

## CAPÍTULO 3

# Síntesis de polímeros por polimerización en cadena radical

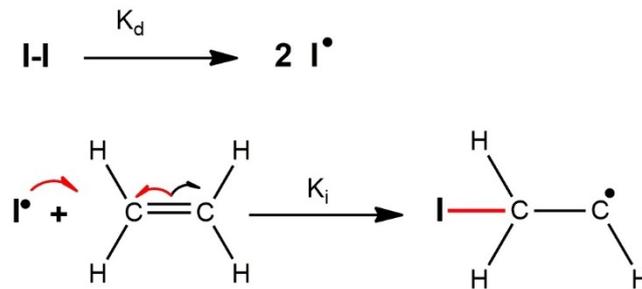
*Tamara Oberti*

### Mecanismo de polimerización iniciada por radicales

Los polímeros sintéticos pueden obtenerse mediante distintos mecanismos de polimerización tales como: polimerización por etapas (condensación) o en cadena (adición). Dentro de este último se encuentra la polimerización por apertura de anillos, polimerización catiónica, aniónica y radicalaria. A su vez, como parte de la polimerización radicalaria, encontramos a la denominada convencional (donde no existe un control sobre el peso molecular o la polidispersidad del polímero) y a la polimerización radical controlada la cual será abordada, de manera somera, al final del presente capítulo. Particularmente en el presente capítulo se desarrollarán los conceptos referidos a la polimerización en cadena iniciada por radicales, su cinética, tipos de iniciadores y generalidades de dicho mecanismo. Los monómeros que presenten insaturaciones (dobles enlaces C=C), por ejemplo, los vinílicos serán factibles de polimerizar mediante el mencionado mecanismo, además, algunos ejemplos de monómeros que pueden polimerizar por este mecanismo fueron presentados en la Tabla 1.2 (Capítulo 1). El mecanismo de polimerización en cadena consiste en tres etapas: INICIACION, PROPAGACION Y TERMINACION [Odián G., 1970:170]. La primera de ellas corresponde a la descomposición del iniciador para generar la especie radicalaria la cual puede llevarse a cabo por descomposición térmica, reacción redox, fotoiniciación, entre otras y la posterior reacción con el monómero. Continúa la etapa de propagación, es decir la incorporación de más unidades de monómeros al radical en crecimiento (ahora dichas unidades se llaman repetitivas por ser parte de la estructura del polímero y no poseer el doble enlace) y así generar un macroradical en crecimiento que finalmente muere en la etapa final de terminación para dar lugar a la formación del polímero. Las etapas de terminación pueden darse por dos mecanismos: acoplamiento (o combinación) y por desproporción que involucra una reacción de transferencia de cadena. A continuación, se describen en detalles las etapas mencionadas.

## Iniciación

El iniciador se descompone para dar lugar a la formación de un radical (I.) que luego reaccionará mediante ruptura homolítica con una unidad de monómero y así generar el radical primario:

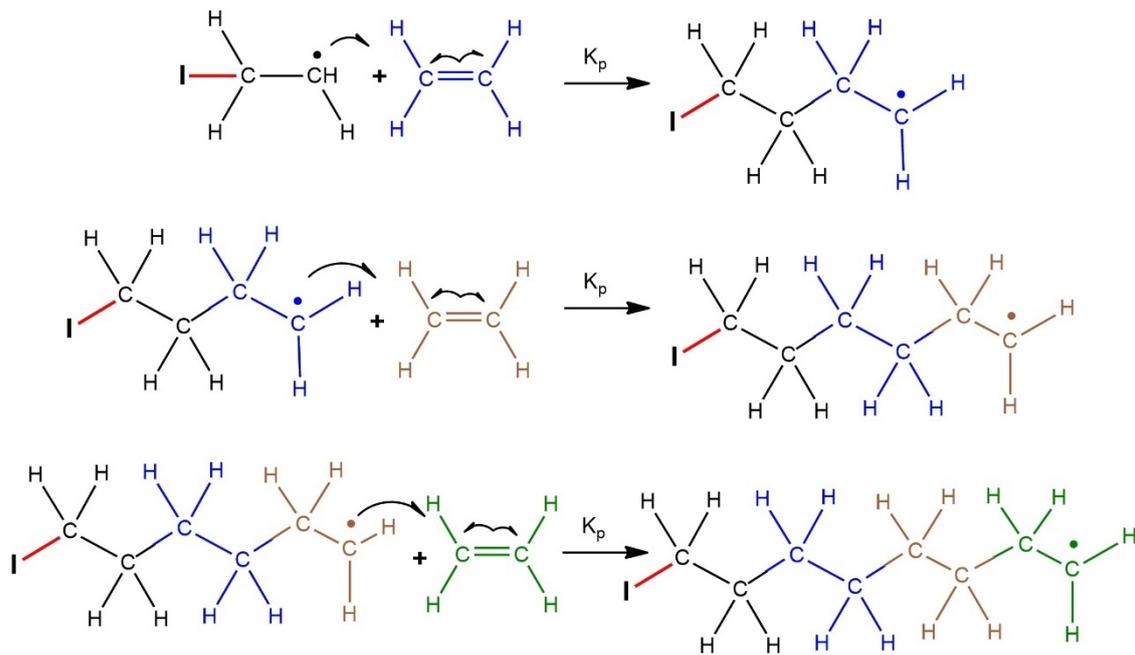


**Figura 3.1:** Representación de la etapa de iniciación en un mecanismo de polimerización radicalario.

Donde I es el iniciador de la reacción,  $K_d$  es la constante de velocidad de la reacción de descomposición del iniciador y  $K_i$  es la constante de la velocidad de iniciación de la reacción de polimerización.

## Propagación

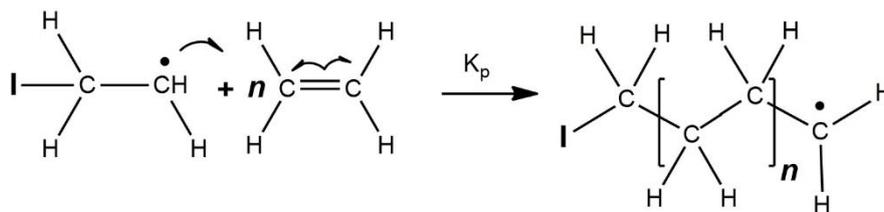
Etapa en la cual el macroradical en crecimiento adiciona moléculas de monómeros a su estructura.



**Figura 3.2:** Representación de la etapa de propagación en un mecanismo de polimerización radicalario.

donde  $K_p$  es la constante de la velocidad de la etapa de propagación en la polimerización.

De manera general, puede escribirse:



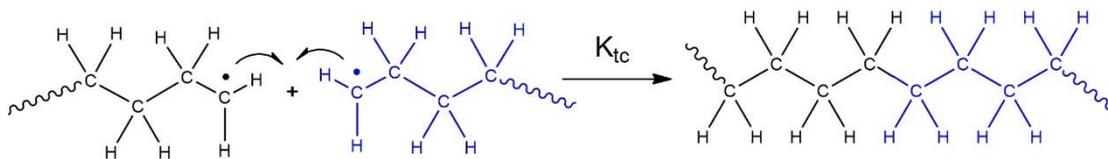
**Figura 3.3:** Representación general de la etapa de propagación en un mecanismo de polimerización radicalario.

## Terminación

Es la etapa donde los radicales se desactivan (la especie en propagación muere) y se forma el polímero, lo cual puede darse mediante dos mecanismos:

## Terminación por acoplamiento

El peso molecular del polímero formado aumenta al doble ya que se unen dos especies en propagación.

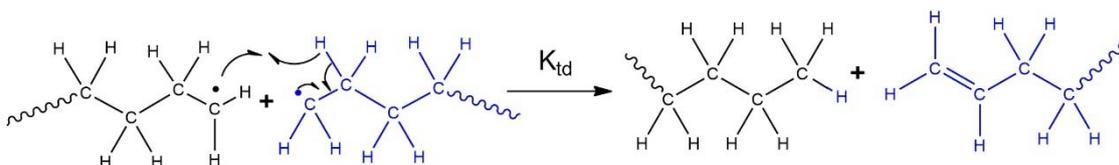


**Figura 3.4:** Representación de la reacción de terminación por acoplamiento en la etapa de terminación en un mecanismo de polimerización radicalario.

$K_{tc}$  es la constante de la velocidad de la etapa de terminación por acoplamiento.

## Terminación por desproporción

La desactivación de las especies reactivas puede darse mediante una reacción de transferencia de cadena denominada desproporción, en la cual se forma un polímero muerto saturado (esquematizado en negro – izquierda en los productos-) y un polímero muerto saturado (esquematizado en azul -derecha en los productos-):



**Figura 3.5:** Representación de la reacción de terminación por desproporción en la etapa de terminación en un mecanismo de polimerización radicalario.

$K_{td}$  es la constante de la velocidad de la etapa de terminación por desproporción.

En este tipo de mecanismos de polimerización se forman polímeros de alto peso molecular casi inmediatamente de iniciada la reacción debido a la alta reactividad de las especies radicalarias y dicho parámetro prácticamente no varía durante el transcurso de la reacción.

## Cinética de reacción y de crecimiento de cadena

De manera general las etapas de un mecanismo de polimerización radicalario pueden simbolizarse como se muestra a continuación.

INICIACIÓN



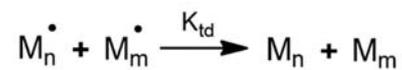
PROPAGACIÓN



Todos los pasos de propagación pueden resumirse de la siguiente manera:



TERMINACIÓN



Globalmente ambas reacciones pueden expresarse:



Donde  $K_t = K_{tc} + K_{td}$

**Figura 3.6:** Esquema general de las diferentes etapas de reacción para un mecanismo de polimerización radicalario.

Los valores de  $K_p$ , para la mayoría de los monómeros factibles de polimerizar por el presente mecanismo, son aproximadamente  $10^2 - 10^4$  L/mol s, valor que si se compara a un  $K_p$  de polimerizaciones por etapa es considerablemente mayor. Por otro lado, las  $K_t$  del mecanismo de adición generalmente muestran valores entre  $10^6 - 10^8$  L/mol s, aunque estos números son mayores a los de  $K_p$ , la polimerización no se ve impedida ya que la concentración de radicales es muy baja y la velocidad de polimerización general tiene una dependencia con  $K_t^{1/2}$  como se demostrará en el presente apartado. Con el fin de alcanzar una expresión cinética para la velocidad general de polimerización, se asume que tanto  $K_p$  como  $K_t$  son independientes del tamaño de la especie en propagación; es decir, todos los macroradicales formados poseen la misma reactividad, independientemente de su tamaño.

Considerando que el monómero se consume tanto en la primera etapa de reacción (iniciación) como en la etapa de propagación y que la velocidad de desaparición del monómero es sinónimo de velocidad de polimerización:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (3-6)$$

Donde  $R_i$  y  $R_p$  son las velocidades de las etapas de iniciación y propagación, respectivamente.

Debido a que el número de moléculas de monómero que reaccionan en la etapa de iniciación es significativamente menor a las que se consumen en la etapa de propagación para producir el polímero, la velocidad de polimerización puede resumirse a:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_p \quad (3-7)$$

Como se expresó anteriormente, en la etapa de propagación se consumen sucesivamente moléculas de monómero y ésta representa la velocidad de polimerización, por ello considerando la Ec. (3-3):

$$R_p = K_p[M\cdot][M] \quad (3-8)$$

Donde  $[M\cdot]$  representa la concentración de todas las especies radicales independientemente de su tamaño y  $[M]$  es la concentración de monómero.

Dado que la concentración de especies radicalarias usualmente es muy baja ( $\sim 10^{-8}$  M), resulta muy difícil de medir, por ello es necesario reemplazar dicho termino en la ecuación anterior. Para

ello se asume un **estado estacionario**, es decir se considera que la concentración de radicales, durante la reacción de polimerización, no varía ya que la concentración de radicales aumenta inicialmente, pero casi instantáneamente alcanza un valor constante en estado estacionario. Es decir, la velocidad de iniciación y de terminación de los radicales, es igual (no se altera la concentración de radicales):

$$R_i = R_t \quad (3-9)$$

A partir de la Ec. (3-5), se puede deducir que:

$$R_t = K_t [M^\cdot]^2 \quad (3-10)$$

pero, como se vio anteriormente, la etapa de terminación en un mecanismo de polimerización radicalario puede darse por acoplamiento o desproporción, lo cual no está indicado en la expresión anterior. Debido a que generalmente, en las reacciones donde intervienen (se crean o se destruyen) número par de radicales, se utiliza un factor "2", se tiene:

$$R_i = R_t = 2 K_t [M^\cdot]^2 \quad (3-11)$$

que, reordenando, se puede expresar la concentración de las especies radicales como:

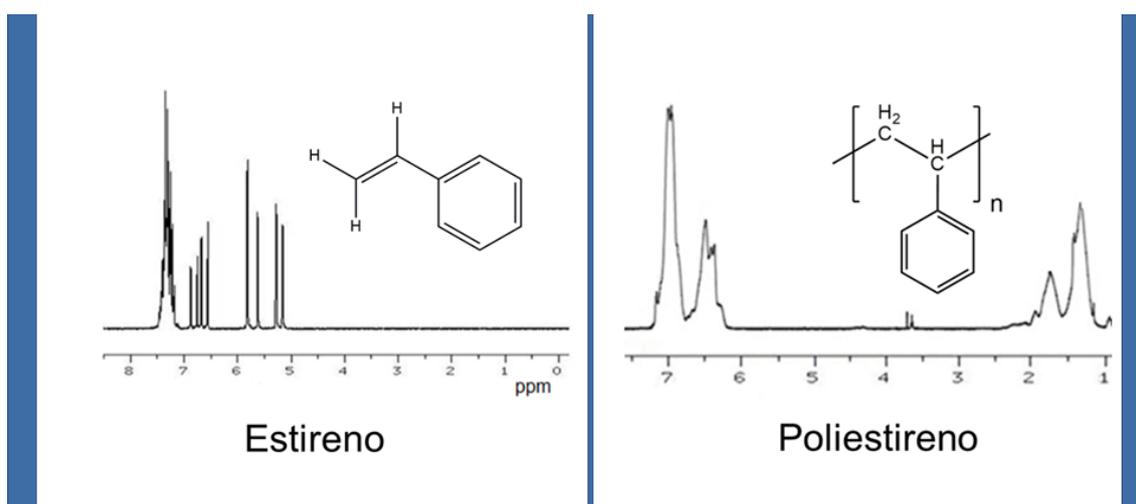
$$[M^\cdot] = \left( \frac{R_i}{2 K_t} \right)^{1/2} \quad (3-12)$$

y sustituyendo en Ec. (3-8), se obtiene la siguiente expresión para la velocidad de polimerización:

$$R_p = K_p [M] \left( \frac{R_i}{2 K_t} \right)^{1/2} \quad (3-13)$$

Como puede observarse, duplicar la velocidad de iniciación no implica duplica la velocidad de polimerización; en ese caso, esta última solo aumentará en un factor  $\sqrt{2}$ . Este comportamiento es consecuencia de la reacción de terminación bimolecular entre radicales.

La velocidad de polimerización puede determinarse experimentalmente midiendo alguna propiedad que se relacione con los monómeros o bien con el polímero, tales como: cambios en la viscosidad, solubilidad, densidad, índice de refracción, seguimiento por técnicas espectroscópicas, etc. Dichas metodologías pueden emplearse para determinar velocidades de polimerizaciones tanto por mecanismos por etapas como por adición (radicalarios o iónicos). Por ejemplo, la polimerización de estireno podría seguirse por espectroscopía  $^1\text{H}$ -RMN ya que la señal de los hidrógenos del doble enlace del monómero ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  5,23, 5,73 y 6,71 ppm); disminuirá a medida que aumente la conversión de reacción (Figura 3.7 izquierda), mientras que simultáneamente aumentarán las señales respectivas de los hidrógenos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}$  de la cadena principal del poliestireno a 1,44 y 1,84 ppm, respectivamente (Figura 3.7 derecha).



**Figura 3.7:** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN de estireno (izquierda) y poliestireno (derecha).

## Tipos de iniciadores

Como se mencionó al comienzo del capítulo, la iniciación de las reacciones de polimerización radicalaria puede realizarse a partir de calentamiento térmico, por radiación UV, iniciación fotoquímica, energía ionizante, reacciones redox, entre otras. La expresión (3-13) es general y solo indica la formación de radicales como  $\text{R}_i$ , a continuación, se mencionarán algunos métodos de iniciación y la expresión cinética de la velocidad de polimerización para una iniciación por descomposición térmica [Odián G., 1970:175]:

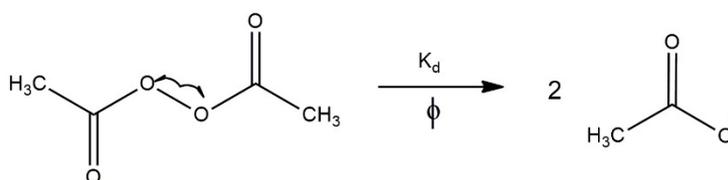
## Descomposición Térmica

Las polimerizaciones radicalarias iniciadas por descomposición térmica homolítica del iniciador son las más comunes y estudiadas. En estos casos una molécula de iniciador se descompone por acción de la temperatura y genera dos moléculas de radicales que inician la reacción de polimerización. El número de compuestos que pueden actuar como iniciadores es bastante limitado ya que la energía de disociación de enlace debe estar en un rango entre 100 – 170 KJ mol<sup>-1</sup> (25-40 Kcal mol<sup>-1</sup>) para que la etapa de descomposición no sea o demasiado lenta (por encima de dicho valor) o extremadamente rápida (energías de disociación inferiores a 100 KJ mol<sup>-1</sup>). Únicamente los compuestos con enlaces: O-O, N-N, S-S poseen la energía adecuada para este tipo de iniciación, algunos ejemplos tanto del compuesto como de su descomposición se muestran en los siguientes esquemas.

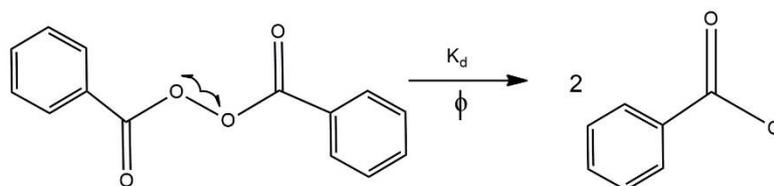
**Tabla 3.1:** Tipos, estructuras y reacción de descomposición de iniciadores tipo peróxidos

### ACIL PERÓXIDOS

*Peróxido de acetilo*

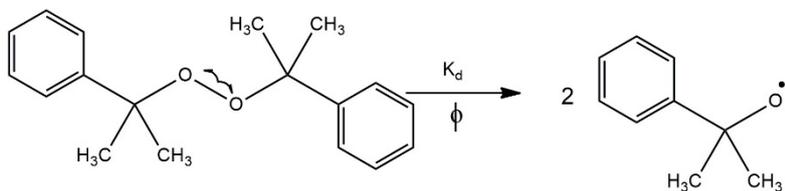


*Peróxido de benzoílo*

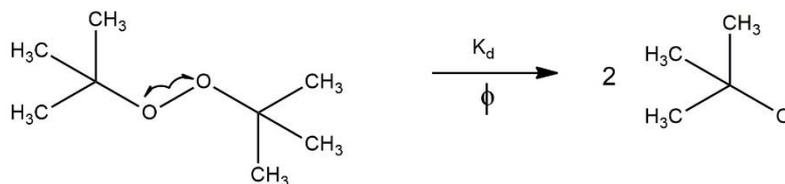


## ALQUIL PERÓXIDOS

*Peróxido de cumilo*

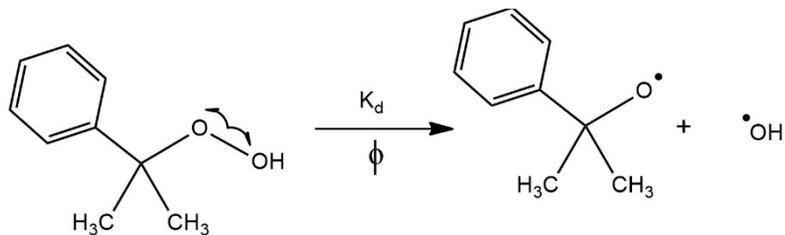


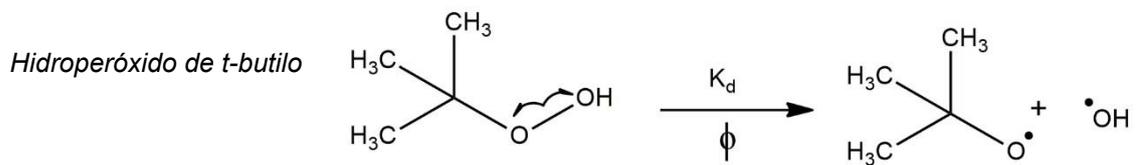
*Peróxido de t-butilo*



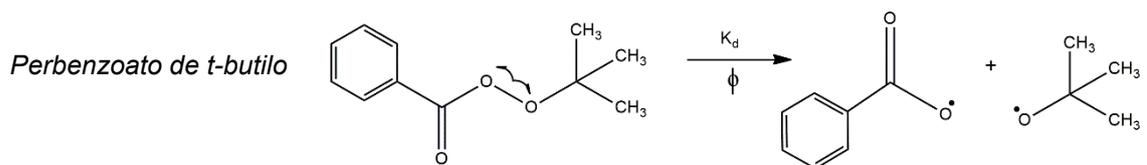
## HIDROPERÓXIDOS

*Hidroperóxido de cumilo*

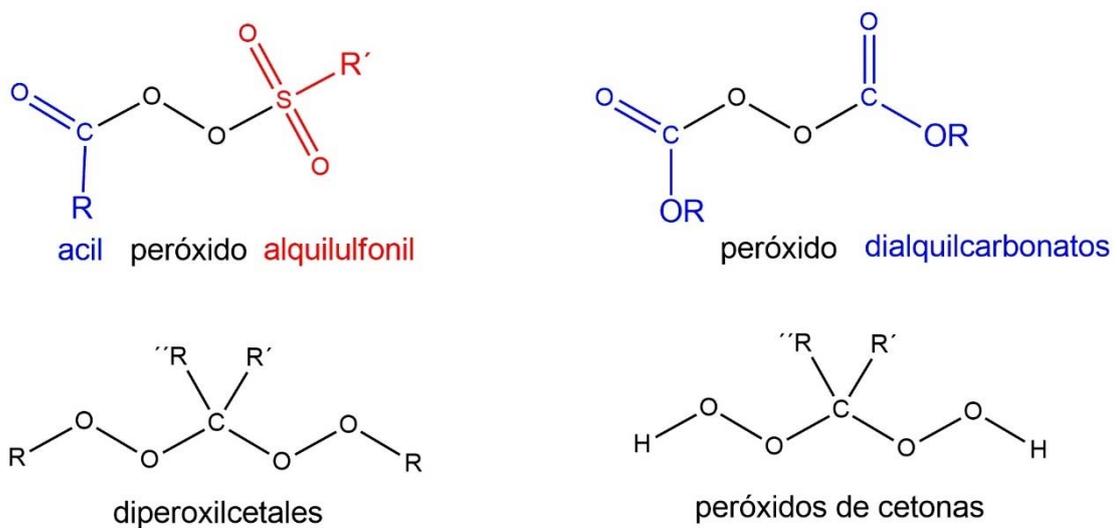




## PERÉSTERES

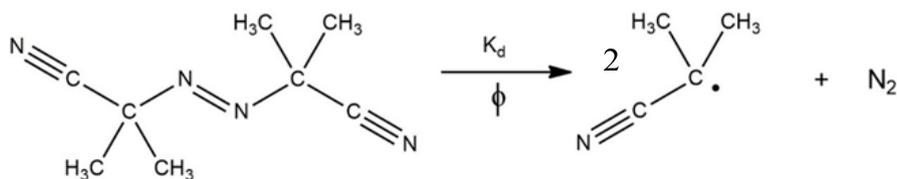


Otros peróxidos utilizados como iniciadores de polimerizaciones son: acil alquilsulfonil peróxidos, dialquil peroxidicarbonatos, diperoxilcetales y peróxidos de cetonas:



**Figura 3.8:** Estructura general de iniciadores de la familia de compuestos tipo peróxidos.

Los compuestos azo son otro tipo de moléculas muy utilizadas como iniciadores radicalarios. Particularmente el 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) es el compuesto más utilizado de la familia azo. Si bien la energía de disociación del enlace C-N de este tipo de compuestos es superior a indicada anteriormente  $290 \text{ KJ mol}^{-1}$  ( $70 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ), la fuerza impulsora para que dicha reacción ocurra es la formación de una molécula de nitrógeno:



**Figura 3.9:** Reacción de descomposición térmica de AIBN.

El empleo de uno u otro iniciador no solo depende de su disponibilidad sino más bien de la temperatura a la cual se llevará a cabo el proceso de polimerización ya que de ella dependerá la velocidad de descomposición del iniciador ( $K_d$ ). Dicha velocidad depende tanto de la temperatura como del solvente de reacción y posee la siguiente dependencia con el tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) del iniciador:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_d} = \frac{0,693}{K_d} \quad (3-14)$$

Donde  $t_{1/2}$  es el tiempo necesario para que la concentración del iniciador se reduzca a la mitad del valor inicial.

En la Tabla 3.2 se detallan los rangos de temperatura usuales para cada tipo de iniciador por descomposición térmica y los valores de los respectivos tiempos de vida media a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tabla. 3.2:** *Iniciadores y temperaturas experimentales de polimerización*

| Iniciador                   | Rango de Temperatura (°C) | $t_{1/2}$ (100 °C) |
|-----------------------------|---------------------------|--------------------|
| <b>AIBN</b>                 | 50-70                     | 7,2 min            |
| <b>Peróxido de acetilo</b>  | 70 – 90                   | -                  |
| <b>Peróxido de benzoilo</b> | 80-95                     | 20 min             |
| <b>Peróxido de t-butilo</b> | 120-140                   | 218 h              |

Como puede observarse, el  $t_{1/2}$  para AIBN a 100 °C es muy bajo por ello las reacciones de polimerización con dicho iniciador se realizan en un rango de temperatura inferior.

La velocidad de formación de los radicales por homólisis térmica presenta la siguiente expresión cinética:

$$R_d = 2 f K_d [I] \quad (3-15)$$

Donde [I] es la concentración de iniciador y  $f$  el factor de eficiencia que considera la fracción de radicales formados que inician la polimerización. Generalmente dicho valor está entre 0,8 y 0,2.

Como se vio en la Figura 3.6, en la etapa de iniciación del mecanismo de polimerización radical intervienen dos reacciones, la descomposición del iniciador y la reacción de este con una molécula de monómero para formar el radical primario. Dado que la etapa limitante de la velocidad de la reacción es el primer paso, puede expresarse:

$$R_i = R_d = 2 f K_d [I] \quad (3-16) !$$

Al reemplazar (3-16) en (3-13), se tiene:

$$R_p = K_p [M] \left( \frac{f K_d [I]}{K_t} \right)^{1/2} \quad (3-17) !$$

La expresión (3-17) representa la velocidad de polimerización para una reacción iniciada por descomposición térmica homolítica del indicador, la cual es directamente proporcional a  $[M]$  y presenta una dependencia con la concentración de iniciador de  $[I]^{1/2}$ . Es decir, si se realiza una polimerización con el doble de la concentración de monómero, se duplicará la velocidad de polimerización y por ende se espera duplicar el porcentaje de conversión (%C).

Dado que una de las características más importantes de los polímeros es su peso molecular, la determinación teórica de este parámetro puede llevarse a cabo a partir de lo que se denomina: **longitud de cadena cinética ( $\nu$ )** que se define como: número promedio de moléculas de monómero consumidas (polimerizadas) por cada radical que inicia una cadena de polímero, cuya expresión cinética está dada por:

$$\nu = \frac{R_p}{R_t} \quad (3-18)$$

Teniendo en cuenta la suposición del estado estacionario y reemplazando por (3-8) en el numerador y (3-11) en el denominador:

$$\nu = \frac{R_p}{R_t} = \frac{K_p[M]}{2 K_t[M\cdot]} \quad (3-19)$$

Si se reemplaza en la ecuación anterior  $[M\cdot]$  según ecuación (3-11):

$$\nu = \frac{K_p^2[M]^2}{2 K_t R_p} \quad (3-20)$$

Considerando una polimerización radicalaria iniciada por homólisis térmica del iniciador, entonces la expresión de  $R_p$  está dada por la ecuación (3-17) y al reemplazarla en (3-20):

$$\nu = \frac{K_p[M]}{2 (f K_t K_d [I])^{1/2}} \quad (3-21)$$

De esta manera, al aumentar la velocidad de polimerización (Ec. 3-20) ó la concentración de iniciador (Ec. 3-21) se obtendrán moléculas de polímero de menor tamaño. Si la velocidad de

polimerización es constante ( $R_p = \text{cte.}$ ), la longitud de cadena cinética es característica de cada monómero e independiente del modo de iniciación.

Por otro lado, a partir de  $v$ , puede expresarse el **grado de polimerización promedio en número** ( $DP_n$ ), el cual indica el número promedio de subunidades repetitivas en la cadena polimérica. Dependiendo del modo de terminación, será la expresión de  $DP_n$ :

— Terminación por acoplamiento  $DP_n = 2 v$

— Terminación por acoplamiento  $DP_n = v$

— Ambos procesos de terminación simultáneos  $DP_n = \frac{2 v}{(2-a)}$

donde  $a$  es la fracción de cadenas que terminan por acoplamiento.

También puede definirse, en función de  $DP_n$ , el peso molecular promedio en número:

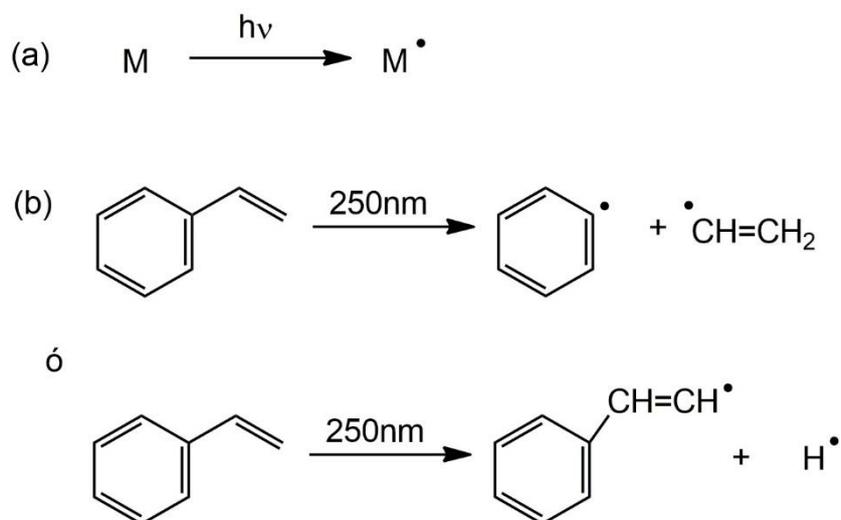
$$M_n = M_0 DP_n \quad (3-22)$$

donde  $M_0$  es el peso molecular de la unidad monomérica.

## Otros sistemas de Iniciación

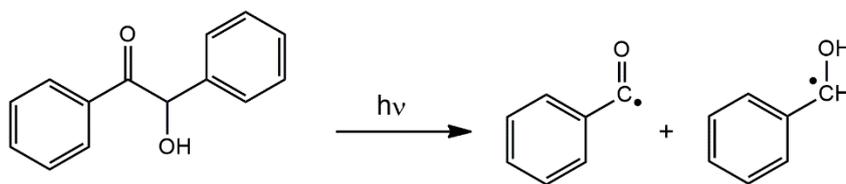
La formación de radicales para iniciar una polimerización puede generarse mediante diferentes métodos, tal como se detalla a continuación:

- Reacciones Fotoquímicas
  - ✓ Sobre compuestos neutros (monómero puro). La radiación escinde de manera homolítica un enlace, en este caso del monómero.



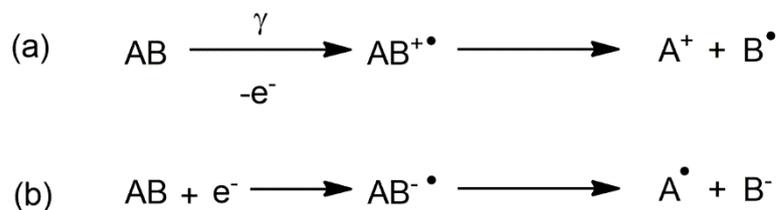
**Figura 3.10:** Activación fotoquímica de un monómero (a) reacción general, (b) ejemplo con estireno a 250nm.

- ✓ A partir de iniciadores fotosensibles. La radiación escinde de manera homolítica un enlace de una molécula fotosensible que actúa como iniciador.



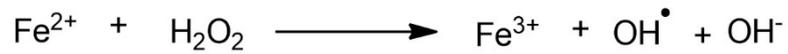
**Figura 3.11:** Descomposición fotoquímica de benzoína.

- Fotoiniciación con Radiación  $\gamma$  o  $\beta$ . Se crean radicales empleando fuentes de alta energía.



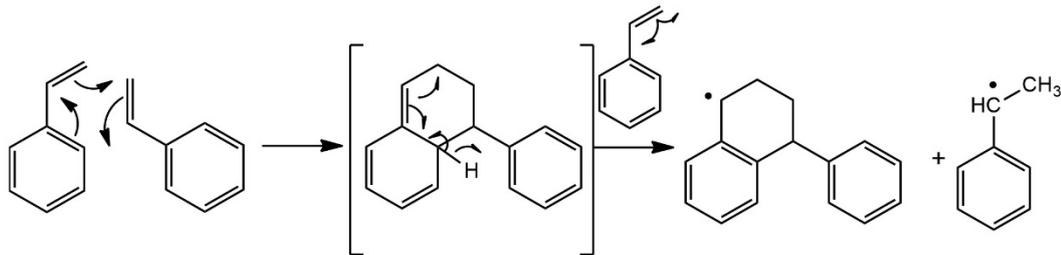
**Figura 3.12:** Eventos posibles con energía de (a) radiación  $\gamma$  y (b) radiación  $\beta$ .

- Reacciones redox. Este tipo de iniciaciones emplea un ión metálico que transfiere un electrón en reacciones de oxidación-reducción. Es un método de iniciación muy versátil ya que, dependiendo del par redox, puede utilizarse en un amplio rango de temperaturas.



**Figura 3.13:** Ejemplo de iniciación redox con el reactivo de Fenton.

- Descomposición térmica del monómero. Es la autoiniciación por descomposición térmica del doble enlace del monómero. Por ejemplo, en la autoiniciación del estireno, el mecanismo de iniciación involucra primeramente la formación de un dímero por reacción de *Diels Alder*, y luego la transferencia de un átomo de H del dímero a otra molécula de estireno:



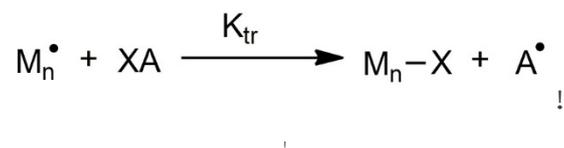
**Figura 3.14:** Iniciación por descomposición térmica de estireno.

Existen más métodos de ionización como los electroquímicos, la sonicación, empleo de plasma, etc. los cuales no se abordan en detalle en el presente libro, así como tampoco sus expresiones cinéticas de velocidad de iniciación ( $R_i$ ).

## Reacciones de transferencia de cadena

Hasta el momento se han visto las reacciones que ocurren en el proceso de polimerización por radicales libres, pero existe otro tipo de reacciones, denominadas de transferencia que también pueden estar presentes en este tipo de polimerizaciones. Las reacciones de transferencia de cadena se producen cuando el macrorradical en crecimiento reacciona con otra especie química presente en el medio de reacción (iniciador, polímero, solvente, monómero, etc.) y genera un nuevo radical capaz de reiniciar el proceso de polimerización. A diferencia de las

reacciones de terminación conocidas, en estos casos el radical no muere. Estas reacciones pueden afectar el peso molecular teórico esperado, lo cual constituye una evidencia experimental de que están presentes en el mecanismo de polimerización. Dicha situación puede esquematizarse de la siguiente manera:

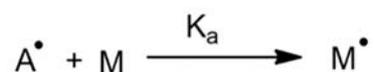


**Figura 3.15:** Esquema de reacción de transferencia de cadena.

En este caso, la expresión de la velocidad de reacción está dada por la ecuación (3-23):

$$R_{tr} = K_{tr} [M^\bullet] [XA] \quad (3-23)$$

donde  $K_{tr}$  es la constante de velocidad de la reacción de transferencia de cadena y  $XA$  es la especie química a la cual se transfiere el radical. El nuevo radical formado,  $A^\bullet$  (Figura 3.14) puede reiniciar el proceso de polimerización:

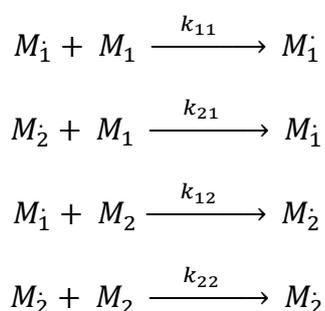


**Figura 3.16:** Esquema de reiniciación del proceso de polimerización a partir del radical formado en la reacción de transferencia de cadena.

## Síntesis de copolímeros

En el capítulo 1 se mencionaron los tipos de copolímeros que se pueden encontrar dependiendo de la secuencia de los monómeros en su estructura (Figura 1.8). Los copolímeros alternantes o de injerto pueden obtenerse mediante polimerización radicalaria, aunque la microestructura de los polímeros puede presentar zonas con distinta distribución de los monómeros dependiendo de la reactividad entre ellos. Este hecho genera que, la composición instantánea del copolímero (composición de comonómeros en el copolímero en cada instante de

reacción) sea diferente a la composición de la mezcla inicial de comonómeros. Debido a la diferencia de reactividad entre monómeros, se ha observado que algunos monómeros tienen más tendencia a homopolimerizar que a copolimerizar por lo que se define un parámetro de relación de reactividad. Este último se obtiene a partir del modelo terminal de copolimerización, según el cual la reactividad química de una cadena en crecimiento depende solamente de la unidad final que porta el centro activo y no de la composición de la cadena que le precede. De este modo, la copolimerización de dos monómeros  $M_1$  y  $M_2$  dará lugar a dos especies activas en propagación (macroradical) dependiendo de la unidad final, denominadas  $M_1\cdot$  y  $M_2\cdot$ . Dichas especies continúan reaccionando con las unidades monoméricas, lo cual da lugar a cuatro reacciones diferentes [Odián G., 1970: 366]:



**Figura 3.17:** Esquema de copolimerización de dos monómeros ( $M_1$  y  $M_2$ ) con diferente reactividad.

donde  $M_1\cdot$  y  $M_2\cdot$  representan los macroradicales en crecimiento en los cuales la unidad monomérica final es del tipo 1 o 2 respectivamente y  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$  y  $k_{22}$  son las constantes de velocidad de cada reacción de propagación, en las que el primer subíndice corresponde al extremo radical en crecimiento y el segundo al monómero que se adiciona a la cadena.

En la figura 3.17 se observa que el monómero  $M_1$  se consume en las dos primeras etapas de reacción por lo que la velocidad de desaparición está dada por:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11} [M_1\cdot] [M_1] + k_{21} [M_2\cdot] [M_1] \quad (3-24)$$

por su parte, el monómero  $M_2$  desaparece en las otras dos etapas que se esquematizan en la figura anterior, por lo tanto, en este caso, la expresión de la velocidad será:

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12} [M_1] [M_2] + k_{22} [M_2] [M_2] \quad (3-25)$$

Al realizar la división de ambas expresiones de velocidad, se obtiene la relación de velocidad a la cual ambos monómeros se adicionan al copolímero:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} [M_1] [M_1] + k_{21} [M_2] [M_1]}{k_{12} [M_1] [M_2] + k_{22} [M_2] [M_2]} \quad (3-26)$$

Asumiendo un estado estacionario para las especies reactivas:

$$k_{21} [M_2] [M_1] = k_{12} [M_1] [M_2] \quad (3-27a)$$

ó

$$[M_1] = \frac{k_{21} [M_2] [M_1]}{k_{12} [M_2]} \quad (3-27b)$$

Si se reemplaza (3-27b) en (3-26):

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11} k_{21} [M_2] [M_1]^2}{k_{12} [M_2]} + k_{21} [M_2] [M_1]}{k_{22} [M_2] [M_2] + k_{21} [M_2] [M_1]} \quad (3-28)$$

Dividiendo numerador y denominador por  $k_{21} [M_2] [M_1]$  en la ecuación anterior y combinando el resultado con los parámetros  $r_1$  y  $r_2$  (relaciones de reactividad de ambos monómeros), los cuales se definen como:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Se obtiene:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2]([M_1] + r_2[M_2])} \quad (3-29)$$

La cual se conoce como ecuación de copolimerización. Esta ecuación suele expresarse en función de las fracciones molares:

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{f_1 (r_1 f_1 + f_2)}{f_2 (r_2 f_2 + f_1)} \quad (3-30)$$

donde  $f_1$  y  $f_2$  son las fracciones molares de los comonómeros en la mezcla inicial de reacción y  $F_1$  y  $F_2$  son las fracciones molares de los comonómeros en el copolímero formado. Dado que las relaciones de reactividad son independientes del tipo de terminación, del grado de polimerización, del tipo u concentración de iniciador, entre otros factores, la ecuación de copolimerización puede aplicarse a polimerizaciones radicalarias o iónicas. Las ecuaciones anteriores son válidas para bajas conversiones de polimerización, en los casos en el que dicho parámetro supere el valor del 20 % suelen utilizarse otras teorías para determinar las relaciones de reactividad de tales sistemas, por ejemplo, el método modificado de Kelen – Tüdös [Kelen T, 1975:1].

Como se mencionó al comiendo del capítulo, a partir de los valores de las relaciones de reactividad de los monómeros se observan diferentes tipos de comportamiento de copolimerización:

*Copolimerización Ideal:*  $r_1 r_2 = 1$

Ocurre cuando las dos especies en propagación  $M_1$  y  $M_2$  adicionan ambos monómeros indistintamente. En el caso en que las dos relaciones de reactividad sean diferentes, es decir,  $r_1 > 1$  y  $r_2 < 1$  ó  $r_1 < 1$  y  $r_2 > 1$ , uno de los monómeros es más reactivo que el otro hacia cualquiera de las dos especies de propagación. Así, el copolímero contendrá una mayor proporción del monómero más reactivo en una distribución al azar.

*Copolimerización Alternante:*  $r_1 r_2 = 0$

Se caracteriza por  $r_1 r_2 = 0$ , donde ni  $r_1$  ni  $r_2$  son mayores que uno. En el caso en que  $r_1$  y  $r_2$  sean cero, se adicionarán al copolímero en cantidades equimolares en un arreglo alternado a lo largo de la cadena del copolímero. Si  $r_1$  y  $r_2$  son muy pequeños o si alguno de ellos es cero la alternancia será moderada.

Copolimerización en bloque:  $r_1 > 1, r_2 > 1$

En ambos casos  $r_1$  y  $r_2$  son mayores a la unidad y por lo tanto su producto será mayor a uno ( $r_1 r_2 > 1$ ), lo cual indica una tendencia a formar copolímeros en bloque, que contendrá segmentos de un mismo tipo de monómero.

## Ejemplos representativos: Homo y copolímeros estirénicos y acrílicos

Muchos de los polímeros que se conocen y que habitualmente encontramos en nuestra vida cotidiana se pueden sintetizar mediante polimerización en cadena radical. Un ejemplo de ello es el **poliestireno**, homopolímero de estireno y constituyente de los envases empleados para transportar comida, carcasas de computadoras o secadores de pelos, entre muchas otras aplicaciones. En la Figura 3.18, se muestra el nombre del **polímero**, del *monómero* que lo compone y su estructura. El poliestireno es un plástico duro y sólido por lo que se utiliza para productos que requieran transparencia, por ejemplo, en la industria alimenticia o laboratorios. También puede combinarse con colorantes, aditivos u otros polímeros para ser empleado en la

industria automotriz, de electrodomésticos, en jardinería entre otras [Seymour-Carraher, 2008:193].



**Figura 3.18:** Estructura y aplicación de poliestireno.

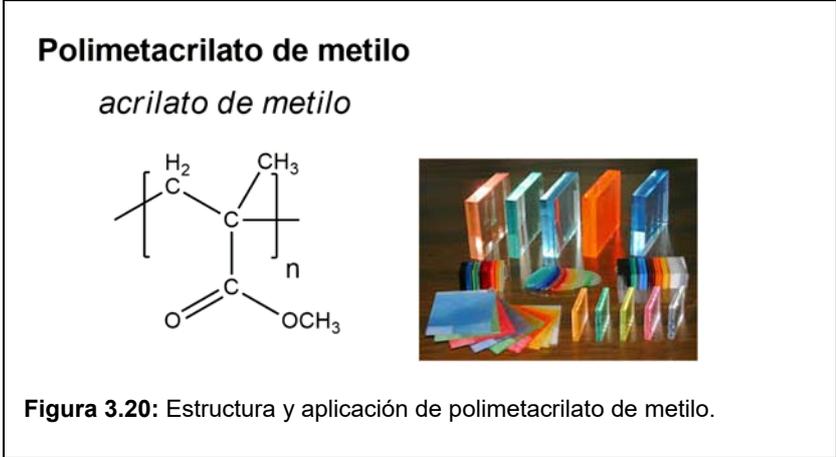


**Figura 3.19:** Estructura y aplicación de policloruro de

El **policloruro de vinilo** (Figura 3.19) constituye otro ejemplo de homopolímero factible de polimerizar mediante un mecanismo radicalario. Su monómero, cloruro de vinilo, es un monómero vinílico en el que se sustituye un átomo de hidrógeno por un átomo de cloro. El uso más común de este polímero es en la

fabricación de tuberías de PVC, tal como se lo denomina en ferreterías. Es un plástico resistente al fuego y al agua por lo que se lo emplea en la elaboración de, por ejemplo, cortinas para baños. Su resistencia al fuego se debe a que cuando es expuesto a la llama, libera cloro que inhibe la combustión [Seymour-Carraher, 2008:194].

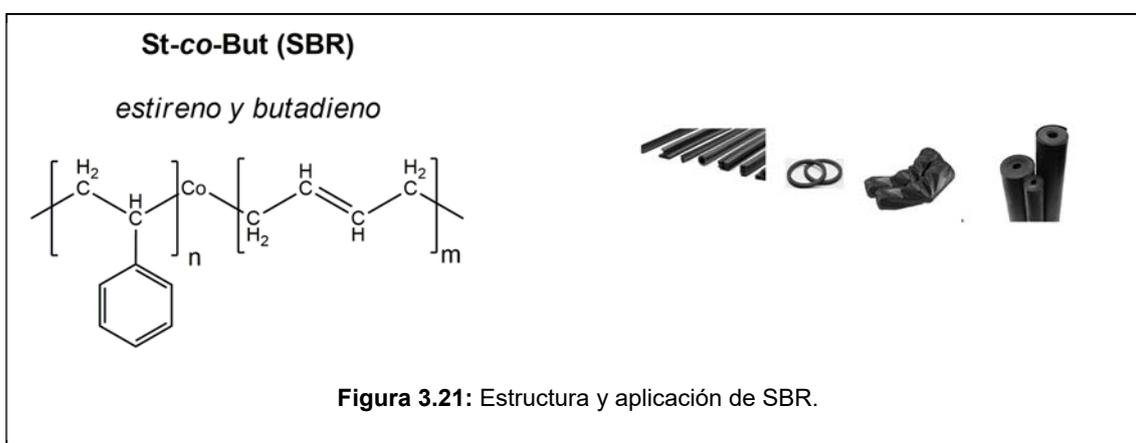
Por su parte los polimetacrilatos y en particular el **polimetacrilato de metilo** (PMMA, Figura 3.20) poseen múltiples aplicaciones. Debido a que el PMMA es un plástico transparente, se utiliza como reemplazo del vidrio ya que es irrompible y pueden diseñarse, ventanas/mamparas/placas de PMMA muy gruesas porque conservan su transparencia y son muy resistentes (se lo emplea en la fabricación de acuarios, placas protectoras en canchas de jockey, etc.). Este polímero también se utiliza en mezclas con lubricantes con el fin de evitar que el lubricante se vuelva muy viscoso o se congele a bajas temperaturas. Otra de



las aplicaciones del PMMA es en pinturas, este polímero se mezcla en agua generando suspensiones de latex acrílicas empleadas en el ámbito del arte. Si bien estructuralmente los polimetacrilatos son muy similares a los poliácridatos (estos últimos no poseen el grupo  $-\text{CH}_3$  en la estructura catenaria principal del polímero), sus propiedades físicas son bien distintas y por ende sus aplicaciones. El poliácridato de metilo es un caucho blando a temperatura ambiente, mientras que el polimetacrilato de metilo es un plástico duro, resistente y transparente, esto da cuenta de la diferencia en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de ambos polímeros, según su estructura. Se podría construir una lista muy larga de polímeros factibles de obtener mediante polimerización en cadena, pero solo se nombran los ejemplos más comunes, por ello no se puede dejar de mencionar al **poliacetato de vinilo** (PVA) muy utilizado como pegamento, a partir del cual se obtiene, por hidrólisis de la cadena pendiente, el **alcohol polivinílico**.

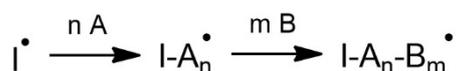
Por su parte, los copolímeros son ampliamente empleados en la industria y estudiados científicamente debido a sus múltiples prestaciones logradas por la combinación de distintos monómeros. Copolímeros del ácido acrílico (AA), es decir ácido del cual provienen los monómeros acrílicos (ésteres del ácido acrílico), son utilizados en recubrimientos, textiles, detergentes, dispersantes y en muchas aplicaciones más. Por ejemplo, en la industria farmacéutica es muy utilizado el CARBOPOL® el cual es un copolímero entre ácido acrílico y un acrilato alquílico que se emplea como modificador reológico, aglutinante, como componente del alcohol en gel, para sistemas de liberación de drogas, etc. En el área biomédica se han estudiado varias copolimerizaciones entre monómeros acrílicos y el monómero N-isopropilacrilamida (NIPAM, un monómero sensible a la temperatura). Tal es el caso de copolímeros entre AA y NIPAM sintetizados en solución de etanol y AIBN como iniciador radical, los copolímeros aleatorios obtenidos fueron analizados como sistemas de liberación de droga [Rzaev Z., 2007:534]. El acrilonitrilo es otro monómero que se utiliza en muchas copolimerizaciones, generalmente con monómeros acrílicos como el MMA, para ser empleado

como fibras sintéticas en la industria textil. Una de las grandes ventajas de la síntesis de copolímeros es que se pueden obtener estructuras aromáticas y alquílicas en una misma estructura generando un material homogéneo. No es extraño notar separación de fases al mezclar un polímero aromático, por ejemplo, poliestireno, con un polímero alquílico como polibutadieno, sin embargo, si se sintetiza un polímero entre estireno y butadieno se obtiene el caucho sintético denominado SBR (*Styrene-Butadiene Rubber*) que no presenta separación de fases. El SBR (Figura 3.21) es un copolímero aleatorio que se utiliza en la fabricación de cinturones, mangueras, juguetes, entre otros. Otra goma sintética es la compuesta por acrilonitrilo y butadieno NBR (*Nitrile-Butadiene Rubber*), posee características como resistencia al aceite, soporta temperaturas entre -40 y 180 °C, por lo que es un material adecuado para guantes de laboratorio e industria aeroespacial.



## Conceptos básicos de polimerización radical controlada

Los sistemas de polimerización en cadena vistos hasta el momento transcurren con reacciones de terminación debido a la naturaleza del centro en propagación y/o a los reactivos presentes. Tanto las reacciones de terminación biomolecular como las de transferencia de cadena, siempre están presentes en una polimerización en cadena radical convencional y limitan el tiempo de vida de los radicales en propagación. Sin embargo, en las polimerizaciones radicalarias en cadena, denominadas “*living*” (vivas), transcurren sin reacciones de destrucción del centro radical. Este último tipo de polimerizaciones cobraron alta relevancia debido a la posibilidad de sintetizar copolímeros en bloque por adición secuencial de diferentes monómeros:

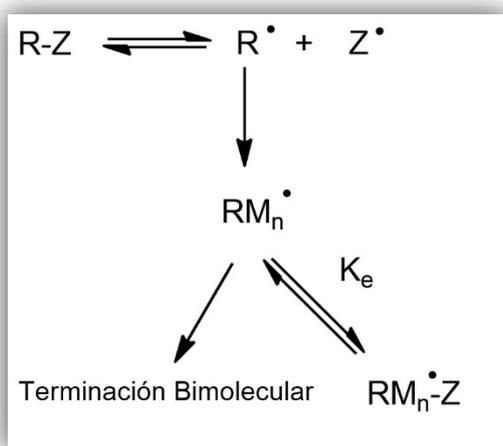


**Figura 3.22:** Esquema de copolimerización radical controlada.

Lo esquematizado en la figura anterior es posible ya que al completarse la polimerización del monómero A, los centros activos continúan intactos debido a la ausencia de reacción de destrucción del crecimiento de la cadena y así es posible la adición de un segundo monómero B para producir un copolímero en bloque. De esta manera, es que se podría continuar con la propagación secuencial de otro monómero o terminar el proceso agregando un reactivo que corte el crecimiento del centro activo. Antes de conocerse las polimerizaciones radicalarias *living*, los copolímeros en bloque solo podían sintetizarse mediante algunas polimerizaciones en cadena aniónica *living* que transcurren bajo condiciones en las cuales no son factibles las reacciones de destrucción del centro activo en propagación. Debido a que los copolímeros en bloque exhiben las propiedades de los homopolímeros que lo componen, estos tienen numerosas aplicaciones comerciales y este interés ha conducido a un intenso esfuerzo para encontrar sistemas de reacción que procedan como polimerizaciones *living*.

Esta situación es muy diferente para la polimerización radical convencional (*no-living*) dado que el tiempo de vida de los radicales en propagación en estos sistemas es muy corto (típicamente menos de 1 segundo o como máximo, de unos pocos segundos), como se explicó anteriormente por la presencia de las reacciones de terminación (acoplamiento y/o desproporción). En cambio, la **polimerización radical *living*** ha logrado minimizar la terminación bimolecular normal y prolongar el tiempo de vida de los polímeros *living* en horas o más a través de la introducción de **estados latentes para las especies en propagación**. Esto se logra a través de modos alternativos de reacción para los radicales que se propagan, específicamente, por terminación o transferencia reversibles. La polimerización radical *living* posee buen potencial comercial para la síntesis de materiales debido a los monómeros que sufren polimerización radical son muchos más comparados con aquellos que pueden polimerizar vía iónica.

La polimerización radical *living* con terminación reversible generalmente procede como sigue:



**Figura 3.23:** Mecanismo general de polimerización radical controlada.

El iniciador R-Z sufre una ruptura homolítica por calentamiento o por algún proceso más complejo de activación de algún reactivo agregado, para generar un radical libre estable (Z) y otro reactivo (R). Estos últimos rápidamente inician la polimerización, mientras que los radicales Z son demasiado estables como para iniciarla. Los sistemas *living* tecnológicamente importantes son aquellos en los cuales todo el iniciador se descompone a la vez o en un período muy corto de tiempo de modo que todos los radicales en propagación ( $RM_n$ ) crecen casi de manera simultánea. Si bien una iniciación rápida es importante, el equilibrio rápido entre el radical que se propaga y la especie latente debe poseer una constante de equilibrio ( $K_e$ ) apropiada ya que es lo que determina las características *living* de estos sistemas. Dicha constante debe ser lo suficientemente baja para que la concentración del radical en propagación sea suficiente como para alcanzar una velocidad de propagación razonable y no demasiado alta para evitar que la reacción de terminación normal se haga importante.

Al comienzo de la reacción la concentración de los radicales estables y la de los radicales en propagación es la misma, pero luego ocurre un cambio rápido y drástico entre ellas. La característica más importante de la polimerización *living* es una acumulación en la concentración de los radicales estables, debida justamente a su estabilidad, la terminación normal de los radicales iniciadores y en propagación en las primeras etapas de la polimerización y la adición irreversible de monómero a los radicales iniciadores. Los equilibrios indicados en el esquema anterior se desplazan hacia la derecha, hacia las especies latentes. Sobre todo, la concentración de los radicales estables aumenta casi 4 órdenes de magnitud respecto a la concentración de los radicales en propagación.

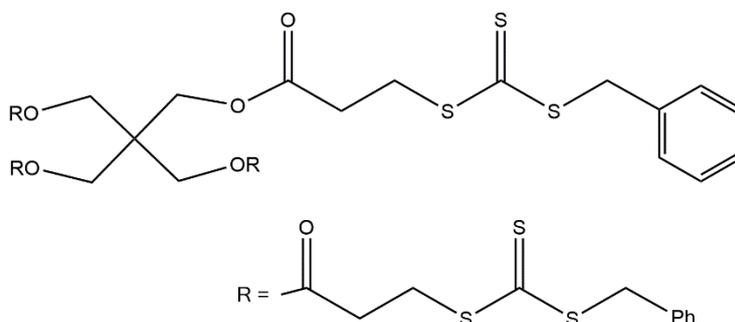
Los radicales estables actúan como agentes de control o mediación debido a que son suficientemente reactivos como para acoplarse rápidamente con las cadenas en propagación y convertirlas reversiblemente en especies latentes, que no se propagarán, pero están en equilibrio con las especies en propagación. El equilibrio favorece a las especies latentes en varios órdenes de magnitud. La concentración de dichas especies ( $10^{-1}$ - $10^{-3}$  M) es casi 6 órdenes de magnitud mayor que la concentración de los radicales en propagación ( $10^{-7}$ - $10^{-8}$  M). El resultado total es que la terminación bimolecular de las cadenas *living* se ve suprimida y el tiempo de vida promedio de los polímeros *living* aumenta al menos 4 órdenes de magnitud. El radical estable frecuentemente se designa como radical persistente, y la supresión de terminación bimolecular se denomina efecto del radical persistente. El primero en sugerir la idea en la que se basa este mecanismo de polimerización radical *living* fue Otsu en 1982.

Dentro de tales sistemas podemos mencionar:

- ✓ Polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP)
- ✓ Polimerización radical libre estable (SFRP)
- ✓ Polimerización por transferencia adición –fragmentación reversible (RAFT)

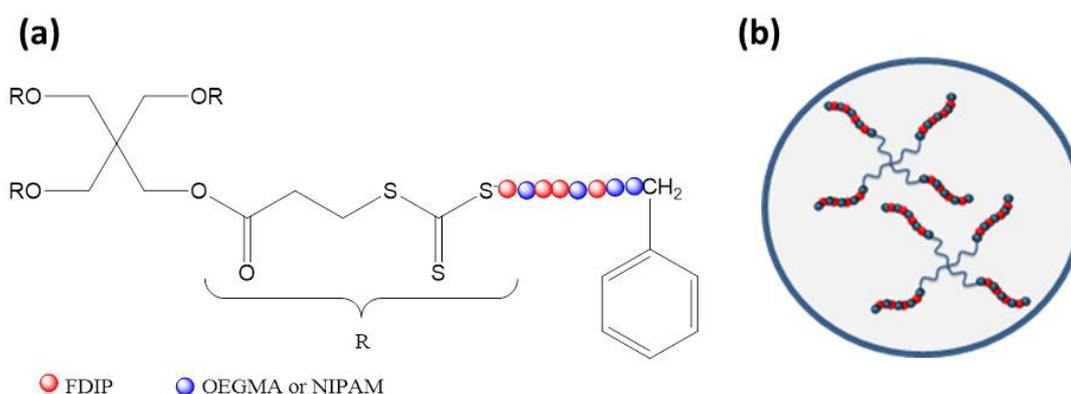
Las 2 primeras transcurren con terminación reversible mientras que la última procede con transferencia de cadena reversible.

Un ejemplo interesante de polimerización radical living del tipo RAFT es la obtención de copolímeros aleatorios con arquitectura tipo estrella, basados en fumarato de diisopropilo (FDIP) y oligoetilenglicolmetacrilato (OEGMA) o N-isopropilacrilamida (NIPAM) [Bravi Costantino, 2020]. Para lograr una arquitectura de este tipo se sintetizó el agente de transferencia de cadena (CTA, por sus siglas en inglés, *chain transfer agent*) tetrafuncional a partir de un derivado del pentaeritritol, cuya estructura se presenta en la siguiente figura:



**Figura 3.24:** Estructura química del agente de transferencia de cadena (CTA) tetrafuncional

Los copolímeros se obtuvieron por calentamiento térmico de la mezcla de comonomeros (FDIP y OEGMA o NIPAM), el CTA y AIBN como iniciador en solución. La estructura de estos copolímeros se representa en forma esquemática en la siguiente figura:



**Figura 3.25:** Inserción de los comonomeros en la estructura del CTA durante la copolimerización RAFT (a); estructura final del copolímero con arquitectura estrella (b)

La estructura de estos copolímeros fue verificada mediante métodos espectroscópicos y cromatográficos. Asimismo, se estudiaron sus propiedades térmicas, su posible citotoxicidad y biocompatibilidad empleando una línea celular de macrófagos murinos RAW 264.7. Se pudo comprobar que ninguno de los materiales exhibe efectos citotóxicos, aunque las células se

desarrollaron y crecieron mejor sobre la superficie de las membranas preparadas a partir de los copolímeros conteniendo NIPAM, lo cual probó la mejor interacción celular con la superficie de estas matrices. De esta manera los copolímeros con arquitectura estrella FDIP/NIPAM se convierten en buenos candidatos para ser utilizados como biomateriales para la regeneración de tejido.

## Referencias

- Bravi Costantino, L. (2020). Ingeniería de Tejido Óseo: Efecto del diseño de un biomaterial basado en copolímeros estadísticos y en bloque sobre la biocompatibilidad de células óseas. (Tesis doctoral). Recuperada de SEDICI.
- Kelen, T. Tüdös, F. Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry: Pure and Applied Chemistry*. A9(1), (1975) 1-27.
- Odian G. (1970). *Principles of Polymerization*. New York. Mc Graw Hill.
- Rzaev, Z. Dincer, Z. Piskin, E. Functional copolymers of N-isopropylacrylamide for Bioengineering applications. *Progress in Polymer Science*, 32 (2007) 534–595.
- Seymour-Carraher Ch.E. (2008). *Polymer chemistry*. 7ma Ed. Florida. CRC Press-Taylor & Francis Group, LLC