

# COMPARACIÓN DE LOS MECANISMOS DE REACCIÓN PARA LA POLIMERIZACIÓN POR TRANSFERENCIA DE ADICIÓN – FRAGMENTACIÓN REVERSIBLE (RAFT).

Jhonatan Pallares Díaz y Eduardo Vivaldo Lima

UNAM, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Conjunto E, Ciudad Universitaria, CP 04510, México D.F.

## RESUMEN

En este trabajo se propone un modelo cinético de polimerización RAFT, que engloba los mecanismos de reacción ya propuestos en la literatura. Las ecuaciones resultantes se resuelven utilizando un código propio en Fortran, así como el simulador Predici. Se realiza un análisis de sensibilidad y se presenta una comparación de los diferentes mecanismos. Se observó que incluso los mecanismos mas simples, describen bien el comportamiento del proceso RAFT.

## INTRODUCCIÓN

Muchos de los materiales que se utilizan en áreas específicas como la nanotecnología y los biomateriales por nombrar algunos ejemplos, se pueden desarrollar gracias a la obtención de materiales con estructura controlada. Aunque actualmente la manera más común de obtener estos materiales es vía polimerización iónica, la polimerización radicalica controlada (CRP por sus siglas en inglés), ha probado tener algunas ventajas. Sin embargo, hoy en día existen todavía algunos problemas por resolver antes de implementarse a escala comercial. Los modelos matemáticos y simuladores pueden contribuir a encontrar soluciones a este tipo de problemas como lo es la reducción del tiempo de polimerización, optimización de la fórmula y condiciones de operación, desarrollo y selección de controladores químicos adecuados, etc.

Los procesos de CRP más versátiles y efectivos que existen hoy en día son la (i) polimerización radicalica libre estable, (ii) polimerización radicalica de transferencia de átomo y (iii) el proceso de transferencia degenerativa donde la polimerización de adición – fragmentación del agente de cadena (RAFT) es el proceso más importante y del cual se enfoca este trabajo.

Los objetivos que se plantean son:

1. Obtener un programa de simulación en lenguaje Fortran en el cual se engloben los mecanismos de reacción propuestos por Zhang y Ray (2001), Monteiro y Fukuda (2003) y Wulkow et al. (2003)
2. Realizar una comparación con un mecanismo más sencillo que no considera la formación de una especie aducto intermedia en las reacciones de adición – fragmentación.

3. Realizar una simulaciones con el programa Predici, para validar y comparar los resultados obtenidos y los publicados en literatura.

## BASES TEÓRICAS

El común denominador en todos los procesos CRP es el equilibrio dinámico que existe entre los radicales libres crecientes y diversos tipos de especies durmientes. La diferencia entre ellos es el mecanismo de intercambio. En todos los casos la especie durmiente  $-P_nX$  es activada reversiblemente con el coeficiente de activación ( $k_a$ ) para formar la especie  $-P_n^\circ$ , los cuales reaccionan con el monómero con la constante de propagación ( $k_p$ ). Los radicales que se propagan se pueden desactivar con la constante de desactivación ( $k_d$ ) o terminar entre ellas con el coeficiente de terminación ( $k_t$ ). Figura 1.

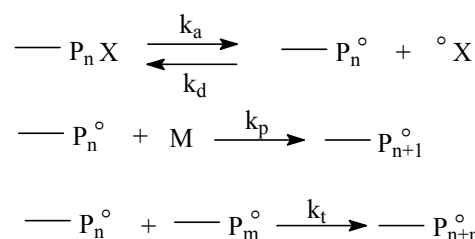
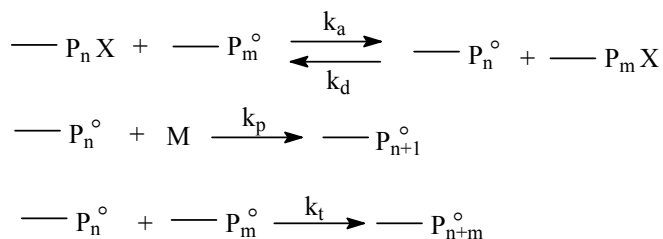
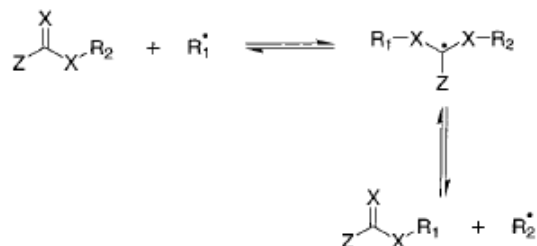


Figura 1. Mecanismo de intercambio de los procesos CRP.

El proceso RAFT se basa en un proceso de intercambio termodinámicamente neutral entre los radicales crecientes (presentes en bajas concentraciones) y las especies durmientes. Figura 2.



**Figura 2.** Mecanismo de intercambio de los procesos CRP de la polimerización de adición – fragmentación del agente de cadena (RAFT)



**Figura 3.** Mecanismo de la reacción reversible de adición – fragmentación del agente de cadena.

La realización de estas reacciones en el proceso de polimerización RAFT provoca la formación de un agente orgánico como se muestra en la figura 3. El agente tiene un

doble enlace  $\pi$  que puede atacarse reversiblemente por un radical libre para formar una especie intermedia. Esta especie tiene una estructura simétrica pero inestable, por lo que inmediatamente libera un radical de cualquier extremo que puede continuar propagándose con un monómero. El mecanismo de esta reacción se muestra en la figura 3. Zhang y Ray (2001).

### Cinética del modelo de polimerización RAFT.

El modelo de polimerización RAFT involucra tanto la cinética convencional de la polimerización que incluye iniciación, propagación, transferencia de cadena (al monómero, solvente y agente de cadena) y la terminación; como la las reacciones RAFT en presencia de una agente de transferencia. Recientemente, Monteiro et al y Fukuda et al examinaron la rapidez del fenómeno de retardación que se observa en el proceso RAFT y encontraron que ocurría una terminación radical intermedia entre el aducto y los radicales propagantes, formando una cadena muerta de tres brazos. El esquema representativo se muestra en la figura 4. Las propiedades de los momentos de las entidades poliméricas de interés están definidas en la Tabla 1.

<p><b>Iniciación</b></p> $I_2 \xrightarrow{k_d} 2I^\circ$ $I^\circ + M \xrightarrow{k_i} P_1^\circ$ <p><b>Iniciación térmica</b></p> $M + M \xrightarrow{k_{dim}} D$ $D + M \xrightarrow{k_{thi}} D^\circ + M^\circ$ <p><b>Propagación</b></p> $P_n^\circ + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^\circ$ <p><b>Transferencia de cadena</b></p> $P_n^\circ + M \xrightarrow{k_{tm}} Q_n + M^\circ$ $P_n^\circ + S \xrightarrow{k_{ts}} Q_n + S^\circ$ $P_n^\circ + AB \xrightarrow{k_{trm}} Q_n + AB^\circ$ <p><b>Proceso de Adición – Fragmentación con agente de cadena.</b></p> $P_n^\circ + AB \xrightleftharpoons[k_{-ap}]{k_{ap}} P_nAB^\circ \xrightleftharpoons[k_{-fp}]{k_{fp}} P_nA + B^\circ$ <p><b>Proceso de Adición – Fragmentación con la especie durmiente.</b></p> $P_n^\circ + PmA \xrightleftharpoons[k_{-a}]{k_a} P_nA^\circ Pm \xrightleftharpoons[k_{-f}]{k_f} P_m^\circ + PnA$ <p><b>Terminación radical intermedia</b></p> $P_nA^\circ Pm + P_q^\circ \xrightleftharpoons[k_{-tr}]{k_{tr}} P_nAPm \xrightleftharpoons[k_{-tr}]{k_{tr}} P_q$	<p><b>Terminación</b></p> $Pn^\circ + Pm^\circ \xrightarrow{k_{td}} Qn + Qm$ $Pn^\circ + Pm^\circ \xrightarrow{k_{te}} Qn + m$ $Pn^\circ + D^\circ \xrightarrow{k_{tdi}} Qn$ $Pn^\circ + M^\circ \xrightarrow{k_{tm}} Qn$ $Pn^\circ + S^\circ \xrightarrow{k_{ts}} Qn$ $Pn^\circ + AB^\circ \xrightarrow{k_{tAB}} Qn$ $Pn^\circ + B^\circ \xrightarrow{k_{tB}} Qn$ <p><b>Reiniciación.</b></p> $D^\circ + M \xrightarrow{k_{id}} P_1^\circ$ $M^\circ + M \xrightarrow{k_{im}} P_1^\circ$ $S^\circ + M \xrightarrow{k_{is}} P_1^\circ$ $AB^\circ + M \xrightarrow{k_{iab}} P_1^\circ$ $B^\circ + M \xrightarrow{k_{ib}} P_1^\circ$
--	---

**Figura 4.** Ecuaciones cinéticas del Proceso RAFT.

**Tabla 1.** Definición de los momentos en el Proceso RAFT.

Cadena del polímero creciente.	$Y_s = \sum_{n=1}^{\infty} n^s [Pn^{\circ}]$
Aducto de un brazo.	$E_s = \sum_{n=1}^{\infty} n^s [Pn^{\circ}AB]$
Aducto de dos brazos.	$F_{rs} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m^r n^s [Pm^{\circ}APn]$
Cadena durmiente.	$Z_s = \sum_{n=1}^{\infty} n^s [PnA]$
Cadenas muertas.	$W_s = \sum_{n=1}^{\infty} n^s [Qn]$
Cadenas de tres brazos	$G_{rst} = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\tilde{n}=1}^{\infty} m^r n^s \tilde{n}^t \left[ Pm^{\circ}APn \right]$

## RESULTADOS

La primera parte de los resultados demuestran la implementación del modelo en Fortran, corroborando los resultados con simulaciones en Predici y comparándolos con los resultados mostrados por Wang y Zhu (2003).

Los resultados obtenidos se obtienen utilizando los datos reportados en la tabla 2. Wang y Zhu (2003)

**Tabla 2.** Parámetros reportados

Monómero	$[M]_0 = 5 \text{ mol/L}$
Iniciador	$[I]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
Agente RAFT	$[CTA]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
Descomposición del iniciador	$k_d = 1 \cdot 10^{-5} / \text{s}$
Eficiencia del iniciador	$f = 0.5$
Propagación	$k_p = 1 \cdot 10^3 \text{ L/mol s}$
Terminación	$k_{td} = k_{tc} = k_{tir} = 1 \cdot 10^7 \text{ L/mol s}$
Adición	$k_a = 1 \cdot 10^6 \text{ L/mol s}$
Fragmentación	$k_f = 1 \cdot 10^4 / \text{s}$

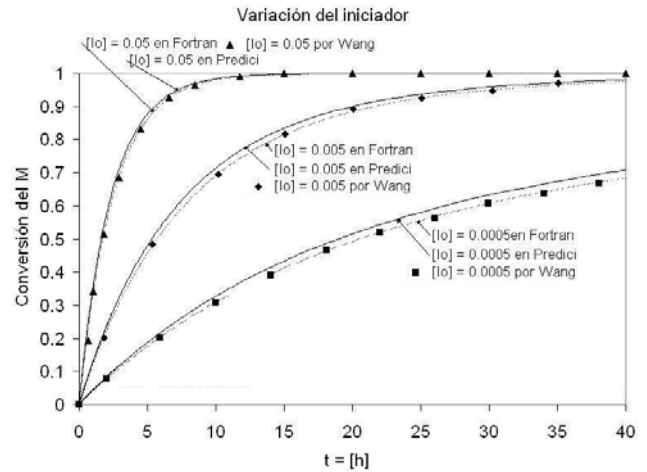
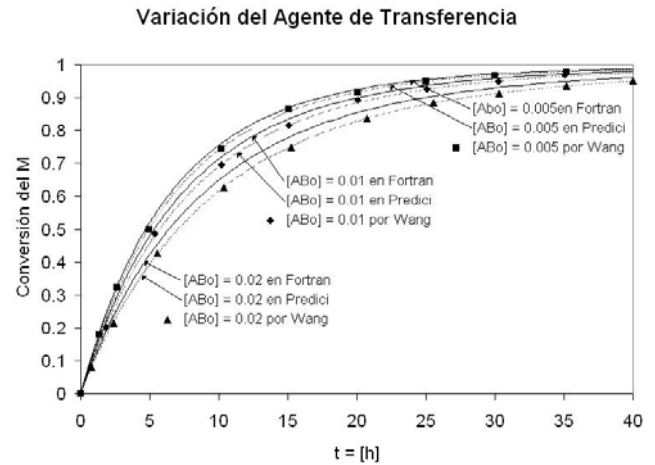
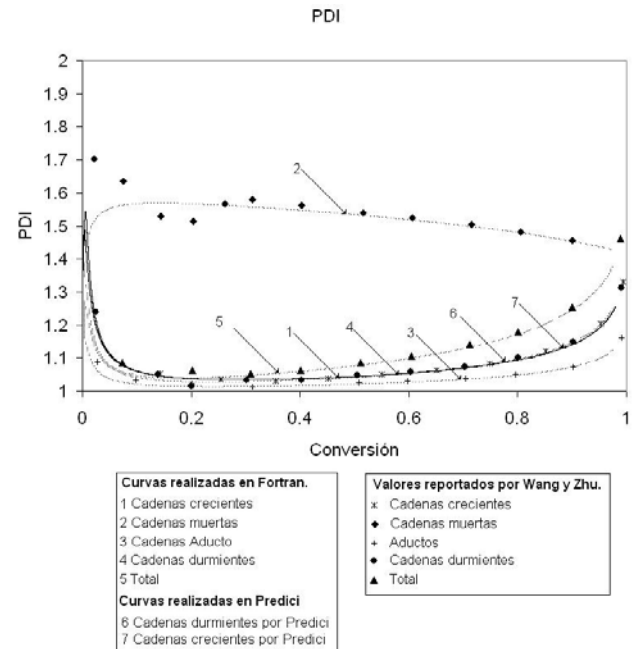
\*Demás valores iniciales y coeficientes de reacción son cero

La figura 5 muestra la variación de la conversión del monómero a tres diferentes concentraciones iniciales del iniciador, y la figura 6 muestra la variación de la conversión del monómero a tres diferentes concentraciones iniciales del agente de transferencia de cadena.

La figura 7 muestra los índices de polidispersidad de distintas especies reportadas por Wang y Zhu, obtenidos con Fortran y Predici

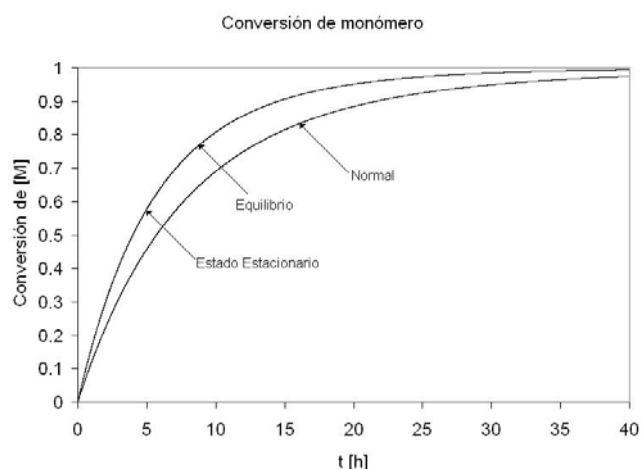
En las figuras 5, 6 y 7 podemos validar el modelo propuesto, ya que como se puede observar, las curvas reproducidas por Fortran (líneas discontinuas) reproducen fielmente los datos reportados por Wang y Zhu (2003), además de que las curvas reproducidas por Predici (líneas continuas)

tiene una reproducción bastante aceptables como para validar los resultados.

**Figura 5.** Variación del monómero a diferentes concentraciones de  $[I]_0$ .**Figura 6.** Variación del monómero a diferentes concentraciones de  $[AB]_0$ .**Figura 7.** Índices de Polidispersidades de distintas especies reportadas por Wang y Zhu y obtenidos por Fortran y Predici.

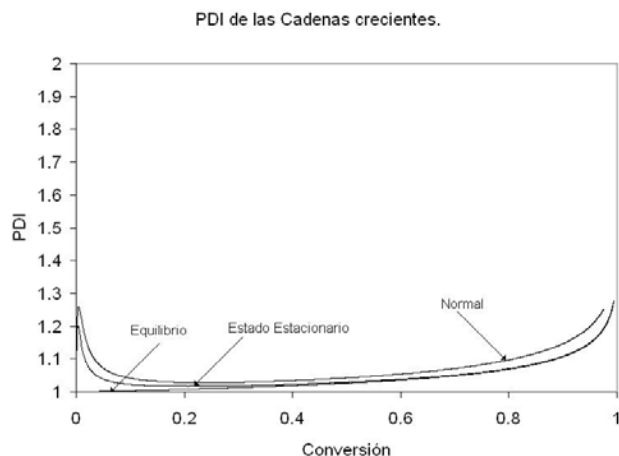
La segunda parte de los resultados comparan dos mecanismos que se toman como aceptables para el modelado de la cinética de los procesos RAFT.

Estos están representados en la figura 2 y la figura 3. La diferencia entre estos esquemas radica en la existencia de una especie aducto intermedia que se sabe de antemano es poco estable y se mantiene a bajas concentraciones a lo largo de la polimerización en comparación con las otras especies existentes. Para llevar a cabo esta comparación se realizaron dos propuestas del posible esquema de reacción. a) un equilibrio en la primera parte de la ecuación de la figura 3 y b) estado estacionario de la especie aducto. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 8.



**Figura 8.** Conversión del monómero con los tres mecanismos.

En la figura 9 se muestran las curvas del índice de polidispersidad para la especie creciente utilizando los tres mecanismos.



**Figura 9.** Índice de polidispersidad de la cadena creciente con los tres mecanismos.

Como se aprecia en la figura 9, el orden de magnitud de las curvas es comparable y muy cercana a la que se obtiene considerando la existencia de la especie aducto.

## CONCLUSIONES

Los resultados avalan el correcto funcionamiento del modelo matemático así como su implementación en lenguaje Fortran y Predici. Por lo tanto se cumplieron los objetivos fijados para este trabajo, que eran diseñar e implementar un modelo que reuniera características especiales de otros modelos publicados en la literatura y reproducirlos exitosamente. Además de que se utilizó un paquete de simulación comercial como lo es Predici, para al mismo tiempo validar los resultados obtenidos.

El segundo objetivo era corroborar que tan significativa es la consideración de la existencia de la especie intermedia en la reacción reversible de adición – fragmentación, y como se suponía, a pesar de existir una pequeña diferencia en las figuras, para efectos de análisis cualitativos la suposición de obviar esta especie es aceptable.

A pesar de que estos resultados no se realizaron utilizando valores estrictamente obtenidos de estudios cinéticos, los resultados sugieren que la utilización de valores aproximados (del orden de magnitud) a los que comúnmente se observan en este tipo de polimerización, otorgan resultados aceptables.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el financiamiento a este trabajo, a través del Proyecto CIAM-CONACYT U40259-Y, así como la beca de maestría a JPD, otorgada por CONACYT.

## REFERENCIAS

- Min Zhang and W. Harmon Ray. *Modeling of "Living" Free-Radical Polymerization with RAFT Chemistry*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 4336-4352
- Aileen R. Wang, Shiping Zhu. *Modeling the Reversible Addition-Fragmentation Transfer Polymerization Process*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 41, 1553-1566 (2003)
- Monteiro, M. J.; de Brouwer, H. *Intermediate Radical Termination as the Mechanism for Retardation in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization* *Macromolecules* 2001, 34, 349.
- Goto, A.; Sato, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Mechanism and Kinetics of RAFT-Based Living Radical Polymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate*. *Macromolecules* 2001, 34, 402.
- Christopher Barner-Kowollik, John F. Quinn, David R. Morsley, Thomas P. Davis. *Modeling the Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Process in Cumyl Dithiobenzoate-Mediated Styrene Homopolymerizations: Assessing Rate Coefficients for the Addition-Fragmentation Equilibrium*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 39, 1353-1365 (2001)
- Michael Wulkow, Markus Busch, Thomas P. Davis, Christopher Barner-Kowollik. *Implementing the Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Process in PREDICI*. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 42, 1441-1448 (2004).