

Polimerización por crecimiento en cadena

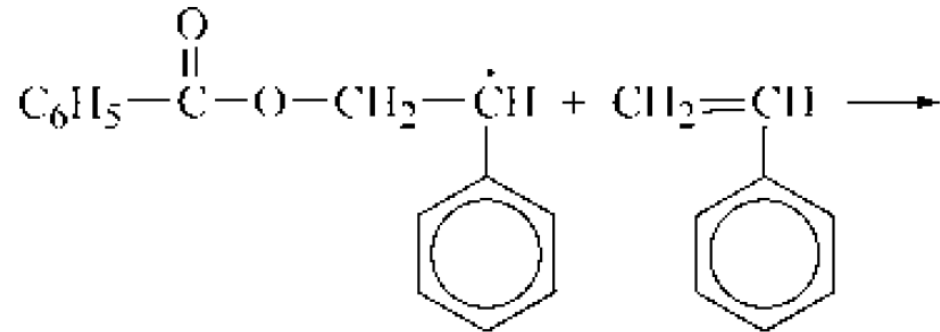
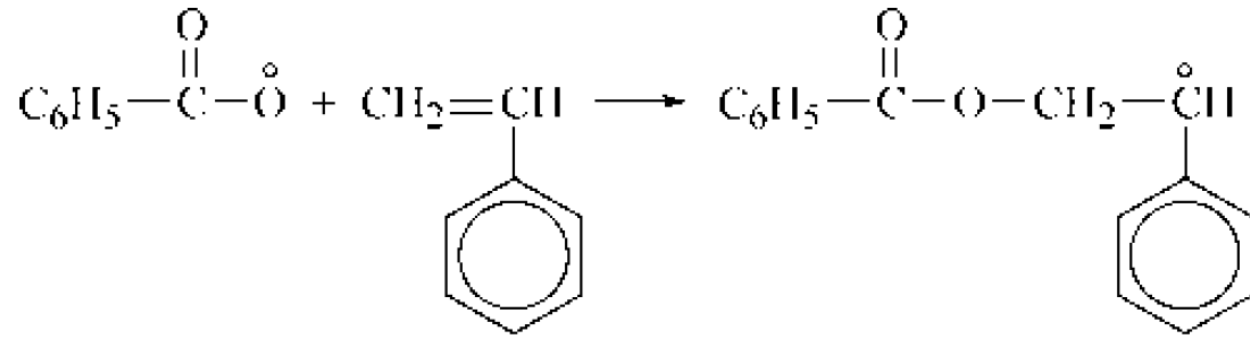
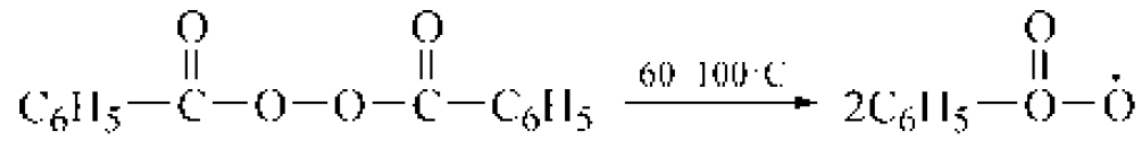
En la polimerización en cadena, el monómero polimeriza en presencia de otros compuestos, conocidos como iniciadores, los cuales generan centros de crecimiento en la masa de reacción a los cuales se adhieren las moléculas del monómero, continuamente.

Clasificación de la polimerización por crecimiento en cadena:

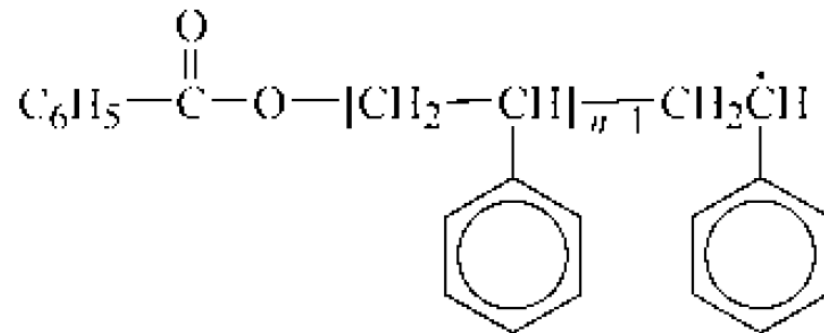
1. Polimerización por radicales
2. Polimerización catiónica
3. Polimerización aniónica
4. Polimerización coordinada o estereoregular

Los iniciadores generan el tipo de centros de crecimiento correspondiente en cada caso.

1



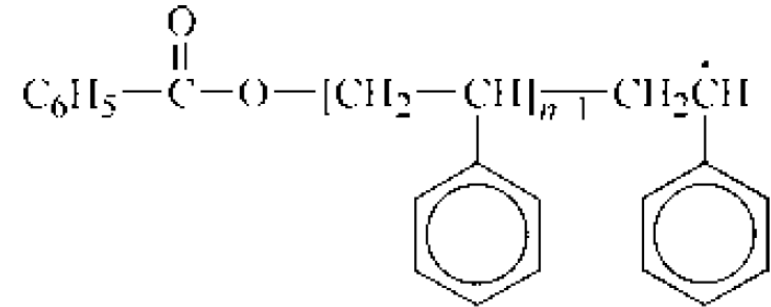
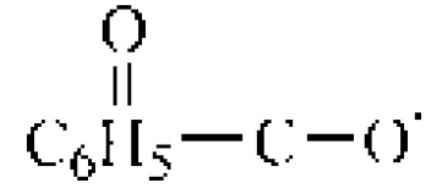
Growing chain



Reacción de estireno
con peróxido de
benzoílo

Existen dos tipos de radicales en la masa de reacción:

- i. Radicales primarios generados directamente por iniciadores
- ii. Radicales de cadenas en crecimiento (poliméricos)



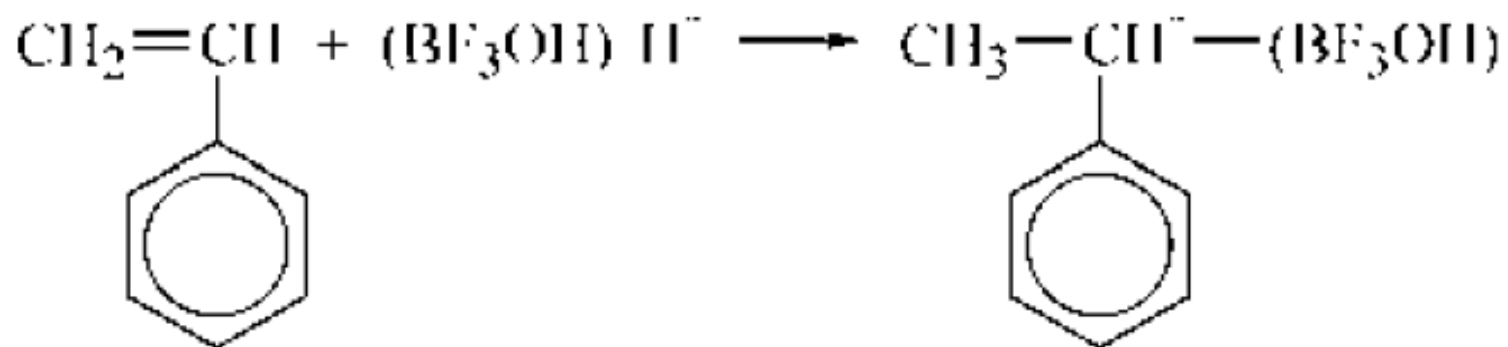
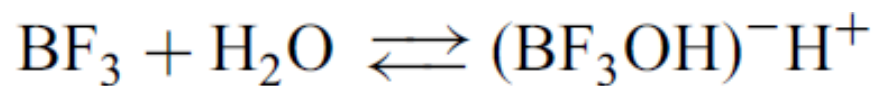
En la *reacción de propagación* continúan añadiéndose moléculas de monómero secuencialmente a los radicales primarios y posteriores radicales generados.

En la *reacción de terminación*, dos radicales (primario y polimérico o dos poliméricos) reaccionan para destruir los centros activos, dejándolos sin actividad.

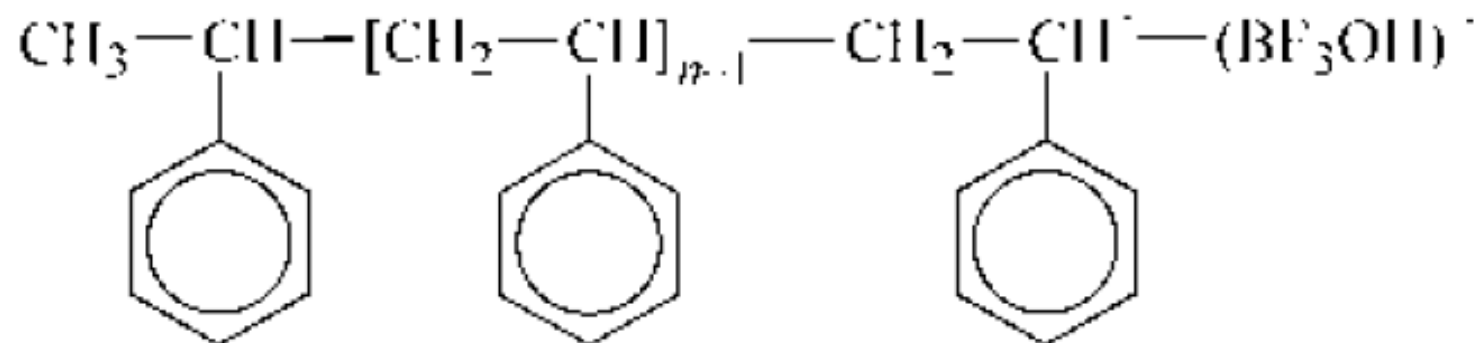
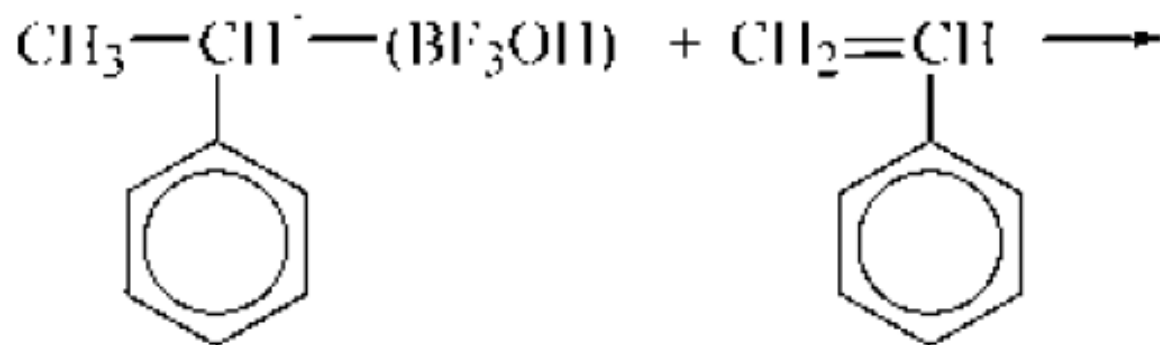
Por tanto, existirán 5 especies en la masa de reacción en cualquier momento dado:

- Moléculas de iniciador
- Moléculas de monómero
- Radicales primarios
- Radicales de cadenas en crecimiento
- Moléculas de polímeros terminados

2



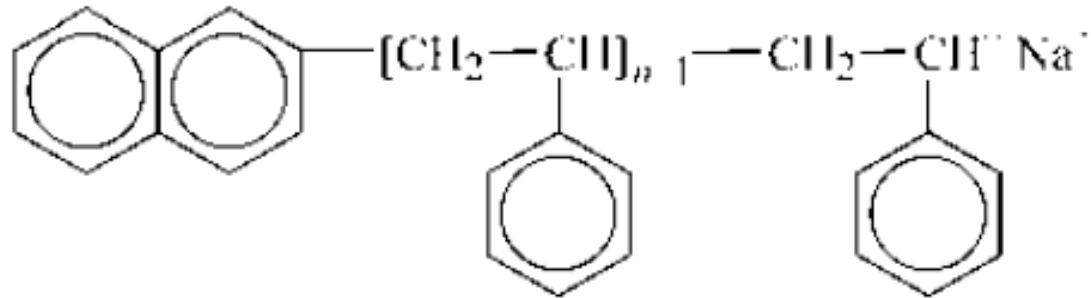
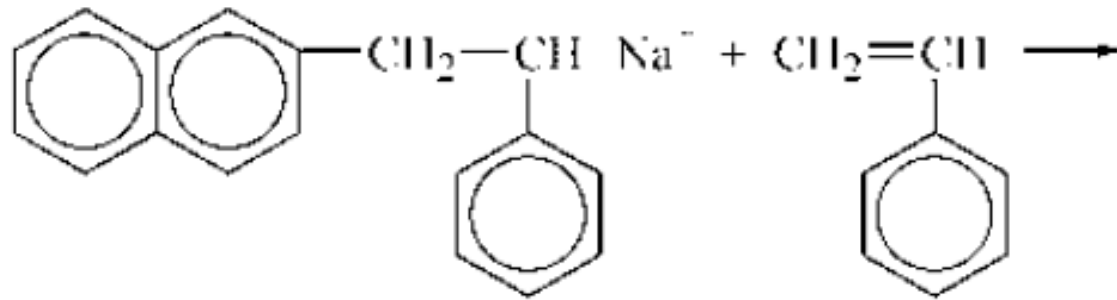
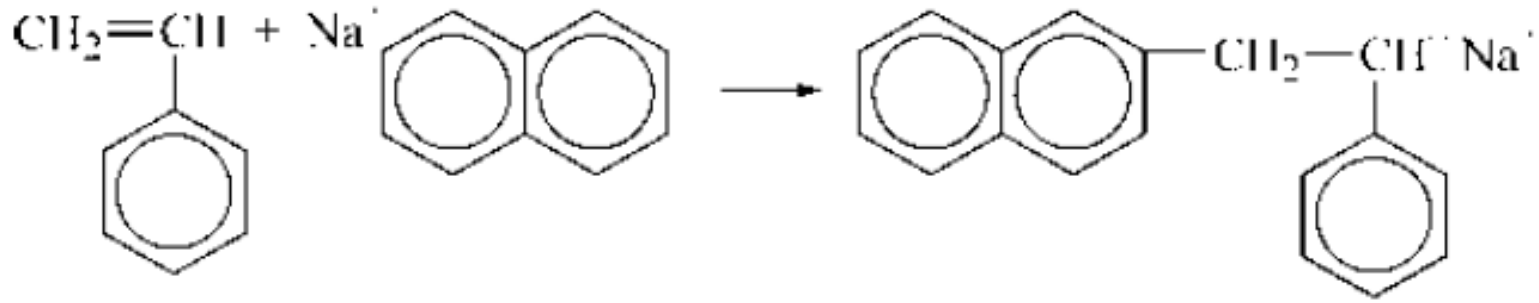
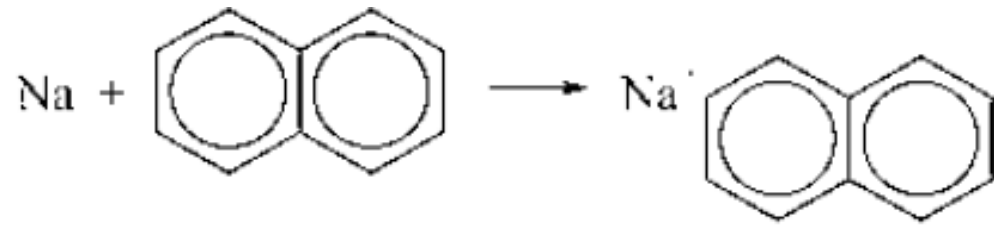
Reacción de trifluoruro de boro y estireno, con agua como cocatalizador



Todos los catalizadores de tipo catiónico requieren de un cocatalizador. Por ejemplo, los iniciadores protónicos (H_2SO_4 , ácido perclórico, ác. Trifluoroacético) requieren de un cocatalizador (perclorato de acetilo, agua).

El crecimiento se produce de forma que el contraion esté siempre en la proximidad del centro de crecimiento.

3



Polimerización de estireno con sodio en presencia de naftaleno

La polimerización aniónica es causada por compuestos que generan aniones. Normalmente se trata de bases de Lewis (aminas primarias, fosfenos), metales alcalinos (suspensiones en hidrocarburos) o compuestos metalorgánicos (butil litio).

Estas reacciones también requieren de un cocatalizador.

4

En la polimerización de coordinación o estereoregular, se usa un tipo especial de sistemas catalíticos, conocidos como catalizadores de Ziegler-Natta. Usualmente son haluros de elementos de transición de los grupos IV a VIII, así como alquilos o arilos de elementos de los grupos I a IV. P. E. una mezcla de TiCl_3 y AlEt_3 es un sistema catalítico de Ziegler-Natta para la polimerización de propileno.

En todas estas reacciones, la característica común es una etapa de propagación entre los centros de crecimiento polimérico y el monómero.

Polimerización por radicales

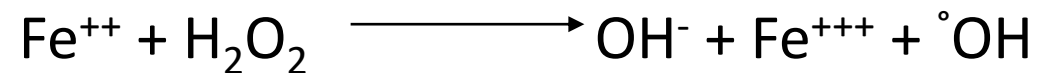
Iniciación

Se lleva a cabo por dos reacciones elementales.

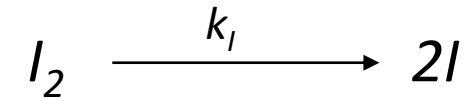
1. Generación del radical primario
2. Combinación de los radicales primarios con una molécula monomérica.

El iniciador puede generar radicales por una descomposición homolítica de los enlaces covalentes al absorber energía. Comercialmente se usan iniciadores sensibles al calor (compuestos azo o peróxidos).

También se usan pares de compuestos conocidos como iniciadores redox, en el que uno de los compuestos tiene un electrón desapareado. Este electrón pasa al otro compuesto durante la iniciación, el cual disocia un enlace para producir un radical.



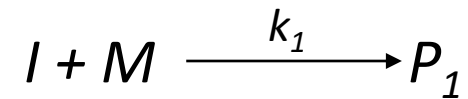
Esquemáticamente se puede representar la descomposición homolítica como:



La velocidad de producción de radicales primarios, r'_i , está dada por

$$r'_i = 2k_I[I_2]$$

Los radicales primarios se combinan de acuerdo con:



Aquí P_1 es el radical polimérico que tiene una unidad monomérica.

La velocidad de producción de radicales poliméricos sería

$$r_1 = k_1[I][M]$$

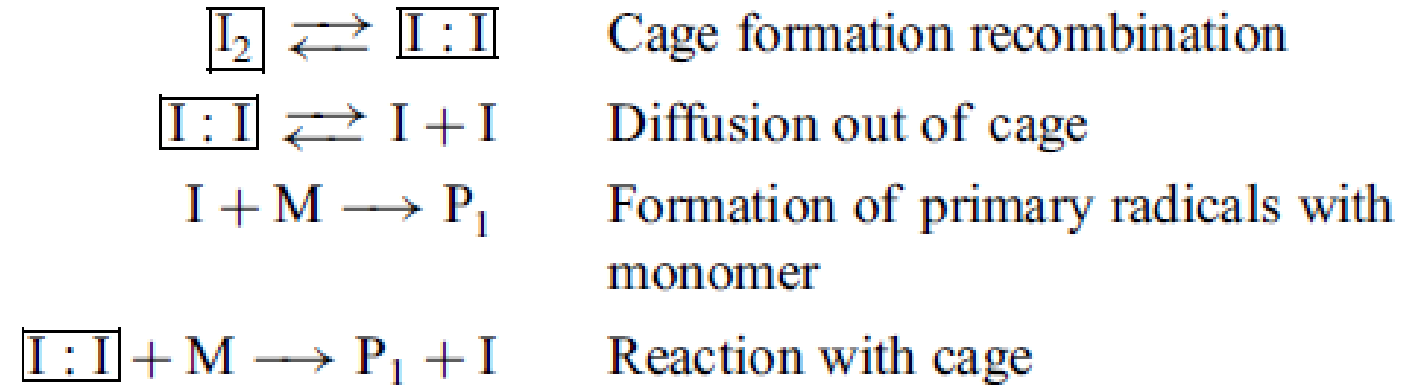
Debe tomarse en cuenta, sin embargo, la eficiencia del iniciador para producir los radicales. Tomando en cuenta esta eficiencia, f , para generar radicales poliméricos, la velocidad de descomposición sería

$$r_i = -2fk_I[I_2]$$

TABLE 5.1 Typical Rate Constants in Radical Polymerizations

Initiator	Initiation rate constants			
	Reaction medium	Temp. (°C)	fk_I (sec ⁻¹)	
Benzoyl peroxide	Benzene	70.0	1.18×10^{-5}	
	Toluene	70.3	1.10×10^{-5}	
	Styrene ^a	61.0	2.58×10^{-6}	
	Polystyrene		64.6	1.47×10^{-6}
			56.4	3.8×10^{-7}
Azobisdibutyronitrile	Polyvinyl chloride	64.6	6.3×10^{-7}	
	Benzene	69.5	3.78×10^{-5}	
	Toluene	70.0	4.0×10^{-5}	
	Styrene ^b	50.0	2.79×10^{-6}	
2-Ethyl hexylperoxy dicarbonate ^a (used for polyvinyl chloride formation)		50.0	4.049×10^{-5}	

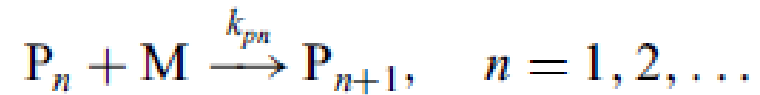
La fenomenología de las reacciones puede representarse como una “jaula”:



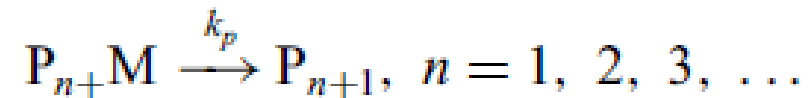
El medio de reacción afecta mayormente a las dos primeras representaciones.

Propagación

La reacción de propagación es la adición de moléculas de monómero al radical polimérico en crecimiento.

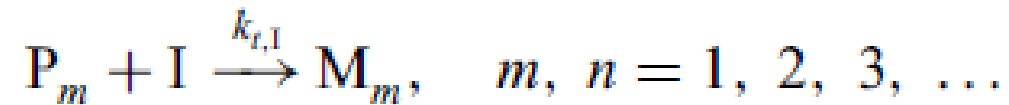


k_{pn} es la constante de velocidad para la reacción entre P_n (radical polimérico) y una molécula de monómero. En este entorno, sigue aplicándose la hipótesis de igual reactividad, de modo que $k_{p1}=k_{p2}=k_{pn}=k_p$ y por tanto



Terminación

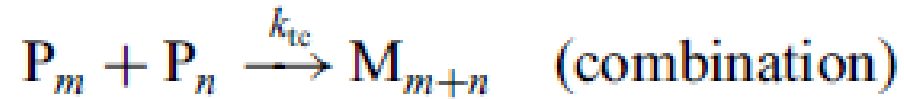
Esta reacción sólo ocurre cuando un radical polimérico reacciona con otro o con uno primario. El primer tipo se conoce como terminación mutua y el segundo como terminación primaria.



Los términos M significan cadenas “muertas”.

En la terminación mutua, se dan dos tipos de reacción:

- Por combinación: Dos radicales se combinan para dar una cadena inactiva
- Por desproporcionamiento: Un radical cede su electrón al otro y las dos cadenas se inactivan.

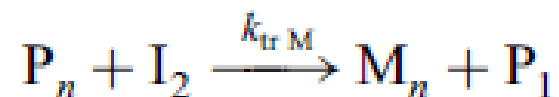
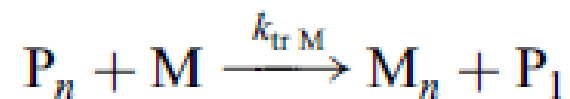


M_m tiene la terminación saturada de cadena (acepta el electrón), M_n representa la cadena inactiva con terminación insaturada (dona el electrón). k_{tc} es la constante de velocidad de la etapa de combinación y k_{td} la de desproporcionamiento.

Los agentes de transferencia (S) son compuestos que pueden reaccionar con los radicales poliméricos adquiriendo el carácter radical, por lo que puede actuar como P_1 . En el proceso, P_1 se inactiva.



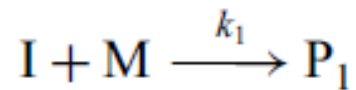
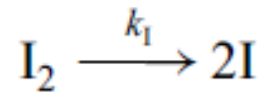
Ocurre algo similar con el monómero y el iniciador



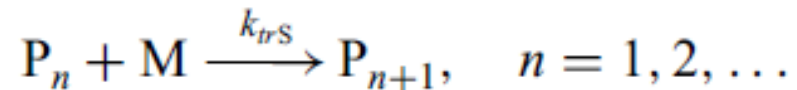
Modelo cinético para la polimerización por radicales

El mecanismo global puede expresarse como

Inicio



Propagación



Terminación



El balance molar para las especies en un batch sería

$$\frac{d[I_2]}{dt} = -k_1[I_2]$$

$$\frac{d[I]}{dt} = 2fk_1[I_2] - k_1[I][M]$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_1]}{dt} = & k_1[I][M] - k_p[P_1][M] + k_{trS}(\lambda_{P0} - [P_1])[S] \\ & - (k_{tc} + k_{td})\lambda_{P0}[P_1] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_n]}{dt} = & k_p[M]\{[P_{n-1}] - [P_n]\} - k_{trS}[S][P_n] \\ & - (k_{tc} + k_{td})\lambda_{P0}[P_n], \quad n \geq 2 \end{aligned}$$

λ_{P0} es la concentración total de radicales poliméricos en crecimiento ($\sum_{n=1}^{\infty} [P_n]$)

f es la eficiencia del iniciador

El balance para el monómero y el polímero inactivo:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_1[I][M] - k_p[M]\lambda_{P0}$$
$$\frac{d[M_n]}{dt} = k_{trS}[S][P_n] + k_{td}[P_n]\lambda_{P0} - \frac{1}{2}k_{tc} \sum_{m=1}^{n-1} [P_m][P_{n-m}]$$

Se puede encontrar la concentración de la especie intermedia a partir de estos balances como

$$[I] = \frac{2fk_1[I_2]}{k_1[M]}$$

En la polimerización por radicales la reacción más lenta es la disociación de las moléculas de iniciador (los radicales primarios se consumen de inmediato). Por tanto, la concentración de la especie I debe ser mucho menor a la de P.

$$[M] \gg \lambda_{P0} \gg [I]$$

El monómero se consume al reaccionar con el iniciador y en la reacción de propagación, por lo que

$$r_p = -\{k_1 [I][M] + k_p [M]\lambda_{P0}\}$$

$$r_p \cong -k_p [M]\lambda_{P0}$$

$$\lambda_{p0} = \left\{ \frac{fk_1[I_2]}{k_t} \right\}^{1/2}$$

La velocidad de propagación está dada entonces por

$$r_p = k_p \left\{ \frac{fk_1[I_2]}{k_t} \right\}^{1/2} \text{ [M]}$$

Donde

$$k_t = k_{tc} + k_{td}$$

Peso molecular promedio en la polimerización por radicales

La longitud de cadena alcanzada puede definirse como el número promedio de moléculas monoméricas que reaccionan con un radical polimérico durante su tiempo de vida. Por tanto, será

$$\nu = \frac{r_p}{r_i}$$

La velocidad de la reacción de iniciación es

$$r_i = k_1[I][M]$$

En un estado parecido al equilibrio (cuasi estable), la velocidad de iniciación debe ser igual a la de terminación ($k_t \lambda_{P0}^2$):

$$\nu = \frac{k_p[M]\lambda_{P0}}{2k_t\lambda_{P0}^2} = \frac{k_p[M]}{2k_t\lambda_{P0}}$$

$$\lambda_{P0} = \left\{ \frac{fk_1[I_2]}{k_t} \right\}^{1/2}$$

$$v = \frac{k_p}{2(fk_I)^{1/2}} \frac{[M]}{2k_t\lambda_{P0}k_t^{1/2}}$$

Esta ecuación demuestra que la longitud de cadena disminuye con el aumento de concentración de iniciador. Este resultado se produce debido a que un aumento de $[I_2]$ lleva a una mayor producción de cadenas.

La longitud promedio de cadena μ_n se relaciona directamente con ε , el número promedio de moléculas de monómero por radical en crecimiento. Debe analizarse el mecanismo de terminación.

$$\mu_n = \begin{cases} 2v & \text{Cuando la terminación es sólo por combinación} \\ v & \text{Cuando la terminación es sólo por desproporcionamiento} \\ \alpha v & \text{Cuando la terminación es mixta, } 1 < \alpha < 2 \end{cases}$$

Por tanto:

- Al aumentar la concentración de iniciador, la velocidad de polimerización aumenta.
- Pero la longitud de cadena disminuye.

Por tanto, el *control de la concentración de iniciador es una manera de influir en el peso molecular del polímero.*

Otro método de controlar el peso molecular del polímero es por medio del uso de un agente de transferencia.

En la reacción de transferencia, el número total de radicales de cadena no se ve afectado, por lo que la velocidad de propagación tampoco se ve afectada.

Sin embargo, ε si se ve afectada, dependiendo del valor de $k_{tr}S$ y de $[S]$.

La ecuación equivalente tomando en cuenta un agente de transferencia sería:

$$v = \frac{r_p}{2k_t[P]^2 + k_{trS}[P][S]}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{k_{trS}[S]}{k_p[M]} + \frac{2(k_t f k_I)^{1/2} [I]^{1/2}}{k_p [M]}$$

Se da un aumento en la longitud de cadena con el aumento en la concentración de agente de transferencia.

Se han hecho las siguientes suposiciones

- r_p es independiente del tiempo para una $[M]$ y $[I_2]$ dadas.
- r_p es de primer orden con respecto a la concentración de monómero.
- r_p es proporcional a $[I_2]^{1/2}$ si la descomposición de iniciador es de primer orden.

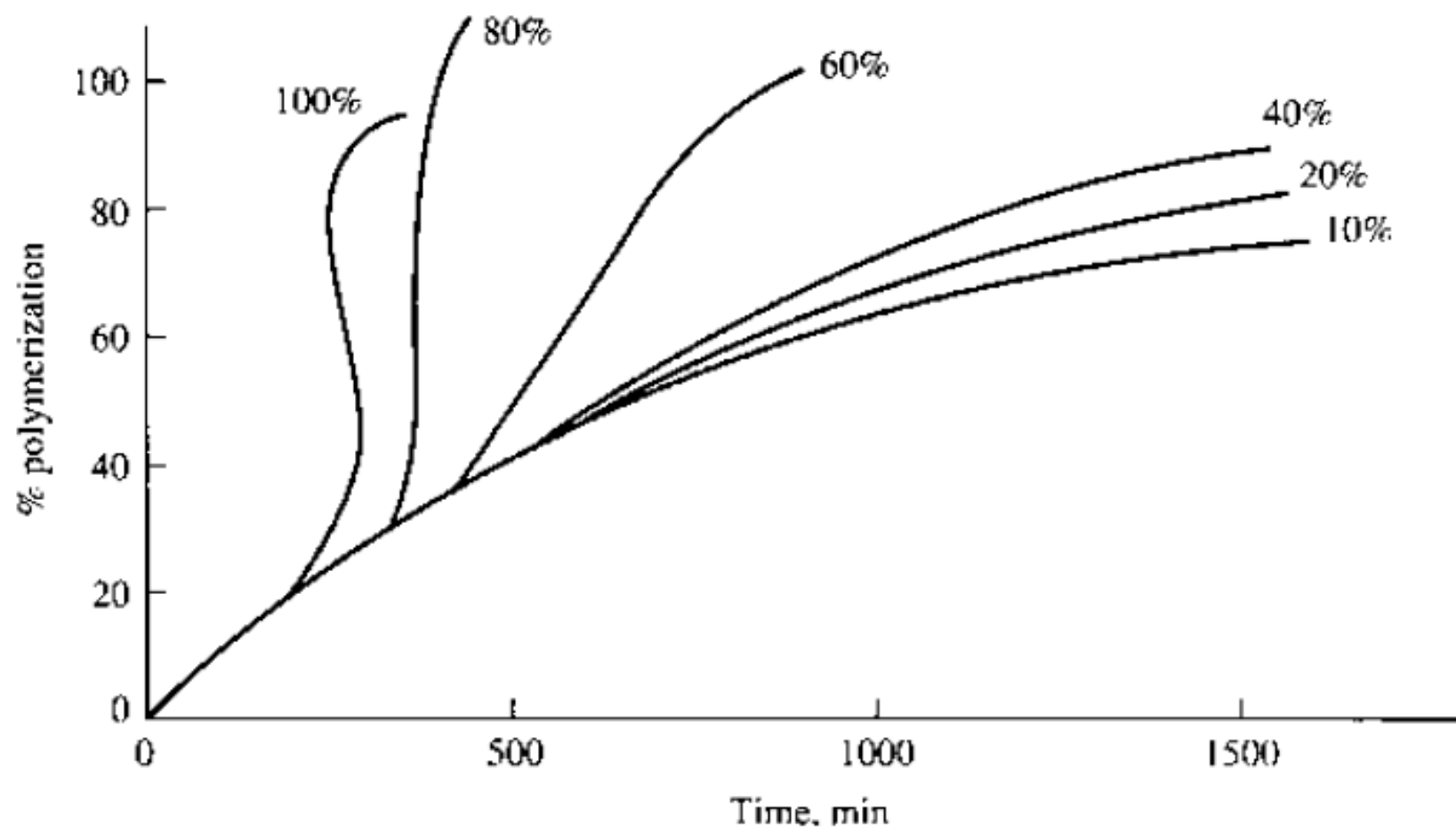


FIGURE 5.1 Polymerization of methyl methacrylate at 50°C with benzoyl peroxide initiator at various monomer concentrations (benzene is the diluent). (From Schultz and Harbart, *Makromol. Chem.*, 1, 106 (1947) with permission from Huthig & Wepf Publishers, Zug, Switzerland.)

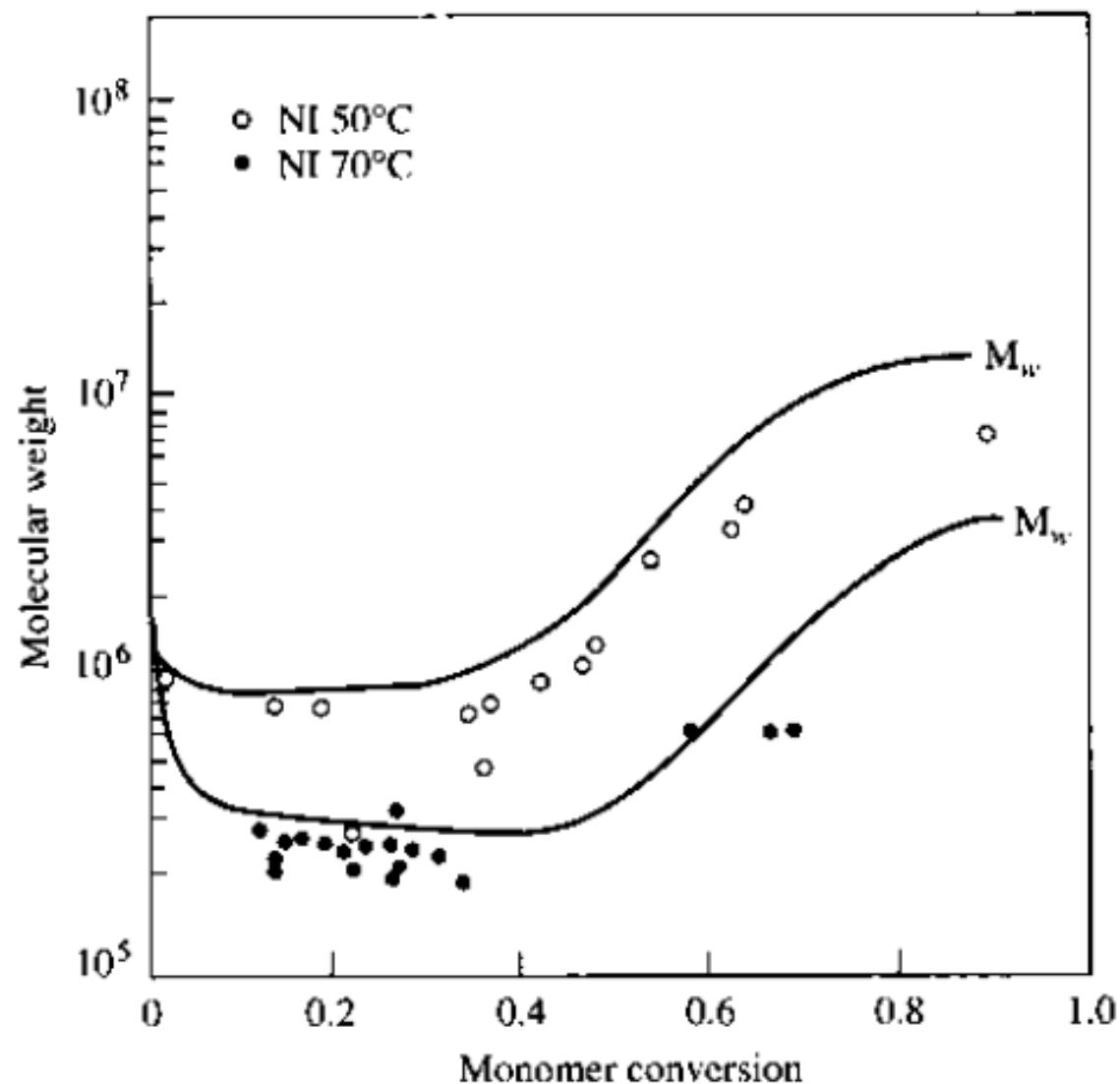


FIGURE 5.2 Experimental results on average molecular weight (measured using intrinsic viscosity) versus monomer conversion for the near-isothermal cases of Figure 5.9. $[I]_0 = 25.8 \text{ mol/m}^3$. Solid curves are model predictions. (Data from Refs. 7–10.)

El aumento en la velocidad de polimerización es común en muchas reacciones de tipo polimerización con radicales y se conoce como autoaceleración o efecto gel. Este efecto se atribuye a una disminución en los valores de k_p y k_t .

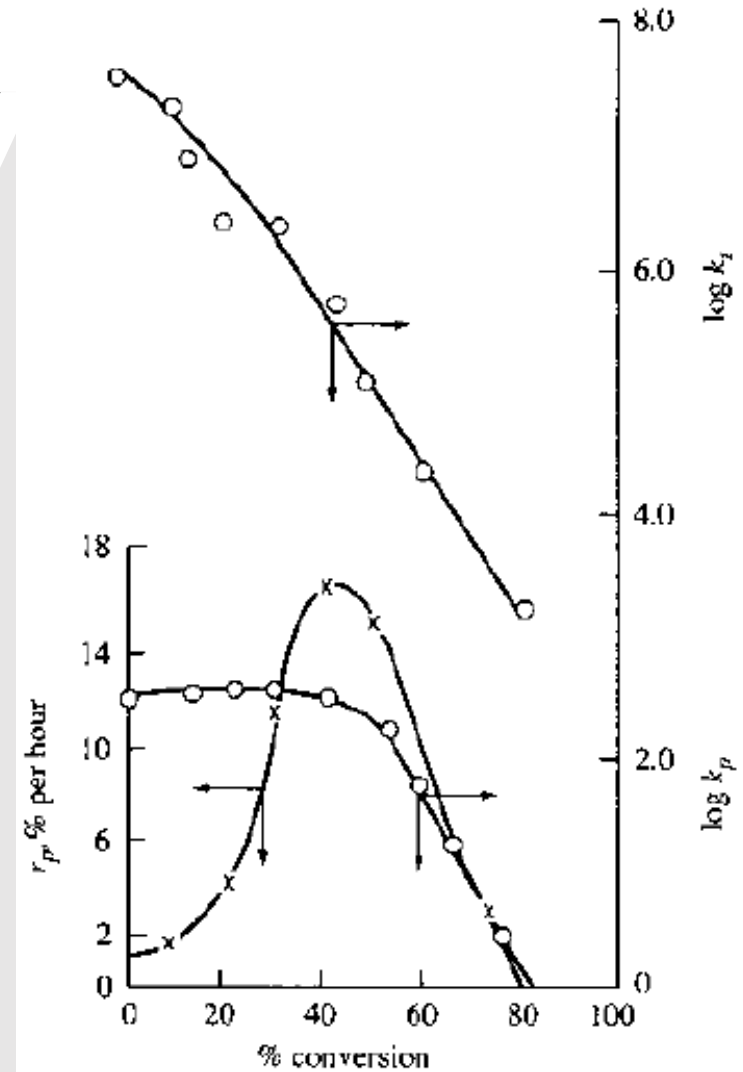


FIGURE 5.7 Bulk polymerization of MMA at 22.5°C with AZDN.

Usando la ecuación de velocidad, considerando $[I_2]$ constante:

$$-\ln(1 - x) = k_p \left(\frac{fk_I}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I_2]^{1/2} t$$

La conversión es:

$$x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$$

Esta relación indica que la conversión debería ser independiente de la concentración de solvente.

La longitud de cadena es

$$\mu_n = \alpha v = \alpha \frac{r_p}{r_i} = \alpha \frac{k_p^2 [M]^2}{2k_t r_{p0}}$$

De acuerdo con la ecuación anterior, a bajas concentraciones μ_n debería ser inversamente proporcional a r_{p0} manteniendo constante el monómero. Este comportamiento se cumple para iniciadores de peróxido de benzoílo y azobisdibutironitrilo (AZDN) en la polimerización de metil metacrilato.

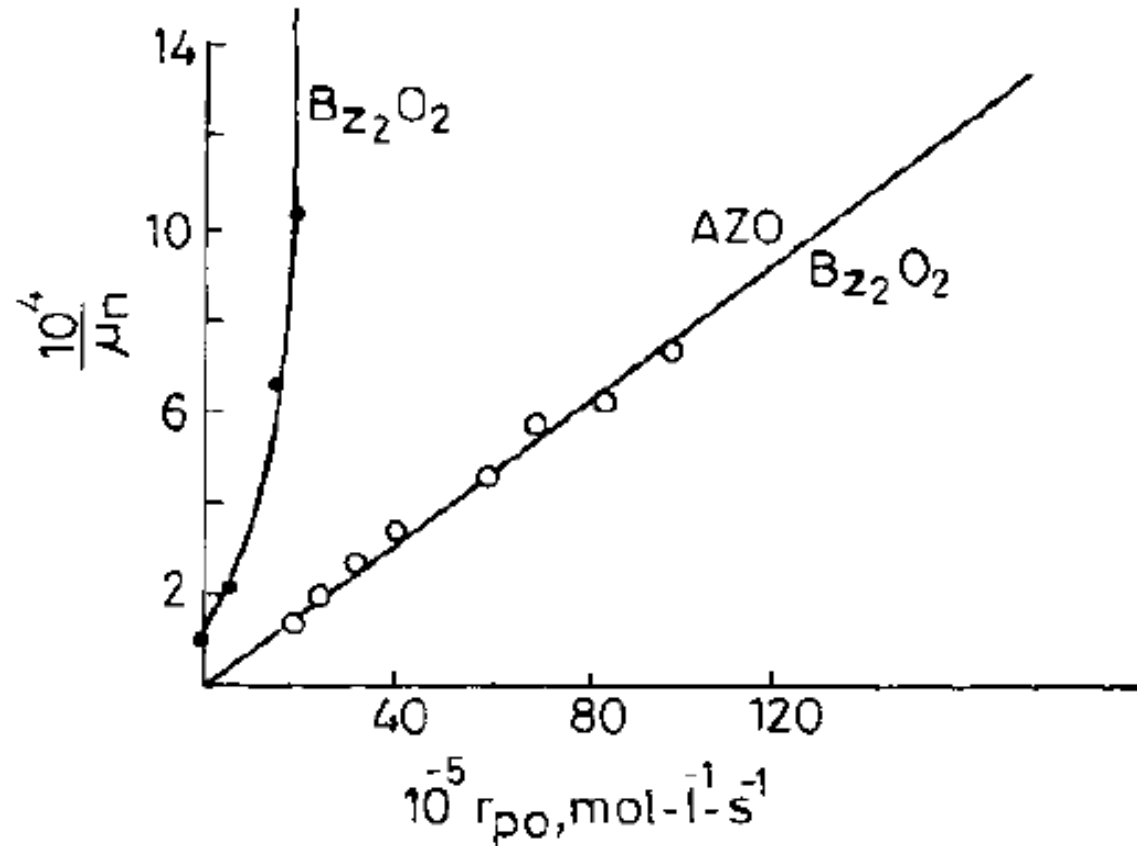


FIGURE 5.5 Average chain length ($1/\mu_{n0}$) versus r_{p0} at 60°C for methyl methacrylate (shown by \circ) and styrene (shown by \bullet) for initiators azobisdibutyronitrile (AZO) and benzoyl peroxide (Bz_2O_2). Rates are varied by changing initiator concentration. Data for styrene are calculated from $10^4/\mu_{n0} = 0.6 + 12.05 \times 10^4 r_{p0} + 4.64 \times 10^8 r_{p0}^2$ given in

Diversos factores afectan a las ecuaciones de velocidad; por ejemplo, la liberación de gases, esfuerzos de corte, la geometría del reactor, etc. El esfuerzo de corte varía entre cada tipo de reactor.

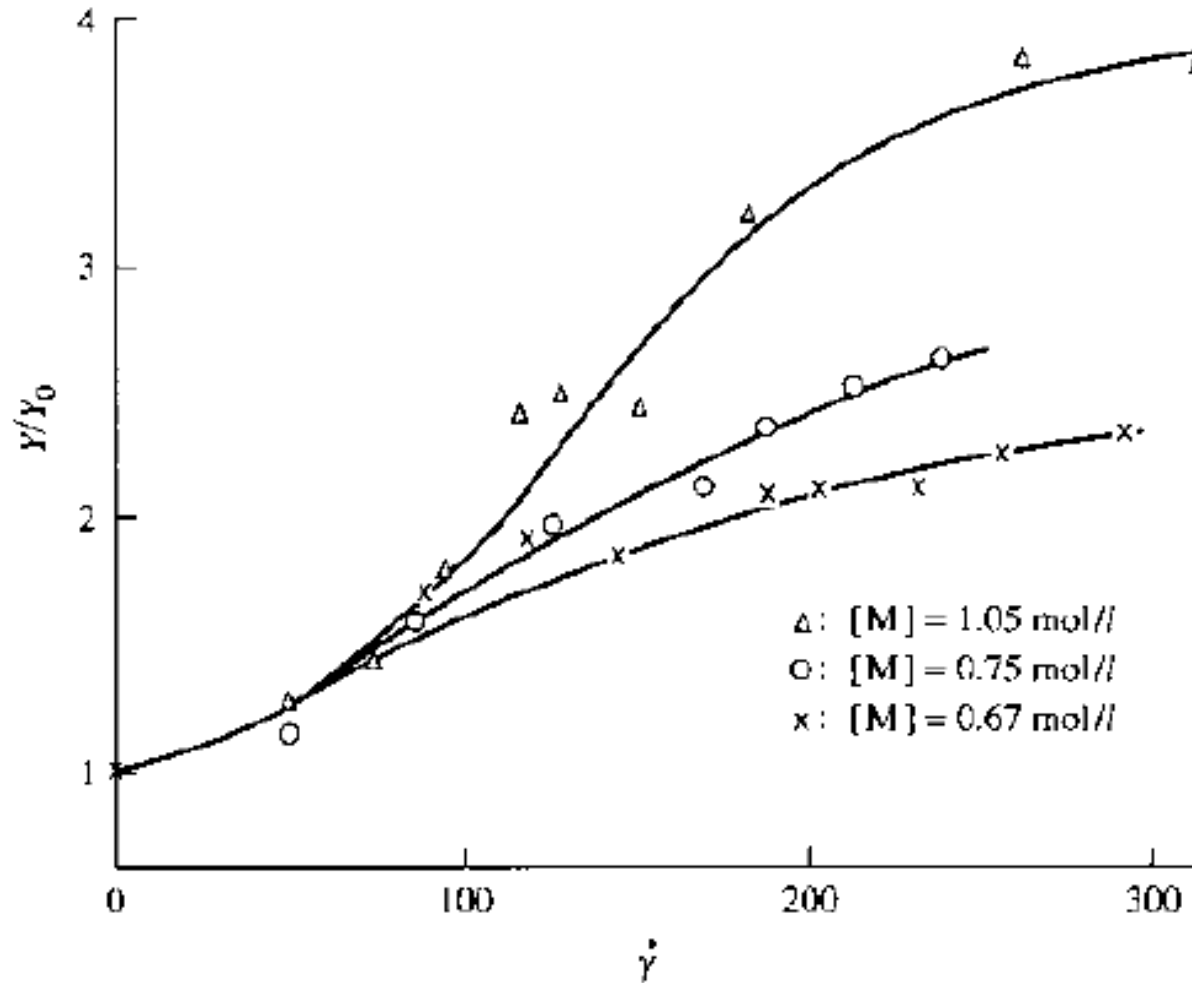


FIGURE 5.6 Effect of shear rate $\dot{\gamma}$ on the rate of solution polymerization of acrylonitrile. $Y = r_p/[M][I_2]$, and Y_0 is the value of Y in the absence of shear. (From Ref. 10.)

La concentración de polímero implica diversos regímenes para el movimiento de las moléculas.

- A concentraciones muy bajas, las moléculas pueden moverse libremente.
- A un límite de concentración (C_1) las moléculas comienzan a detectarse entre sí.
- Al aumentar la concentración por encima de C_2 , el tipo de movimiento permitido se ve limitado por la longitud y forma de las moléculas (moléculas enredadas, movimiento de “reptación”).
- Por encima de un valor C_3 , las moléculas comienzan a ejercer fricción entre sí.

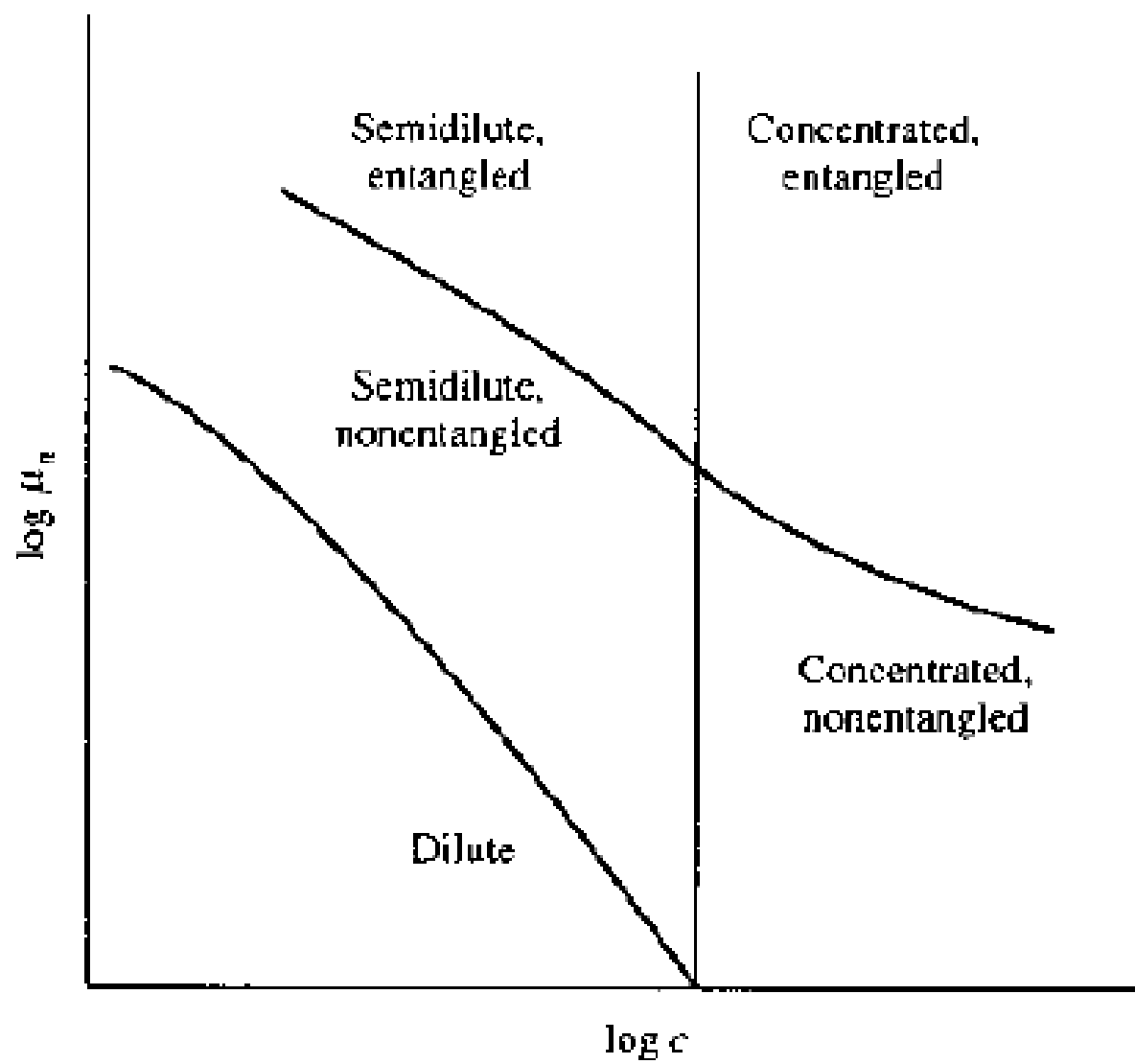


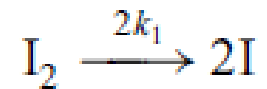
FIGURE 5.8 Molecular-weight-concentration diagram illustrating the dynamic behavior of a polymer-solvent system.

Basado en este comportamiento se han propuesto algunos modelos. En uno de ellos se supone la existencia de dos tipos de poblaciones en la masa de reacción.

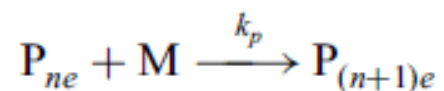
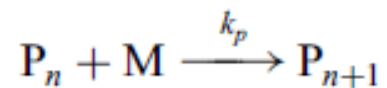
Una población se encuentra enredada (P_{ne}) y tiene una constante de velocidad de terminación inferior k_{te} con respecto a la otra población no enredada (P_n) con constante de terminación k_t .

El mecanismo de polimerización por radicales puede representarse entonces como:

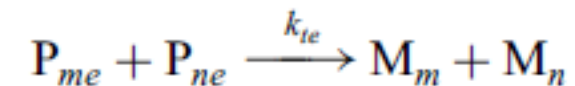
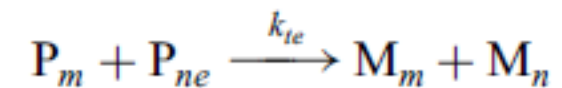
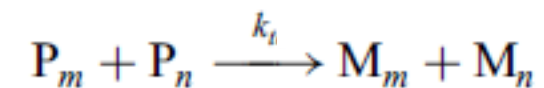
Iniciación



Propagación



Terminación



Equilibrio de la polimerización por radicales

El cambio en energía libre de Gibbs por formación de polímero sería

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p$$

ΔH_p y ΔS_p son la entalpía y entropía de polimerización por unidad de monómero.

Hay cuatro posibilidades:

1. Ambas son negativas. La energía libre será negativa por debajo de cierta temperatura y positiva por encima de ella. Por tanto la reacción sólo ocurrirá por debajo de esta temperatura, que se conoce como techo de temperatura.
2. La entalpía es negativa y la entropía positiva. La energía libre siempre es negativa y la polimerización ocurre a cualquier temperatura.
3. Entalpía positiva y entropía negativa. La energía siempre es positiva y la reacción no se lleva a cabo.
4. Ambas son positivas. La polimerización sólo ocurrirá por encima de cierta temperatura, que se conoce como piso de temperatura.

La mayoría de las reacciones de polimerización por radicales son exotérmicas. El ordenamiento de la cadena principal implica una menor entropía final, por lo que ΔS_p es siempre negativa (y apreciable).

Por tanto, la polimerización por radicales tiene un equilibrio del tipo 1 indicado antes y tienen un techo de temperatura T_c . Bajo estas condiciones de equilibrio se tiene

$$T_c = \frac{\Delta H_p}{\Delta S_p}$$

El techo de temperatura depende de la concentración de monómero.

$$\Delta S_p = \Delta S_p^0 + R \ln[M]$$

Para el caso de un polímero, el estado estándar se define como aquél en el que la concentración de monómero es de 1 M a la presión y temperatura de polimerización.

$$T_c = \frac{\Delta H_p^0}{\Delta S_p^0 + R \ln[M]}$$

Si se define $[M]_e$ como la concentración de monómero en el equilibrio:

$$[M]_e = \frac{\Delta H_p^0}{RT_c} - \frac{\Delta S_p^0}{R}$$

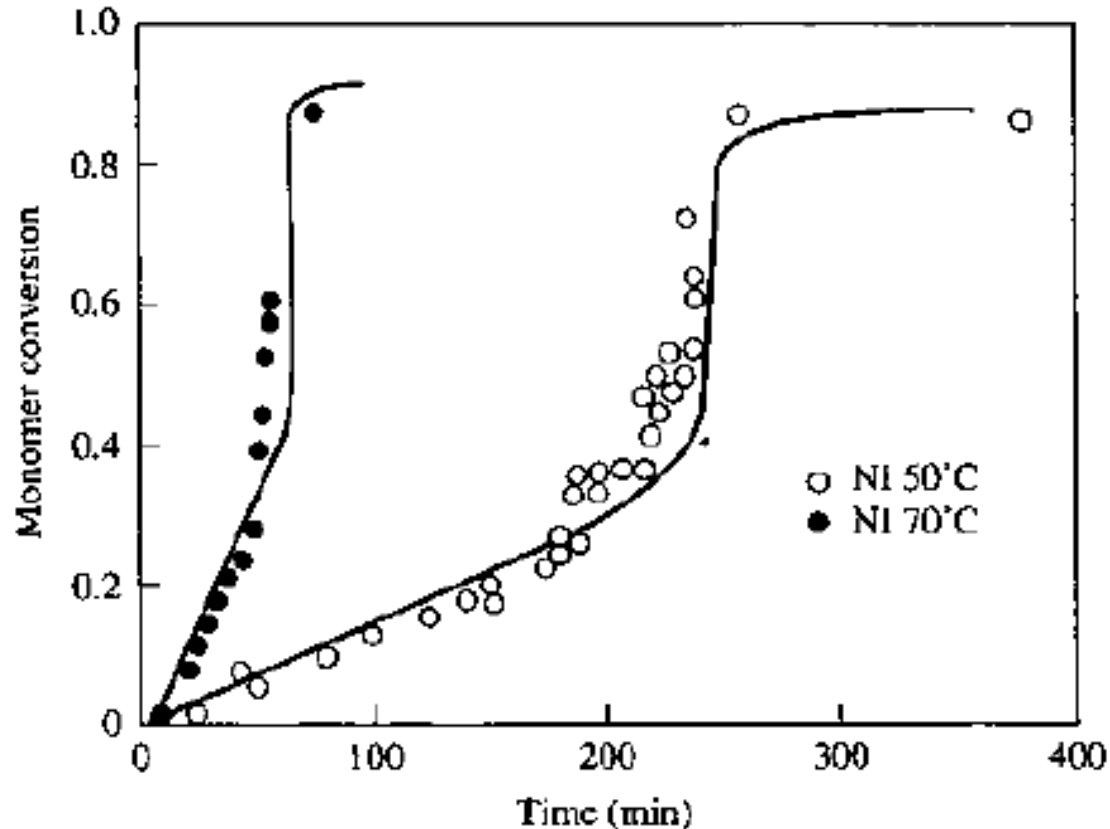


FIGURE 5.9 Experimental monomer conversion histories for the bulk polymerization of methyl methacrylate using AIBN, for two near-isothermal (NI) temperature histories. $[I]_0 = 25.8 \text{ mol/m}^3$. Solid curves are model predictions. (Data from Refs. 6–10.)

Se ha observado que si la temperatura de polimerización es mayor a la temperatura de transición vítrea, T_g , la conversión terminal respeta la ecuación anterior. Sin embargo, si la temperatura de polimerización es menor a la T_g , la conversión terminal está determinada por factores físicos.

Efecto de la temperatura en polimerización por radicales

Se sigue aproximadamente la ley de Arrhenius

$$k_I = k_{I0} e^{-E_I/RT}$$

$$k_P = k_{P0} e^{-E_P/RT}$$

$$k_t = k_{t0} e^{-E_t/RT}$$

Si se sustituyen estas ecuaciones en las ya previamente obtenidas:

$$r_p = \frac{k_{p0} k_{I0}^{1/2}}{2k_{t0}^{1/2}} (f[I_2])^{1/2} [M] \exp\left(-\frac{E_p - 0.5E_t + 0.5E_I}{RT}\right)$$

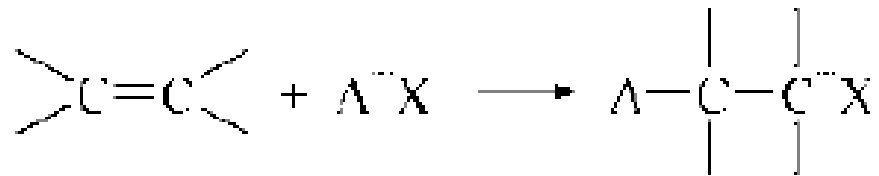
$$\mu_n = \alpha \frac{k_{p0}}{2k_{I0}^{1/2} k_t^{1/2}} \exp\left(\frac{E_p - 0.5E_t - 0.5E_I}{RT}\right)$$

Polimerización por iones

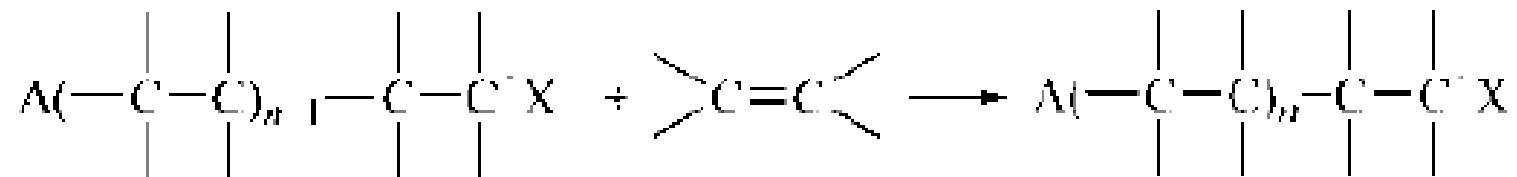
Polimerización por cationes

El centro de crecimiento es de tipo catión, añadiéndose a la cadena secuencialmente. La iniciación se da por catálisis de donadores de protones (e. g. H₂SO₄). Las moléculas de monómero actúan como donadores de electrones y reaccionan con el catalizador para producir iones poliméricos. La reacción de propagación se da luego por adición sucesiva del monómero al ion polimérico.

Iniciación



Propagación



A diferencia de la polimerización por radicales, se halla un ion gegen cerca del centro de crecimiento.

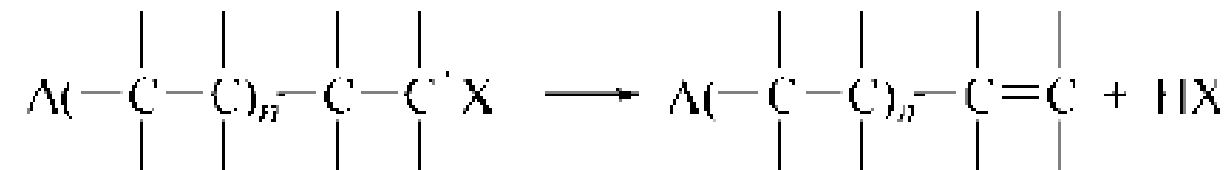
Algunas reacciones comunes en la polimerización catiónica:

Reacciones de transferencia

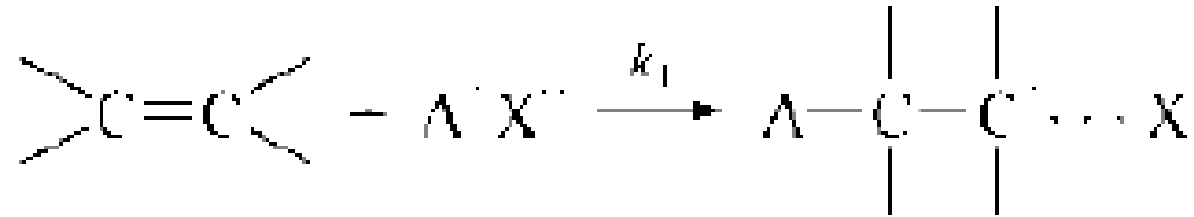
La carga positiva del ion polimérico se transfiere a otras moléculas en la masa de reacción, ya sea impurezas o moléculas de monómero. No afecta de manera global a la velocidad de reacción, pero sí al peso final.

Terminación de cadena

No hay terminación mutua por la repulsión de cargas, lo que no ocurre en polimerización por radicales. Pero la neutralización del catión polimérico puede darse por la abstracción de un protón del ion polimérico por medio del ion gegen:



En este tipo de polimerización las moléculas de catalizador neutro ionizan la masa de reacción antes de formar el ion polimérico. La reacción de iniciación es de dos etapas.



Una de ellas puede ser más lenta que la otra.

Si la ionización es la etapa más lenta, la velocidad es:

$$r_i = k_i[I_2]$$

I_2 es la concentración de AX y k_1 es la constante de velocidad de ionización.

Si la formación del ion carbonium es el paso limitante:

$$r_i = k_1[I_2][M]$$

Tomando en cuenta la hipótesis de igual reactividad:

Iniciación



Propagación



Terminación



Transferencia al monómero



La velocidad de consumo del monómero está dada por

$$r_p = k_p [P][M]$$

Se desprecia la contribución de las reacciones de iniciación.

Aproximando al estado estable

$$\frac{d\lambda_{p0}}{dt} = -k_t \lambda_{p0} + k_j [I_2][M]^{a-1} = 0$$

Si la ionización es la etapa determinante $a=1$ y $k_j=k_i$. Si la formación de ion polimérico es la etapa determinante $a=2$ y $k_j=k_1$. Con esto, se obtiene

$$\lambda_{p0} = \frac{k_j}{k_t} [I_2][M]^{a-1}$$
$$r_p = \frac{k_j k_p}{k_t} [I_2][M]^a$$

La cinética de la longitud de cadena es la relación de la velocidad de propagación con respecto a la velocidad de formación de cadenas “muertas”.

$$\frac{1}{\nu} = \frac{k_t}{k_p[M]} + \frac{k_{trM}}{k_p}$$

Esto muestra que si la reacción de transferencia predomina, la longitud de cadena promedio es independiente de la concentración de monómero y de la concentración de iniciador.