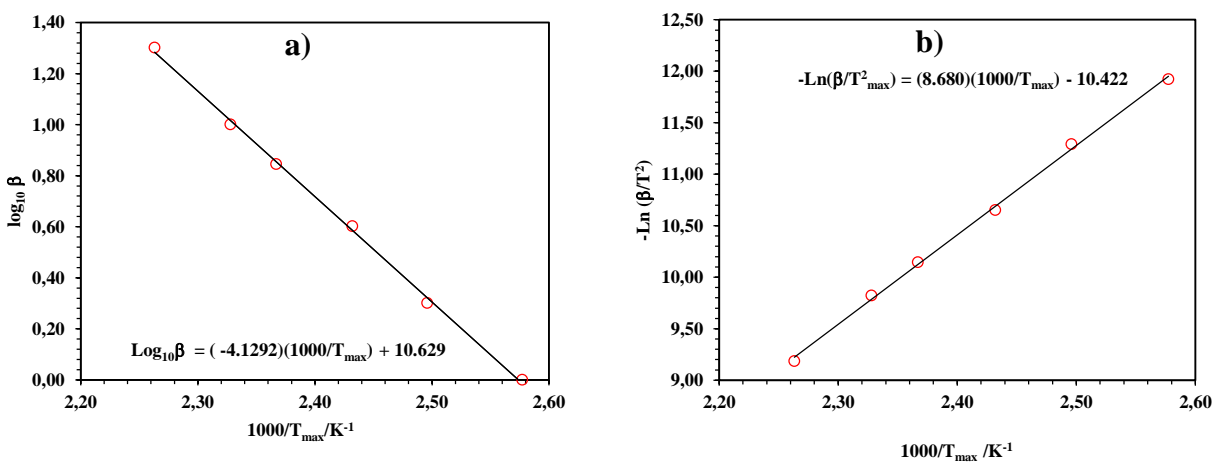


Figura 33. a) Gráfica de Ozawa y b) gráfica de Kissinger para la determinación de la energía de activación de un conjunto de barridos de DSC (para el experimento 2, Tabla 1).

La energía de activación se determina a partir de la pendiente de estas gráficas. Como puede en la (Figura 33a), se tiene una pendiente de -4129.2 K<sup>-1</sup> así usando la ecuación 5, se obtiene una energía de 75.183 kJ mol<sup>-1</sup> y se usa la ecuación 6, para ajustar el valor de la energía de activación.



Con el fin de obtener valores más exactos, se usan los datos experimentales por DSC de la Tabla 3, y se gráfica  $-\ln(\beta/T^2)$  frente  $1/T$  para calcular la energía de activación. Como menciona la norma ASTM, la  $E_a$  se puede calcular usando otro método conocido como método de Kissinger, usando la ecuación 6, se obtuvo una energía de activación  $E_a = 72.172 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Así mismo, se empleó la ecuación 7 para calcular el factor pre-exponencial, obteniendo un valor de  $Z = 3.002 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$  ( $1.801 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ).

Con estos parámetros cinéticos, es posible obtener la constante de velocidad en el intervalo de temperatura de los experimentos realizados, se observa claramente el efecto de la temperatura máxima de los exotermas sobre la velocidad pasando de 3.29 a 50.35  $\text{s}^{-1}$  de 388 a 441 K respectivamente (Tabla 4) <sup>[78]</sup>.

Linealizando la ecuación 9 y aplicando la regla de los logaritmos se calcula nuevamente la energía de activación para obtener un valor “ajustado” obteniendo la  $E_a = 72.172 \text{ J mol}^{-1}$  (Figura 34).

Tabla 4. Cálculo de la energía de activación usando las constantes de velocidad a diferente temperatura.

Temperatura/ K	$k / \text{s}^{-1}$	$\text{Ln}(k)$	$1000/T \cdot \text{K}^{-1}$
388.00	3.29	1.19	2.58
400.64	6.67	1.90	2.50
411.16	11.61	2.45	2.43
422.47	20.43	3.02	2.37
429.55	28.66	3.36	2.33
441.87	50.35	3.92	2.26



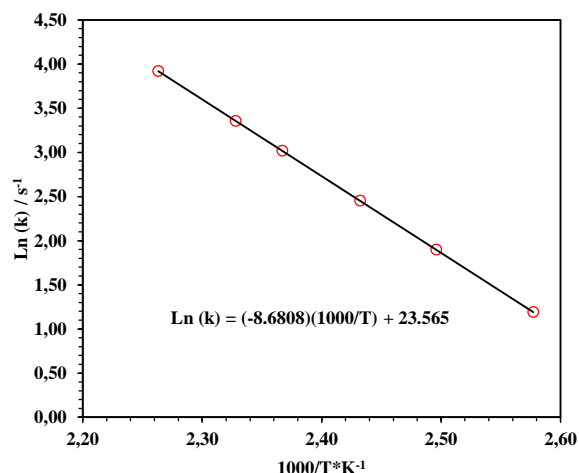


Figura 34. Gráfica de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación usando las constantes de velocidad en el intervalo de 388-441.87 K.

### 4.1.3 Método Isotérmico

En esta sección se estudia el efecto de la composición en condiciones isotérmicas, en la (Figura 35a) se muestran los termogramas en donde se observa el calor generado durante los experimentos isotérmicos (Tabla 1 Exp 5, 6, 7 y 9), a 110°C por 180 min.

Los flujos de calor generado a la composición de 50% mol de anhídrido maleico usando CTA-1 y CTA-2 (controladores RAFT) tienen valor similar y se logra ver que conforme disminuye la cantidad de anhídrido maleico el flujo de calor disminuye. Además, en la Figura 35b se muestran las conversiones fraccionales obtenidas, la conversión máxima  $\alpha_{max,iso}$  es calculada mediante la ecuación 16.

$$\alpha_{max,iso} = \frac{\Delta H_{iso} + \Delta H_{iso,res}}{\Delta H_{teórico}} \quad (16)$$

Las conversiones parciales  $\alpha$  son determinadas con la ecuación 17.

$$\alpha = \frac{\Delta H_{iso,t}}{\Delta H_{teórico}} \quad (17)$$

Si no se conociera la entalpía de copolimerización teórica usando el método isotérmico se determina por DSC  $= \Delta H_{iso} + \Delta H_{iso,res}$ , donde la  $\Delta H_{iso}$  es entalpía de reacción que se obtiene en la





prueba isotérmica, en la cual se realiza la reacción copolimerización y  $\Delta H_{iso,res}$  la entalpía de reacción que se obtiene después de realizar nuevamente el análisis sobre la muestra corrida en la prueba isotérmica.

En la Figura 35 y Figura 36, se observa que el CTA-1 es un buen controlador para la copolimerización de sistema estireno-anhídrido maleico obteniendo una conversión de 83% a un tiempo de 2 horas. Las entalpías de la copolimerización de los sistemas en condiciones isotérmicas se encuentran resumidas en la Tabla 5. La copolimerización es muy rápida cuando el contenido de AM es del 50% mol, sin embargo, el incremento en la proporción de estireno en la mezcla de monómeros inicial decrece la velocidad de copolimerización, y a un tiempo de 2 horas la conversión alcanzada para el 30% mol de anhídrido maleico es 63%.

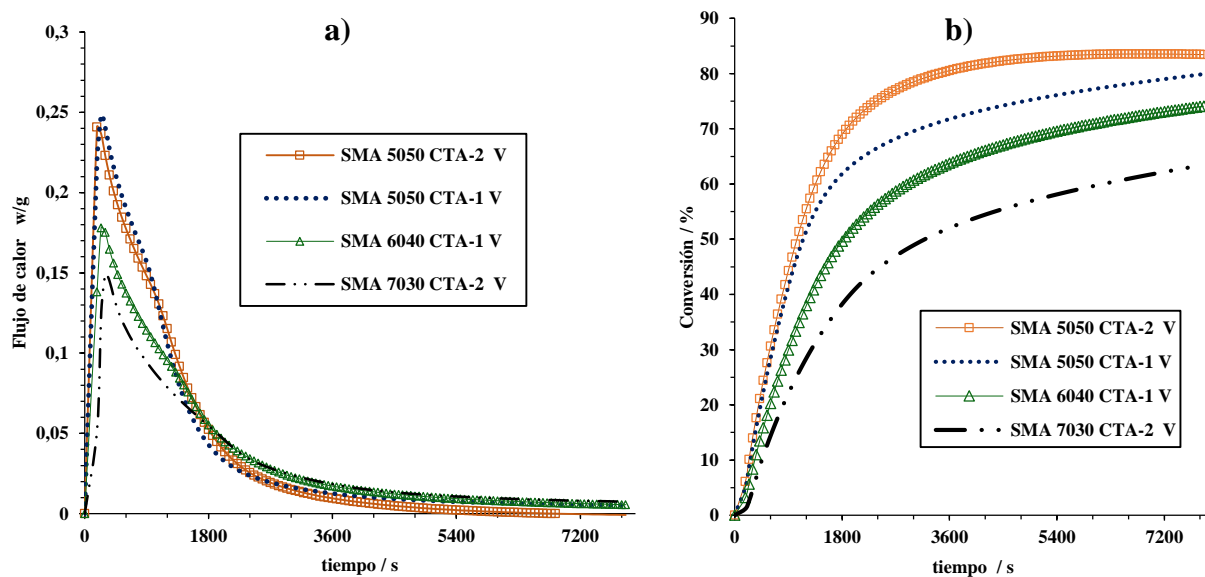


Figura 35. a) Curvas de DSC isotérmicas, b) Gráficas de conversión frente al tiempo. Obtenidas a 110°C con diferente relación molar S-AM.

Para determinar la velocidad de la reacción de copolimerización se basa en la ecuación 3 para este sistema de copolimerización y reescribiendo en ecuación 18:

$$R_p = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H} \quad (18)$$



Donde  $t$  es el tiempo de reacción,  $\Delta H$  es calor de la reacción de la copolimerización del estireno anhídrido maleico,  $dH/dt$  es el flujo de calor,  $\alpha$  es la conversión parcial,  $R_p = d\alpha/dt$  es la velocidad de copolimerización [79].

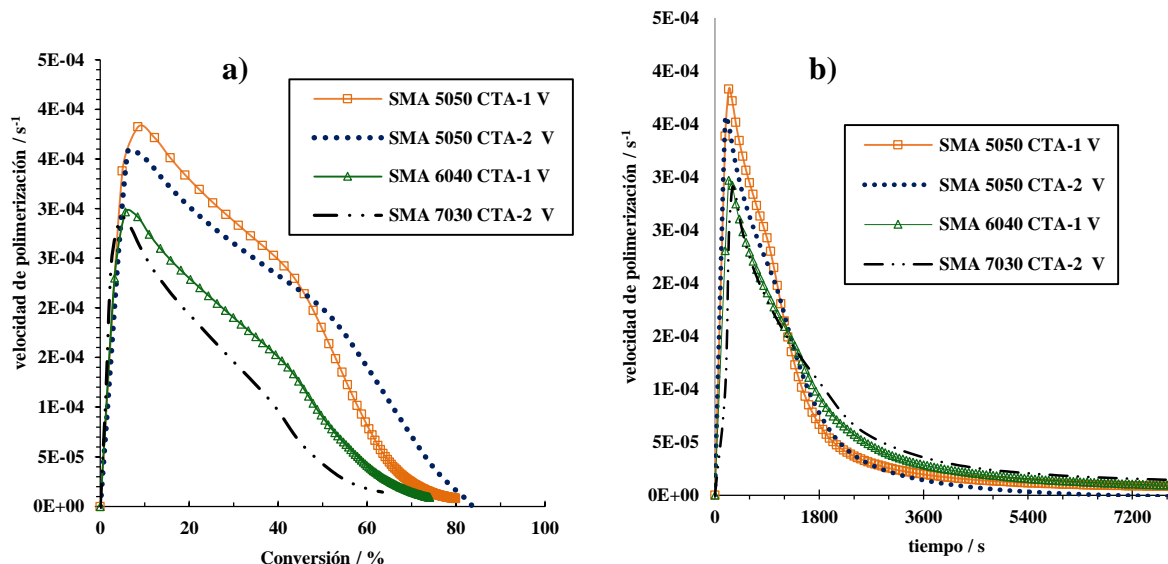


Figura 36. a) Tendencia de velocidad de reacción en función de la conversión, b) en función del tiempo.

Tabla 5. Barrido isotérmico para obtener la energía de copolimerización del SMA a 110°C por 180 min.

Muestra	$R_p / s^{-1}$ $\times 10^{-4}$	$-\Delta H_r / J/g$	Conversión %
SMA 5050 CTA-1 V	3.83	647.26	79.91
SMA 5050 CTA-2 V	3.56	675.81	83.43
SMA 6040 CTA-1 V	2.97	600.18	74.10
SMA 7030 CTA-2 V	2.90	513.84	63.44

Las velocidades de la copolimerización de los sistemas usando 30-50% mol de AM fueron calculadas y son resumidas en la Tabla 5. Se puede apreciar que las  $R_p$  están dentro del mismo orden de magnitud, observándose que a medida que se tiene más AM la velocidad de copolimerización es mayor, pasando de  $3.83 \times 10^{-4} s^{-1}$  para un 50% de AM a  $2.90 \times 10^{-4} s^{-1}$  para el copolímero con 30% mol del AM. Dado que la velocidad de polimerización está correlacionada con la energía de polimerización, esta energía también disminuye a medida que el contenido de



AM es menor, debe señalarse también que hay una pequeña diferencia en estos valores de acuerdo con el tipo de controlador, siendo el CTA-2 el que permite un mejor control por ejemplo a un contenido igual de 50% de AM con el CTA-2 se tiene mayor conversión pero con una velocidad de polimerización menor. Es de observar el efecto considerable de la cantidad de AM sobre la conversión, ya que el pasar de un contenido de 50% a 30% de AM implica obtener que la conversión caiga de 80% a 60%.

Finalmente, se realiza el estudio isotérmico <sup>[80]</sup> (Tabla 1 Exp 5 a 8) para determinar la energía de activación usando el iniciador Azo, las curvas registradas son presentadas en la Figura 37.

El comportamiento típico de un sistema de polimerización radicalica viviente con el fenómeno de difusión controlado afectando la velocidad de reacción fue observado para todos los experimentos. Los puntos clave, son discutidos a continuación. En la primera etapa de copolimerización (a baja conversión <10%), la curva de conversión frente al tiempo sigue la cinética clásica de radicales libres; una dependencia casi lineal de la conversión la cual se observa mejor de una gráfica de primer orden  $-\ln(1-\alpha)$  en función del tiempo.

Como es conocido, el mecanismo de la polimerización radicalica libre incluye tres etapas descomposición de un iniciador para formar radicales primarios, propagación de los radicales reaccionando con las moléculas del monómero y terminación de los macro-radicales para formar una cadena polimérica. Después de un cierto punto en la región de 10% de conversión tiene lugar un incremento en la velocidad de reacción, seguido del aumento de los valores de conversión. Esto se conoce como *auto-aceleración* o *efecto gel* y es atribuido al fenómeno de difusión-controlada en la reacción de terminación y a la movilidad reducida de los macro-radicales vivientes para encontrar a otro y reaccionar. Por lo tanto, la concentración aumenta localmente, conduciendo a un incremento en la velocidad de reacción.



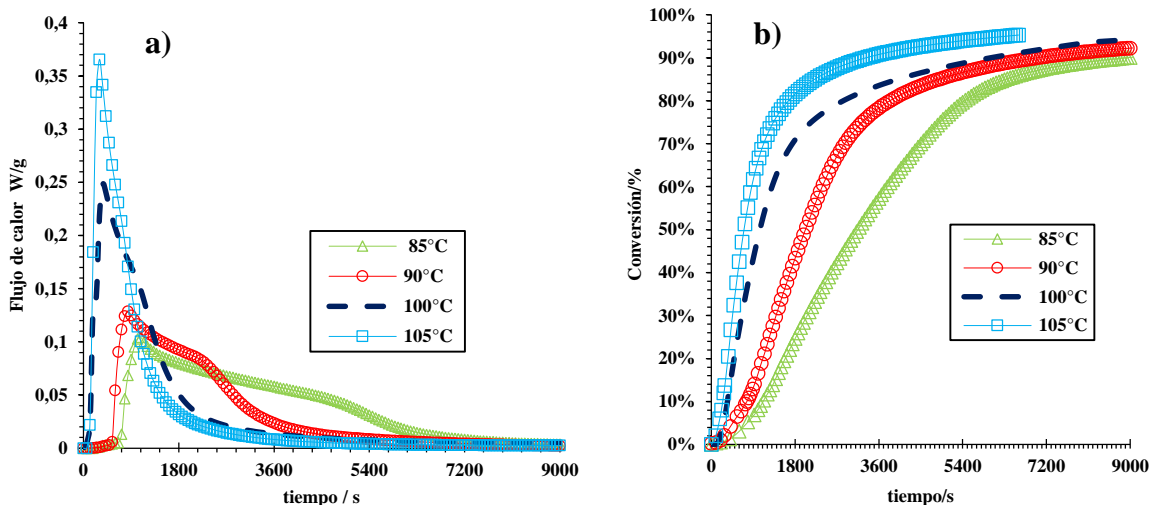


Figura 37. a) Curvas de DSC isotérmicas en el intervalo de temperatura 90-105°C, b) Conversión en función del tiempo para el SMA 5050 CTA-1 V.

Se puede observar que el calor generado durante el análisis isotérmico, aumenta conforme la temperatura aumenta, mientras que el calor residual decrece. Esto es porque la alta movilidad de los dobles enlaces y el proceso de vitrificación que ocurren a altas conversiones conforme la temperatura aumenta, por lo tanto, la concentración de los dobles enlaces sin reaccionar disminuye <sup>[80]</sup>.

Además, se realizó la curva iso-conversional (Figura 38) para observar el efecto de la temperatura de 90 a 105°C, en donde la conversión se mantiene constante y se puede definir el tiempo y temperatura a la que se alcanza una conversión requerida. Por ejemplo para obtener una conversión del 70% a 100°C se requiere aproximadamente ~30 min.



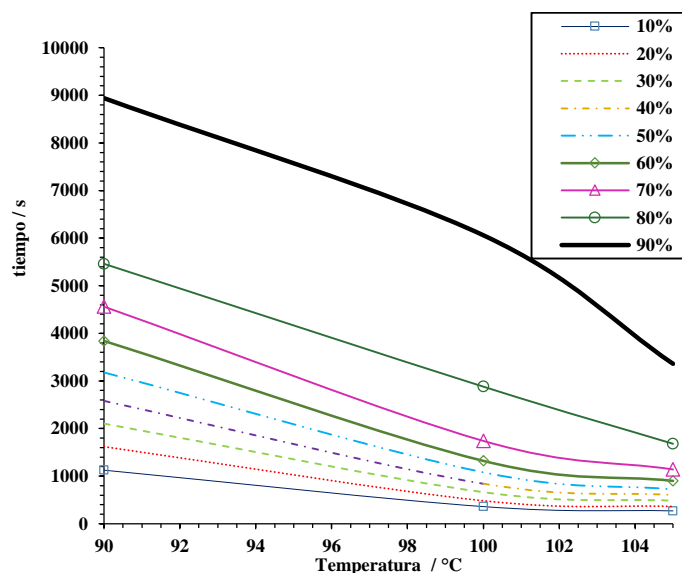


Figura 38. Curva Iso-conversional para el SMA 5050 CTA-1 V.

A fin de cuantificar el efecto de la temperatura en la cinética de reacción, se asume que todas las constantes de velocidad y concentración del iniciador, así como la eficiencia del iniciador, permite obtener una expresión que correlacione directamente la conversión del monómero con una constante de velocidad,  $k$ . dando como resultado la ecuación 19 la cual solo es válida solo para bajos grado de conversión.

$$-\text{Ln}(1 - \alpha) = kt \quad (19)$$

La constante de velocidad global,  $k$  puede ser obtenida de la pendiente de la parte lineal de la gráfica de  $-\text{Ln}(1-\alpha)$  frente al tiempo, dichas gráficas son a valores de conversiones entre 1 y 10% Figura 39.



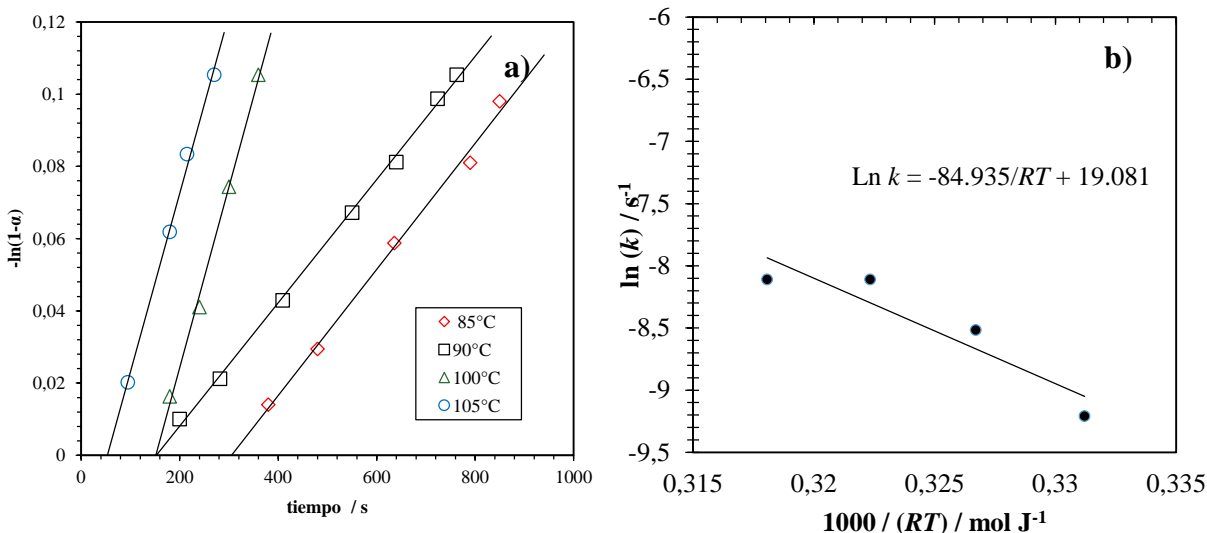


Figura 39. Cálculo de la constante de velocidad (a) gráfica tipo Arrhenius, (b) gráfica para la estimación de la energía de activación durante la polimerización de SMA 5050 CTA-1 V.

Se puede observar que los datos experimentales se ajustan a una línea recta a altas temperaturas mientras que una ligera curvatura aparece a bajas temperaturas ver Tabla 6 y Tabla 7. Asumiendo una expresión de Arrhenius, para la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura, la energía de activación de la velocidad de polimerización estimada de la pendiente de  $\ln(k)$  frente a  $1/T$ ., obteniendo  $E_a = 84.935 \text{ J mol}^{-1}$ .

Tabla 6. Datos obtenidos a 90°C del copolímero SMA 5050 CTA-1 V para calcular  $k$ .

Tiempo / s	Conversión %	$-\ln(1-\alpha)$
400	1.28	0.01288
600	3.10	0.03149
780	5.20	0.05340
920	6.90	0.07150
1000	8.10	0.08447
1060	9.00	0.09431
1125	10.30	0.10870



Tabla 7. Reporte SMA 5050 CTA-1 V.

Temperatura / °C	Ecuación $y = mx + b$			$\text{Ln}(k) / \text{s}^{-1}$	1000/RT
	b	m = k	R <sup>2</sup>		
85	- 0.0442	0.0001	0.9895	-9.2103	0.3358
90	- 0.0259	0.0002	0.9985	-8.5172	0.3312
100	- 0.0759	0.0003	0.9965	-8.1117	0.3223
105	- 0.0261	0.0003	0.9960	-8.1117	0.3181

Mediante el método isotérmico se obtuvo manera rápida y precisa la energía de activación una  $E_a = 71.012 \text{ kJ mol}^{-1}$  de manera confiable para poder hacer el estudio cinético de este sistema de copolimerización además se presentan los resultados obtenidos por este método en (Tabla 8).

Tabla 8. Barrido isotérmico SMA 5050 CTA-1 V.

Temperatura /°C	$-\Delta H_f / \text{kJ mol}^{-1}$	Conversión %
85	734.27	90.8
90	751.93	93.0
100	779.07	95.0
105	794.31	98.1

Finalmente se resumen las energías de activación usando los diferentes métodos antes descritos.

**Tabla 9. Resumen de las  $E_a$  obtenidas en este trabajo.**

Método	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	
Dinámico (No-Isotérmico)	OFW	75.183
	Kissinger	72.172
Isotérmico	84.93	



#### 4.1.4 Caracterización por espectroscopía de infrarrojo y por cromatografía de permeación en gel.

Una vez concluido cada ensayo de DSC cada una de las celdas se abren para que la muestra sea concentrada diluyendola con THF. El copolímero es separado del solvente por precipitación con exceso de 2-isopropanol frio y llevado a secado en una estufa de vacío para su caracterización mediante espectroscopía infrarroja FTIR y GPC.

A continuación se presentan las reacciones propuestas para las copolimerizaciones en la Figura 40.

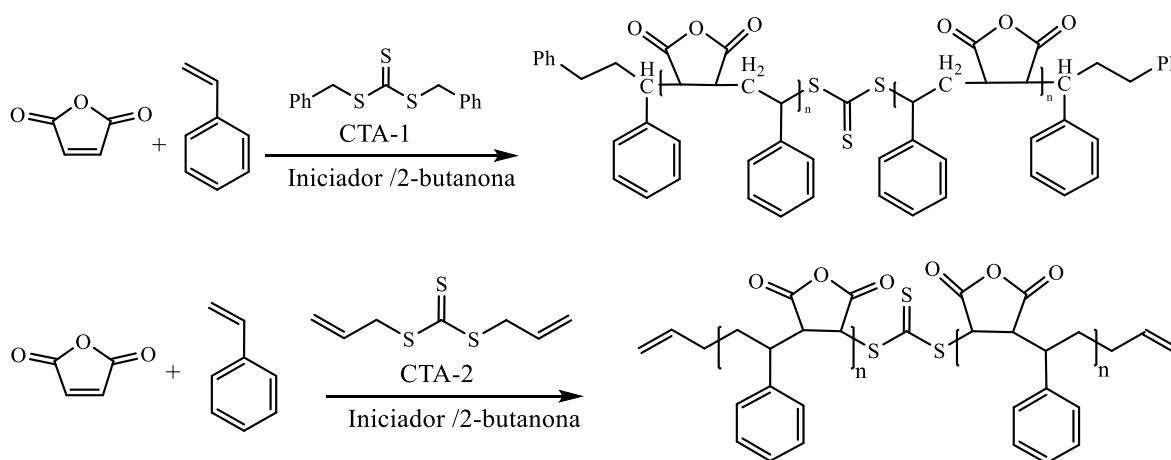


Figura 40. Reacciones propuestas para el proceso de copolimerización del S y AM.

En la Figura 41 se presentan los espectros de los copolímeros sintetizados con CTA-2 (grupos salientes alilo) y puede observarse las señales de absorción correspondientes al estireno, vibraciones de tensión a  $3000$  y  $3058\text{ cm}^{-1}$  del metino y el metileno <sup>[81]</sup> y de flexión a  $758\text{ cm}^{-1}$  y  $699\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al enlace C-H del anillo aromático. Las señales a  $1431$ ,  $1452$  y  $1564\text{ cm}^{-1}$  corresponden también al anillo fenilo <sup>[82-83]</sup>. Finalmente, se observan las señales de absorción características del anhídrido maleico se sitúan a  $1702$  y  $1775\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al C=O <sup>[84-85]</sup>. La banda de  $1060\text{ cm}^{-1}$  es asignada al doble enlace C=S del CTA <sup>[86-87]</sup>.





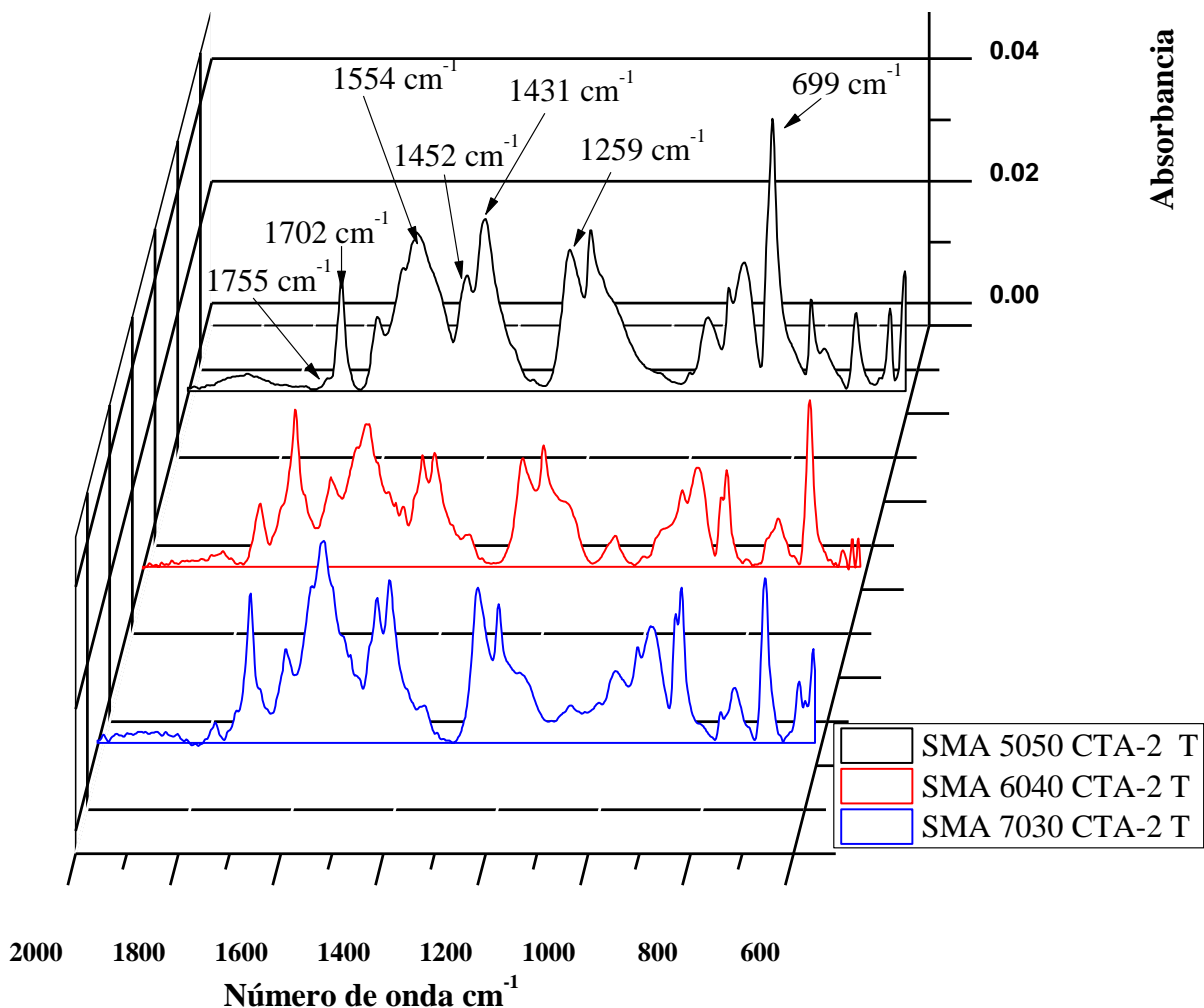


Figura 41. Espectro FTIR de los copolímeros de SMA sintetizados vía polimerización RAFT usando CTA-2.

Los copolímeros sintetizados con CTA-2 presentan un PDI más estrecha indicando un mejor control del proceso de copolimerización. En la Figura 42 se muestran los cromatogramas obtenidos por GPC de los copolímeros obtenidos por DSC, puede observarse que los copolímeros sintetizados tuvieron pesos moleculares de 36,400 a 52,500 g/gmol, lo cual es bastante cercano a los pesos moleculares teóricos de 45,000 a 60,000 g/gmol, esto indica mayor crecimiento ya que hubo menores reacciones de terminación.



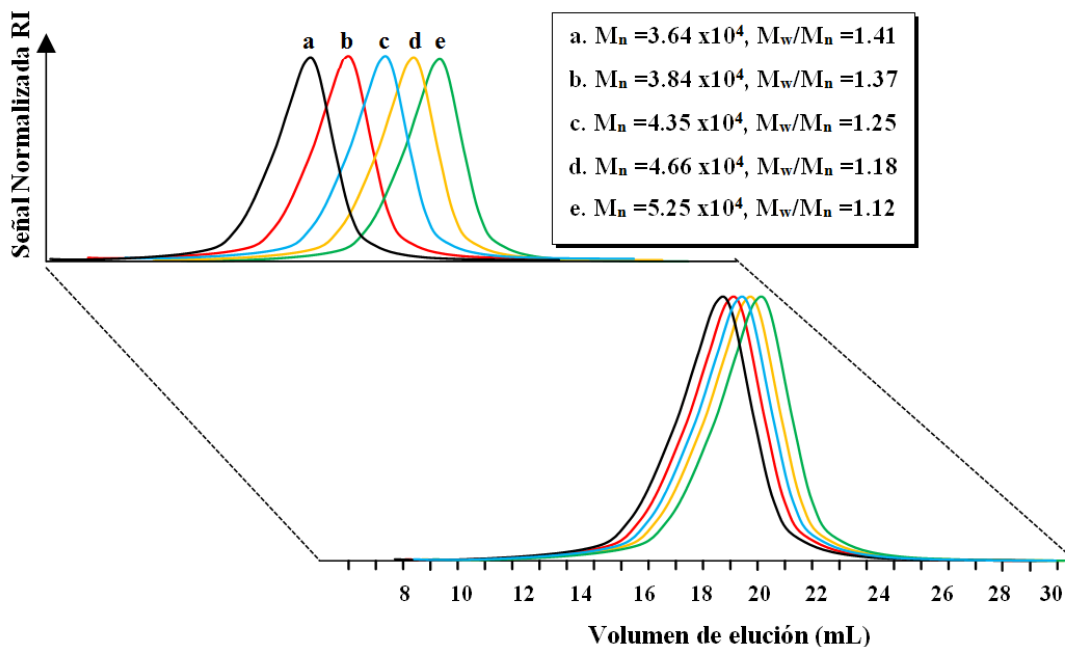


Figura 42. Cromatogramas de los copolímeros: *a*. SMA 5050 CTA-1 T, *b*. SMA 7030 CTA-2 T, *c*. V SMA 6040 CTA-1 T, *d*. SMA 5050 CTA-2 P, *e*. SMA 5050 CTA-2 T.

Con los pesos moleculares de estos copolímeros se observa el efecto del tipo de controlador, los copolímeros *a* y *e* tienen la misma composición, 50% de AM, el mismo tipo de iniciación térmica pero diferente controlador, el copolímero *e* fue copolimerizado con el CTA-2 de grupos salientes alilo y presenta una distribución de pesos moleculares más estrecha (1.4 vs 1.2), esta observación es de llamar la atención ya que se ha reportado que el agentes CTA con grupos bencilo son los más eficientes respecto a los de grupo alílico, cabe mencionar que no había reportes de la copolimerización de SMA con un agente de tipo alilo como el de este estudio.

También se puede observar el efecto del tipo de iniciación, el copolímero que tiene un contenido del 50% de AM se copolimerizo con el agente CTA-2 al igual que el copolímero *e*, sin embargo el primero se copolimerizo usando un iniciador peróxido y el segundo térmicamente, es interesante observar que ambos muestran una distribución de pesos moleculares estrecha, siendo incluso más estrecha la de la iniciación térmica (1.18 vs 1.12), la cual además permitió un copolímero de mayor peso molecular, este resultado también relevante ya que podría prepararse el copolímero SMA sin iniciador y esto representaría un menor costo y la reacción es más controlable.



# CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES DE TRABAJO FUTURO



## 5.1 Conclusiones

La cinética de la copolimerización de estireno con anhídrido maleico vía RAFT puede ser estudiada adecuadamente por DSC, en condiciones isotérmicas y dinámicas, permitiendo obtener información valiosa que no es posible obtener por otras técnicas.

En condiciones dinámicas el sistema de copolimerización estireno-anhídrido maleico sigue un comportamiento al cual puede aplicarse el modelo cinético Ozawa/Flynn/Wall obteniendo las energías de activación, factores de frecuencia y constantes de velocidad de polimerización. De este modelo se observa que los valores dependen fuertemente del tipo de iniciación, se observa que la iniciación con peróxido permite lograr mayores niveles de conversión, cerca del 90%.

Se observó que la presencia de grupos salientes de tipo alilo le permite al agente de transferencia un mejor control del sistema de copolimerización respecto a lo reportado en la literatura para los grupos bencílicos.

Los valores la entalpía de reacción obtenidos en este trabajo usando el método OFW son de orden de magnitud similar a los reportados para los sistemas de iniciación radicalica obtenidos por otras técnicas, lo que indica la capacidad del análisis térmico para obtener valores confiables. De manera teórica se ha reportado una  $-\Delta H_r = 810$  J/g mientras que en este trabajo se obtuvo un valor de  $-\Delta H_r = 817$  J/g, una excelente aproximación. Además se obtuvieron otros parámetros cinéticos como la constante de velocidad y el factor de frecuencia que no han sido reportados para el sistema de copolimerización SMA vía RAFT.

En los experimentos isotérmicos se observó también que el agente de transferencia de tipo alilo controla de manera más adecuada la reacción de copolimerización, esto de acuerdo a las velocidades de polimerización que en este caso es 8% menos rápida que usando el agente de transferencia con grupos bencílicos. La conversión que se alcanza con el agente de tipo alilo es de aproximadamente 83% en 2 horas, una conversión adecuada y un tiempo es relativamente fácil de escalar en los procesos radicalicos convencionales existentes en la industria.



Se observó que la velocidad de copolimerización es proporcional a la cantidad de anhídrido maleico presente en la solución monomérica; mientras menor es esta cantidad menor es la velocidad de reacción. Es por ello que si se desea escalar este copolímero a nivel industrial (planta piloto) es recomendable partir de una composición de 70% mol de estireno con 30% mol de anhídrido maleico usando como agente de transferencia el que tiene grupos alilos salientes. La temperatura más adecuada de acuerdo al estudio sería de 105°C a la cual la copolimerización se lleva a cabo de manera controlada y necesita de solo 2 horas para lograr conversiones superiores al 80%.

Los resultados del presente trabajo son muy valiosos para diseñar adecuadamente la síntesis de los copolímero de estireno-anhídrido maleico y realizar su producción a mayor escala, ya que proporcionan las condiciones de temperatura, tiempos de reacción y flujos de calor más adecuados para el dimensionamiento de los equipos necesarios.

## **Recomendaciones**

Para este sistema de copolimerización es importante alcanzar la temperatura de solubilidad del anhídrido maleico para que éste se disuelva adecuadamente, de lo contrario se precipitara en AM, esto ocasionará que el copolímero no tenga la composición requerida. En el caso de realizar un escalamiento se presentarían taponamientos e incrustaciones en las líneas de transferencia.

Se recomienda siempre llevar a cabo las reacciones de copolimerización del SMA's en solución (usando solvente) mínimo en una relación 60:40, esto permite una mejor disipación del calor liberado durante la reacción copolimerización lo que permite un mejor control sobre esta.

Para hacer el escalamiento a planta piloto es importante definir los sistemas de termorregulación que permitan remover el calor liberado, para tener un sistema seguro y controlado.



## 5.2 Referencias

- [1] J. Scheirs and D. Priddy, *Modern Styrenic Polymers*, John Wiley & Sons, Ltd. New York **2003**.
- [2] A. Ram, *Fundamentals of Polymer Engineering*, Plenum Press, New York **1997**.
- [3] J. Božovic and B. Klumperman, *Polymer Preprints* **2005**, 46 (2), 450.
- [4] C. J. T. Landry, B. K. Coltrain, T. E. Long and V. K. Long, *Macromolecules* **1996**, 29, 4712-4721.
- [5] X. Yuewen, C. M. Thurber, Christopher W., Timothy P. Lodge, and Marc A. Hillmyer, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 4718–4725.
- [6] D. Benoit, C. J. Hawker, E., Huan, Z. Q. Lin, T. P. Russell *Macromolecules* **2000**, 33, 1505-1507.
- [7] E. Park., M. N. Kim, I. M. Lee, H. S. Lee, J. S. Yoon, *J. Polym. Sci. A Polym Chem* **2000**, 38, 2239-2244
- [8] B. Lessard, M. Maric *Macromolecules* **2010**, 43, 879-885.
- [9] S. Xing, R. Li, P. Tang, *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, 216, 301-313.
- [10] A. P. Bapat., J. G. Ray., D. A. Savin, E. B. S. Sumerlin. *Macromolecules*, **2013**, 46, 2188-2198.
- [11] A. P. Bapat., J. G. Ray., D. A. Savin, E. A. Hoff, D. L. Patton, B. S. Sumerlin, *polym. Chem.* **2012**, 3, 3112-3120.
- [12] M. Q. Zhu, L. H. Wei, M. Li, L. Jiang, F. S. Du, Z. C. Li, F. M. Li *Chem Commun* **2001**, 365-366.
- [13] Y. Z. You, C. Y., Hong C. Y. Pan *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 1289-1295.
- [14] E. Chernikova, P. Terpugova, C. Bui, B Charleux. *Polymer* **2003**, 44, 4101.
- [15] C. Barner, J. F. Quinn, T. L. Uyen, Johan P. A. and T. P. Davis, *Macromolecules* **2001**, 34, 7849-7857.
- [16] J. Bonilla., L. Caballero, M. Alboreso, E. Saldívar, J. Percino, V. Chapela, *Macromol. Symp.* **2007**, 248, 132–140.
- [17] C. Li, M.-Hua Liu, Z.-Yong Liu, M.-Lan Qing, G. Wang, *J Therm Anal Calorim* **2014** 116, 411–416.



- [18] C.-Chuan Chena, Y.-Shing Duha, C.-Min Shub, *Journal of Hazardous Materials* **2009** 163, 1385–1390.
- [19] B. Klumperman, *Polym. Chem.*, **2010**, 1, 558-562.
- [20] G. Odian, *Principles of Polymerization*, Fourth Edition, A John Wiley & Sons, Inc., Publication. Hoboken New Jersey **2004**.
- [21] Solomon, D. H; Moad, G.K. *Mackromol. Chem., Macromol. Symp.* **1987**, 10/11, 109-114.
- [22] G. Moad, E. Rizzardo, D.H. Solomon, *Macromolecules* **1982**, 15, 909-914.
- [23] J. Chiefari, E. Rizzardo, *Handbook of Radical Polymerization* (Eds Davis, T. P.; Matyjaszewski, K.) John Wiley & Sons: Hoboken, New York, **2002**.
- [24] Javier A. Milagros, José M. *Polímeros*, Editorial Síntesis, S.A, impreso en España **2002**.
- [25] G. Moad & H Solomon., *The chemistry of radical polymerization*, second fully revised, Elsevier **2006**.
- [26] K. Matyjaszewski and T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, A John Wiley & Sons, Inc. Publication the United States of America, **2002**.
- [27] D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli, *Eur. Pat. Appl.* **1985**, EP 135280 A2.
- [28] M. K. George, Veregin, R. P. N. Kazmaier, *Macromolecules* **1993**, 26, 2917-2988
- [29] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3661-3688.
- [30] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614-5615.
- [31] M.; Sawamoto, M; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, 28, 1721-1723.
- [32] K. Matyjaszewski; J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921-2990.
- [33] H. d. Brouwer, M. A. J. Schellekens, B. Klumperman; M. J. Monteiro; A. L. German., *J. Polym. Sci., PartA: Polym. Chem.* **2000**, 38, 3596-3603.
- [34] T.P. Le, G. Moad; E. Rizzardo, S. H. Thang, *PCT Int Appl.*, **1998**, WO98/01478.
- [35] J. Chiefari; Y. K. Chong; F. Ercole; J.Krstina; J. Jeffery; T. P. T. Le; R. T. A Mayadunne, G. F. Meijs; G. Moad, E. Rizzardo; S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, 31, 5559-5562.
- [36] E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. B. Chong; F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne; G. F. Meijs; C. L. Moad, G. Moad; S. H. Thang., *Macromol. Symp.* **1999**, 143, 291-307.
- [37] Y.K. Chong, T.P. Le; G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang. *Macromolecules* **1999**, 32, 2071-2074.



- [38] William C. Baer II, thesis *RAFT polymerization of poly(butyl acrylate) homopolymers and block copolymers: kinetics and pressure-sensitive adhesive characterization*, University of North Carolina Wilmington, **2011**.
- [39] T. Roshan, A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, J. Krstina, G. Moad, A. Postma, and San H. Thang, *Macromolecules* **2000**, 33, 243-245.
- [40] Han de Brouwer, *Thesis RAFT memorabilia Living radical polymerization in homogeneous and heterogeneous media*. Eindhoven University of Technology, May **2001**
- [41] Sébastien Garnier, *thesis Novel Amphiphilic Diblock Copolymers by RAFT-Polymerization Their Self-Organization and Surfactant Properties*, Universität Potsdam, November **2005**.
- [42] A. Feldermann, Andrew, H. Phan, M.H. Stenzel, T. P. Davis, C. B. K, *Polymer* **2004** 45, 3997–4007.
- [43] Jelena Božović Vukić, *thesis of Block copolymers for adhesion improvement synthesized via RAFT-mediated polymerization*, Eindhoven University of Technology, June **2006**.
- [44] L. G. Wade, Jr. *Química Orgánica*, 5ª edición, Pearson Prentice Hall, **2010**, capítulo 21.
- [45] S. C. Lea, A Thesis in Industrial Chemistry, *An investigation into the Synthesis of Poly(co-maleic anhydride/iso-butyl vinyl ether) with RAFT polymerization*, October **2006**.
- [46] B. C. Trivedi, B. M. Culbertson; *Maleic Anhydride*, Plenum Press, New York and London **1982**
- [47] Khotso Mpitso, *Thesis Synthesis and characterization of styrene – maleic anhydride copolymer derivatives*, University of Stellenbosch, September **2009**.
- [48] C. H. Bamford, M. G. Barb, A. D. Jenkins, P. F. Onyon; *The Kinetics of Vinyl Polymerisation by Radical Mechanisms*, p. 183, Academic Press, Butterworths, N. Y., London **1958**.
- [49] P. J. Flory; *Principles of Polymer Chemistry*, p.55, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. **1957**.
- [50] N. G. Gaylord, S. Maiti; *J. Polym. Sci. Polym Lett. Ed.*, **1973**, 11, 253-256.
- [51] J. L. Lang, W. A. Pavelich, H. C. Clarey; *J. Polym. Sci.* **1961**, 55, 531-532.
- [52] N. G. Gaylord, J.Y. Koo; *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **1981**, 19, 107-112
- [53] Y. Nakayama, K. Kondo, K. Takakura, K. Hayashi, S. Okamura; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1974**, 18, 3661-3670.





- [54] Bert Klumperman, PhD Thesis *Free Radical Copolymerization of Styrene and Maleic Anhydride Kinetic Studies at Low and Intermediate Conversion*, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, the Netherlands, September **1994**.
- [55] S. R. Sandler, W. Karo, J-A. Bonesteel. E. M. Pearce, *Polymer Synthesis and Characterization a laboratory manual*, Academic Press an imprint of Elsevier, **1998**.
- [56] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger H. J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry*, Springer-Verlag, second edition Berlin Heidelberg, New york **2003**.
- [57] D. A. Skoog, F. J. H, T. A. N, *Principios de Análisis Instrumental*, 5<sup>a</sup> edición, McGrawHill, Capítulo 31, **2001**.
- [58] V. L. Zvetkov, *Polymer* **2002**, 43, 1069-1080.
- [59] H.V. Shah, D.A. Babb, D.W. Smith Jr., Bergman, *Polymer* **2000**, 41, 4415–4422.
- [60] Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials (ANSI/ASTM E698-79) ASTM: Philadelphia, PA.
- [61] Vyazovkin S, N. Sbirrazzuoli, *Macromol. Rapid commun*, **2006**, 27, 1515-1532
- [62] J. L. Martin, A. Cadenato and J. M. Salla, *Termochim. Acta*, **1997**, 306, 115-126
- [63] R. D. Radičević, D. M. Stoiljković and J. K. Budinski-Simendić. *J. Therm. Anal. Cal.* **2000**, 62, 237-249
- [64] F. Ranogajec Ruđer Bošković Institute, Zagreb, *Kategorizi raniradovi polimeri* **2008**, 29, 4:228-235.
- [65] Prime, R.B. *in Thermal Characterization of Polymeric Materials*; Turi, E.A. Ed.; Academic Press; NY, **1981**, Chapter 5.
- [66] A Review of DSC Kinetics Methods, TA Instruments Thermal Analysis & Rheology, a subsidiary of Waters Corporation. TA-073B and TA-143A. <http://www.tainstruments.com>.
- [67] M. Leung, D. Hsieh, K. Lee and J. Liou, *J. Chem. Research Synopses* **1995**, 478-480.
- [68] B. Tamami and R. Kiasat, *J. Chem. Research Synopses* **1998**, 454-455.
- [69] N. Aoyagi, B. Ochiai and T. Endo, *Synlett* **2006**, 4, 636-638.
- [70] N. Aoyagi; T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 3702 –3709.
- [71] D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Macromolecules* **2012**, 45, 5321 –5342
- [72] R-K Bai, Y-Z You, C-Y Pan. *Macromol Chem Phys Rapid Commun* **2001**, 22, 315-319.
- [73] L. Zhang, Y. Chen, *Polymer* **2006**, 47, 5259–5266.



- [74] J. Brandrup, E. H. Immergut and E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, Fourth Edition Decomposition Rates of Organic Free Radical Initiators K. W. Dixon Akzo Nobel Chemicals Inc., Dobbs Ferry, New York, USA. July, **1998**.
- [75] K. de la caba, P. Guerrero, I. Mondragon, J. M. Kenny, *Polymer International* **1998**, 45, 333-338.
- [76] S. Belkhiria, T. Meyer, A. Renken., *Chemical Engineering Science*. 49 **1994**, 248, 4981-4990.
- [77] M. Biondi, A. Borzacchiello, P. A. M. Netti, *Chemical Engineering Journal* **2010**, 162, 776-786.
- [78] S.H. Du., G.Z. Zhang., H. H. Li., P. Wang and X. C. Wang. *J. Therm. Anal. Cal.*, 95, **2009**, 2, 427-431.
- [79] Kai Zhao a, Juan Wang, Xiaoxue Song, Changsheng Liang, Shiai Xu, *Thermochimica Acta* **2015**, 605, 8–15.
- [80] D. S. Achilias, *J. Therm. Anal. Calorim* **2014**, 116, 1376-1386.
- [81] R. Ma, R. M. Ma, L. L. Feng, L. R. Fan. Y. Liu, B. Xing, Y. B. Hou, *Colloid surf. A* **2009**, 346, 184-194.
- [82] M. Ignatova, O. Stoilova, N. M. D. G. Mita, N. Diano, C. Nicoiucci, I. Rashkov, *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 2494-2504.
- [83] G. Karakus, A. F. Y, H. B. Zengin, Z. A. Polat .*J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 122, 2821-2828.
- [84] G. R. Saad, R. E. Morsi, S. Z. Mohammady, M. Z. Elsabee, *J. Polym. Res.* **2008**, 15, 115-123.
- [85] P. Najafi M., E. Azaryan and B. Zeynizade, *J. Macromol Sci, Part A: Pure and App. Chem.* **2010** 47, 839–848.
- [86] H. M. Li, D.W. Zhou, P.S. Liu, *China Synth Resin Plast.* 15, **1998**, 64-65.
- [87] R. Ma, R. Ma, L. Feng, L. Fam, Y. Liu, B. Xing, Y. Hou, F. Bau. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 346, **2009**, 184-194.

