

B.10) POLIMERIZACIONES POR PASOS. POLÍMEROS RAMIFICADOS, con y sin FORMACIÓN de RED INFINITA: MODELOS MATEMÁTICOS

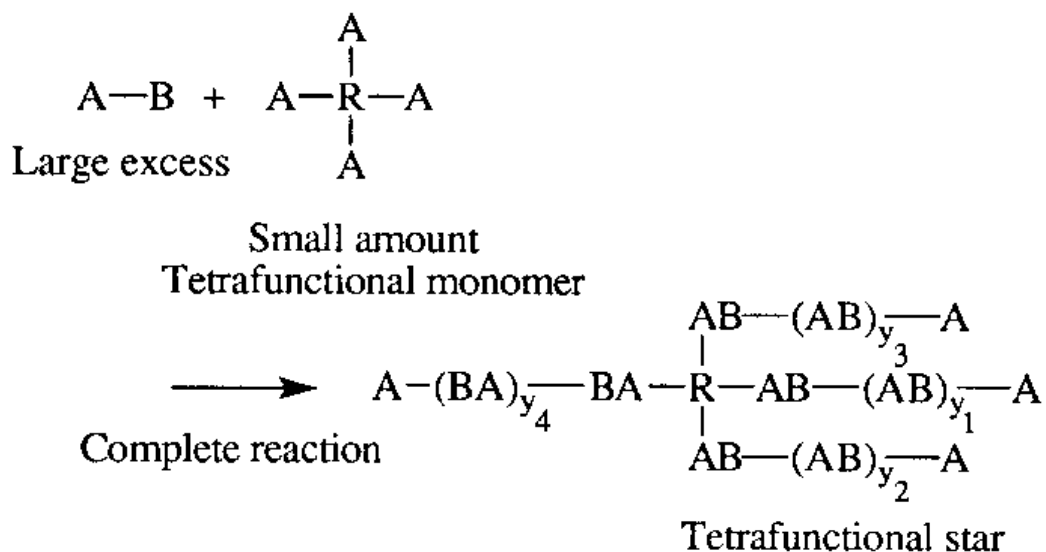
Estudiaremos los siguientes 3 sistemas cinéticos ideales:

a) obtención de polímeros estrella sin formación de red infinita, por reacción de $AB +$ pequeñas cantidades de A_f (monómero de funcionalidad $f = 3, 4, \dots$);

b) obtención de redes infinitas por reacción de $AA + BB + A_f$ (Teoría de la gelación); y

c) obtención de dendrímeros sin formación de red infinita, por reacción de AB_f .

a) Obtención de Polímeros Estrella, sin formación de red infinita



Ej.: Ác. ϵ -aminocaproico (A-B) + Ác. tetrabásico (RA_4).

Se producen moléculas lineales del tipo $A-(BA)_{x-1}-B$ y moléculas ramificadas cuyos extremos reactivos son siempre A. Cuando $p_B \rightarrow 1$, todas las cadenas lineales se encuentran injertadas en moléculas del tipo estrella.

Usaremos la siguiente nomenclatura para representar a moléculas estrella con f cadenas unidas a un centro R:



El número final de moléculas estrella será aproximadamente igual al número inicial de moléculas polifuncionales.

Cada rama exhibe una DMM del tipo Schulz-Flory, de dispersidad = 2. Por ello, la dispersidad de las moléculas estrella será < 2 , ya que se cuadruplica la masa molar con respecto a la masa molar de las cadenas individuales, y se compensan entre sí las ramas más largas con las más cortas.

Como $N_A^0 \cong N_B^0$, entonces la probabilidad que un grupo A haya reaccionado es: $p_A \cong p_B = p$. Por lo tanto,

- Prob. que una rama contenga exactamente y unidades = $p^y (1 - p)$.
- Prob. que las f ramas contengan exactamente y_1, y_2, \dots, y_f unidades cada una =

$$P_{y_1, y_2, \dots, y_f, f} = p^{y_1} p^{y_2} \dots p^{y_f} (1 - p)^f$$

Resulta una expresión similar al caso lineal, pero reemplazando el factor $(1 - p)$ por $(1 - p)^f$, ya que la molécula ahora contiene f ramas.

Si consideramos a la unidad central (R) de la molécula estrella como una unidad repetitiva más, entonces su long. de cadena vale:

$$x = y_1 + y_2 + \dots + y_f + 1 \quad (1)$$

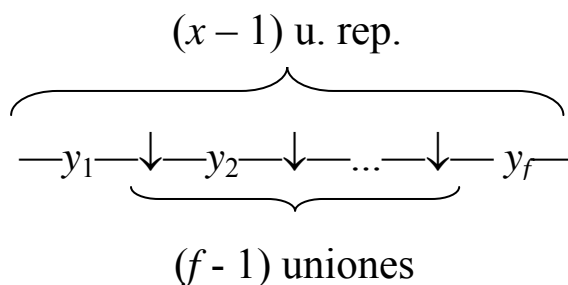
Deseamos hallar:

$X_{x,f}$: fracción molar de moléculas con long. de cadena total x ($= P_{x,f}$)

En $X_{x,f}$ sólo interesa la longitud total x independientemente de las longitudes individuales de cada una de las cadenas. Por ello:

$$P_{y_1, y_2, \dots, y_f, f} = p^{x-1} (1 - p)^f \ll P_{x,f} \quad (= X_{x,f} \text{ por sistema ergódico})$$

Para hallar $X_{x,f}$ independientemente de la forma en que están distribuidas las unidades repetitivas en cada una de las ramas individuales, debemos multiplicar a $P_{y_1, y_2, \dots, y_f, f}$ por el número total de combinaciones posibles de y_1, y_2, \dots, y_f que verifiquen a la ec. (1). Para calcular este número, alineamos a las f cadenas una detrás de otra. Resulta una cadena de $(x - 1)$ unidades repetitivas unidas entre sí por $(f - 1)$ puntos de unión (\downarrow):



El problema se reduce a calcular el número total de formas en que se pueden distribuir $(f - 1)$ uniones entre las $(x - 1)$ unidades sin importar el orden ni de las uniones ni de las unidades repetitivas. Este número de combinaciones de las $(x - 1 + f - 1) = (x + f - 2)$ “cosas” se obtiene dividiendo el número de permutaciones de $(x + f - 2)$ por el producto de las permutaciones de $(f - 1)$ y de $(x - 1)$; es decir:

$$\left[\frac{(x + f - 2)!}{(f - 1)! (x - 1)!} \right]$$

En definitiva:

$$X_{x,f} = \left[\frac{(x + f - 2)!}{(f - 1)! (x - 1)!} \right] p^{x-1} (1 - p)^f$$

Similarmente, Stockmayer (1944) dedujo la siguiente expresión para la fracción en peso de x -meros:

$$w_{x,f} = \left[\frac{x(x + f - 2)!}{(f - 1)! (x - 1)!} \right] \left[\frac{(1 - p)^{f+1}}{f p + 1 - p} \right] p^{x-1}$$

Haciendo: $\bar{r}_n = \sum_{\forall x} X_{x,f} x$ y $\bar{r}_w = \sum_{\forall x} w_{x,f} x$; y luego de varias aproximaciones simplificadoras, se llega a que:

$$\frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} \cong \left(1 + \frac{1}{f} \right)$$

f	2	4	5	10
\bar{r}_w / \bar{r}_n	1,5	1,25	1,20	1,10

Con $f = 2$, se obtienen moléculas lineales de dispersidad 1,5. Esto era de esperarse, ya que equivale al caso de las DMMs instantáneas que se obtienen en polimerizaciones radicalarias con terminación por recombinación.

b) Polimerización por pasos de AA + BB + pequeñas cantidades de A_f (monómero de funcionalidad f = 3, 4, ...). Teoría de Gelación

Ejs de gelaciones por pasos:

- obtención de poliésteres, poliamidas, etc. con reactivos de $f > 3$.
- curado de resinas del formaldehído como FF, UF y MF (casos más complejos por las distribuciones de funcionalidades y masas molares).

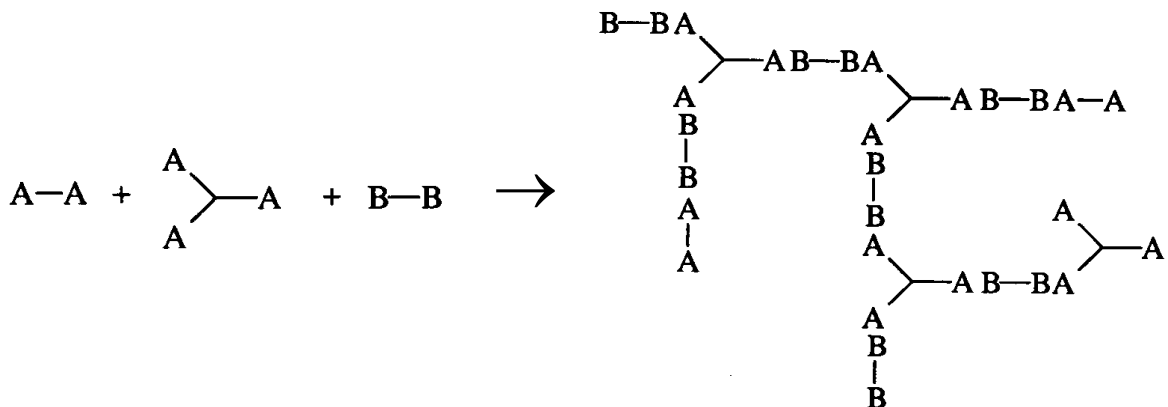
Ej. de gelación radicalaria:

- copolimerización de monómeros vinílicos y diénicos como estireno + divinilbenceno ($f = 4$).

Objetivos:

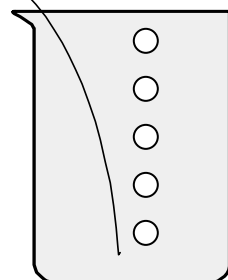
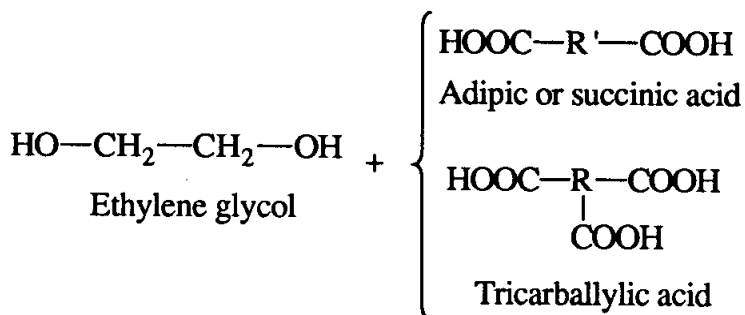
- determinar las condiciones críticas para la formación de redes infinitas en sistemas ideales; y
- modelar la evolución de las masas molares medias con el grado de avance.

Estudiemus el sistema:



Ejemplo: EG + Ác. trifuncional + Ác. difuncional; con:

$[-\text{COOH}]_{\text{total}} = [-\text{OH}]_{\text{total}}$ y bajo burbujeo de N₂



Al cabo de aprox. 2 hrs de reacción, las burbujas se “congelan”, indicando el comienzo de la gelación.

Hipótesis del modelo:

- 1) todos los grupos funcionales exhiben la misma reactividad, independientemente de sus posiciones en la molécula; y
- 2) se desprecia la condensación intramolecular conducente a moléculas cíclicas.

La hip. 1) es bastante razonable (si bien en el glicerol, la reactividad de hidroxilo primario es mayor que la del hidroxilo secundario).

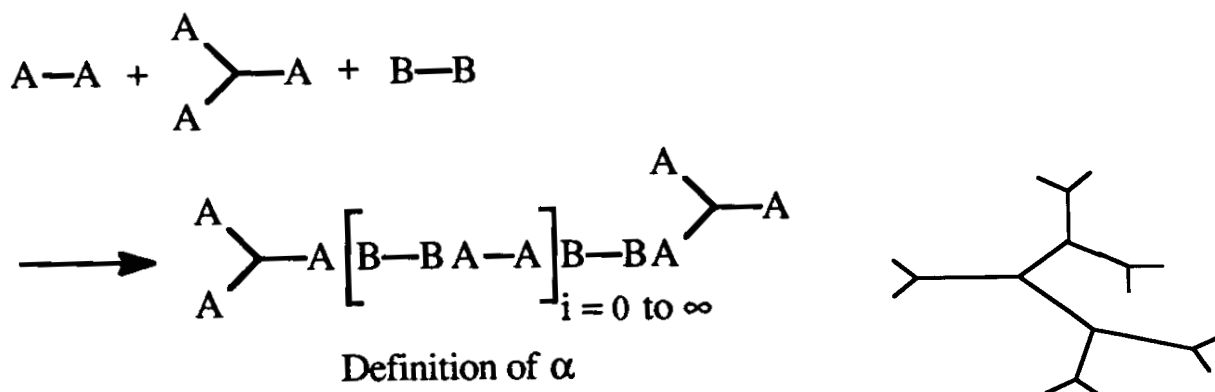
En cambio, la hip. 2) de ausencia de ciclización intramolecular genera errores, como veremos más adelante.

Condiciones iniciales (o recetas):

- $\rho = \frac{\text{N}^\circ \text{ grupos A en } A_f \text{ (reaccionados o no)}}{\text{Total de grupos A (reaccionados o no)}}$
- $r = \frac{\text{N}^\circ \text{ grupos iniciales de A}}{\text{N}^\circ \text{ grupos iniciales de B}} \leq 1$ (B equimolar o en exceso)

Parámetro α y sus valores críticos

α : probabilidad que un grupo A de A_3 haya reaccionado y encuentre otro punto de ramificación al final de una cadena lineal de i unidades repetitivas bifuncionales (con $i = 0, 1, 2, \dots, \infty$).



Con moléculas trifuncionales, cada cadena que sale de ella puede subdividirse en 2, y estas a su vez subdividirse en 4, en 8, etc.

Flory razonó que según la funcionalidad de A_f , existirá un determinado valor crítico de α , con el cual se alcanzan las condiciones necesarias para la formación incipiente de una red infinita.

En general, la gelación será posible cuando el número de cadenas que continúan a n cadenas tomadas al azar sea $\geq n$.

En el caso de puntos de ramificación *trifuncionales*, n cadenas iniciales conducirán en promedio a $2n\alpha$ nuevas cadenas, y estas a su vez $4n\alpha$ nuevas

cadena, etc. Cuando $\alpha > 0,5$; la probabilidad de que exista un punto de ramificación al final de la cadena lineal iniciada en un punto trifuncional tomado al azar es mayor que la probabilidad de que no exista. Y ocurrirá lo opuesto cuando $\alpha < 0,5$. En cambio, con $\alpha = \alpha_{\text{crítico}} = 1/2$, n cadenas iniciales conducirán a otras n nuevas cadenas, y así siguiendo.

En definitiva, con $f = 3$, $\alpha = \alpha_{\text{crítico}} = 0,5$ representa la condición crítica para la formación incipiente de una red infinita. Nótese que el hecho de que se haya formado una red infinita (*gel*), no implica que dicha red no coexista con moléculas finitas (*sol*).

Más generalmente, en sistemas con ramificaciones f -funcionales, la gelación incipiente ocurrirá cuando $\alpha \times (f - 1) \geq 1$, por lo que:

$$\alpha_c = \frac{1}{(f - 1)}$$

f	3	4	5
α_c	0,5	0,33	0,25

Evolución de α con el grado de avance

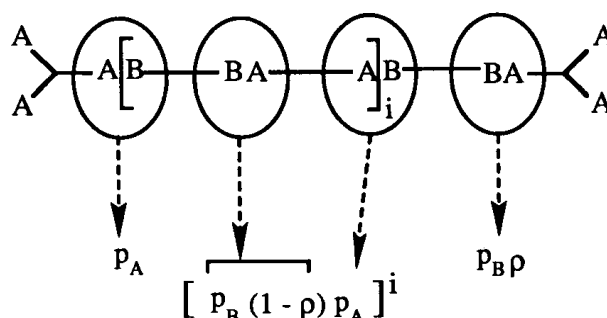
$p_A \equiv$ probabilidad que un grupo A cualquiera haya reaccionado.

$p_B \equiv$ probabilidad que un grupo B haya reaccionado.

$p_B \times \rho =$ probabilidad que un grupo B haya reaccionado con un A de A_3 .

$p_B \times (1 - \rho) =$ probabilidad que un grupo B haya reaccionado con un A de A_2 .

Examinemos las probabilidades de cada una de las uniones entre puntos de ramificación:



Luego, la probabilidad de que una cadena contenga exactamente i unidades repetitivas entre puntos de entrecruzamientos está dada por:

$$p_A [p_B (1 - \rho) p_A]^i p_B \rho$$

Pero α no depende de i , ya que cualquier valor de i es bueno. Entonces:

$$\alpha = \sum_{i=1}^{\infty} [p_A p_B (1 - \rho)]^i p_A p_B \rho$$

También: $p_A p_B \rho < 1 = \text{constante a un dado grado de avance.}$

Recordemos que con $x < 1$: $\sum_{i=0}^{\infty} x^i = \sum_{i=1}^{\infty} x^{i-1} = \frac{1}{1-x}$.

Entonces:

$$\alpha = \frac{p_A p_B \rho}{[1 - p_A p_B (1 - \rho)]}$$

En el caso de B en exceso, $r = \frac{\text{N}^\circ \text{ grupos iniciales de A}}{\text{N}^\circ \text{ grupos iniciales de B}} < 1$ y $p_B < p_A$.

Como el caso lineal, se demuestra que: $p_B = r p_A$

Reemplazando, se obtiene:

$$\alpha = \frac{r p_A^2 \rho}{[1 - r p_A^2 (1 - \rho)]} = \frac{p_B^2 \rho}{[r - p_B^2 (1 - \rho)]} \quad (1)$$

En las expresiones anteriores, r y ρ son datos de la receta.

Las ecs (1) permiten calcular la evolución de α con cualquiera de los 2 grados de avance (p_A o p_B), que se pueden medir analíticamente.

Inversamente, conocida α_c , será posible predecir el grado de avance al cual ocurrirá la gelación.

Caso particular 1): Iguales cantidades de grupos A y B

En este caso: ($r = 1$) y ($p_A = p_B = p$); y por lo tanto:

$$\alpha = \frac{p^2 \rho}{[1 - p^2 (1 - \rho)]} \quad (1)$$

Caso particular 2): Hiperramificación (o "hyperbranching") por ausencia de A_2 (reaccionan $A_3 + B_2$ únicamente)

En este caso: ($\rho = 1$); y entonces:

$$\alpha = r p_A^2 = \frac{p_B^2}{r} \quad (2)$$

Caso particular 2a): Reacción de hiperramificación con iguales cantidades de grupos A y B

En este caso: ($r = \rho = 1$) y ($p_A = p_B = p$); y las ecs. (2) resultan:

$$\alpha = p^2 \quad (3)$$

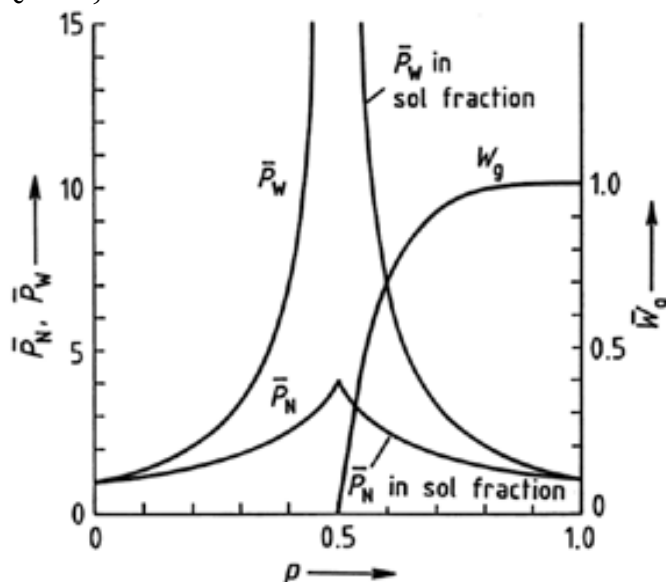
Caso particular 2b) Hiperbranching por reacción de A_3 consigo mismo y con ($r = \rho = 1$). En este caso: $p = \alpha$; y $\alpha_c = 0,5$.

Predicciones teóricas para las variaciones con p de:

- \bar{r}_n y \bar{r}_w del sol, y
- fracción másica del gel (w_g).

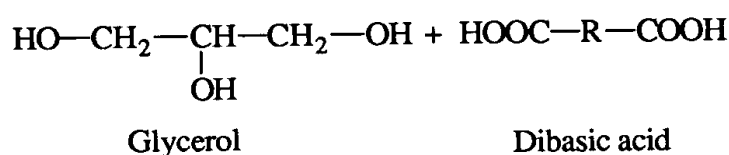
En el punto de gel se genera la primera molécula infinita, por lo que $\bar{r}_w \cong \infty$; mientras que $\bar{r}_n < 4!!!!$.

Con $p > 0,5$, \bar{r}_n y \bar{r}_w del sol caen por la $>$ prob. de reacción de las moléculas más grandes.



Verificaciones experimentales

1) Kniele *et al.* (1939-1941) investigaron la reacción de glicerol + ác. dibásico con $\rho = r = 1$:



En este caso de “hyperbranching” equimolar con monómero trifuncional, $\alpha_c = 0,5$ y el punto de gel debiera aparecer a $p = \sqrt{\alpha_c} = \sqrt{0,5} = 0,707$.

Sin embargo, la gelificación incipiente recién se observó a $p = 0,765$; es decir más tarde que la predicción teórica.

2) Flory (1953): EG + ác. bifunc. (adípico o succínico) + ác. trifuncional (tricarbalílico):

TABLE XXXI.—GEL POINTS FOR POLYMERS CONTAINING TRICARBALLYLIC ACID^{1,2}

Additional ingredients, diethylene glycol and	$r = \frac{\text{COOH}}{\text{OH}}$	ρ^a	p at gel point		$\alpha_{\text{obs.}}$ at gel point
			Obs.	Calcd. ^b	
Adipic acid	1.000	0.293	0.911	0.879	0.59
Succinic acid	1.000	.194	.939	.916	.59
Succinic acid	1.002	.404	.894	.843	.62
Adipic acid	0.800	.375	.9907	.955	.58

^a $\rho = 3 \times [\text{tricarballylic acid}] / [\text{total carboxyl groups}]$.

p_A observada: medida por titulación de grupos ácido remanentes.

p_A calculada: con ec. (1) y $\alpha = \frac{1}{2}$.

Como en Kniele *et al.*, los puntos de gel resultaron a mayores conversiones que las teóricas, y con $\alpha_{\text{obs.}} > 0,5$. En ambas comprobaciones experimentales, las discrepancias teóricas se atribuyen fundamentalmente a haber despreciado la condensación intramolecular.

Exp. 3 de Flory: Mediciones de p_A , \bar{r}_n , α , y la viscosidad η

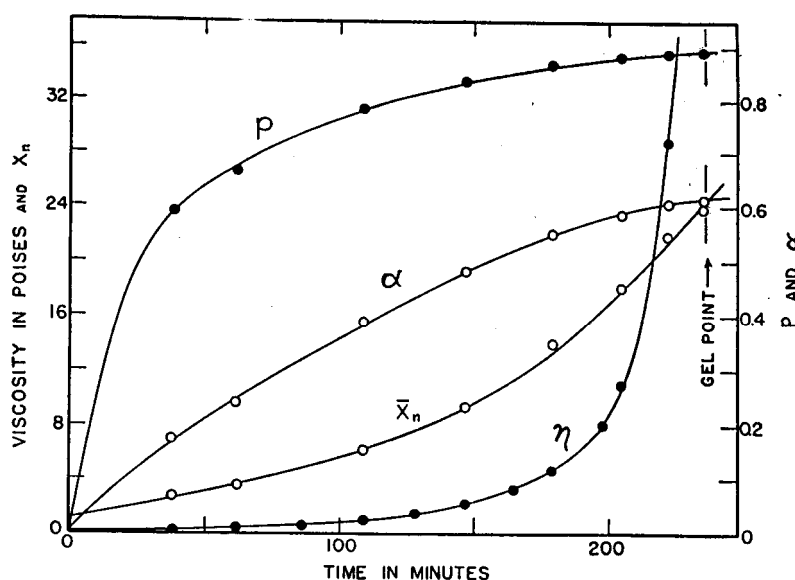


FIG. 62.—The course of a typical three-dimensional polyesterification.¹ The results shown are those for the third experiment reported in Table XXXI.

Notar que en el punto de gel, \bar{r}_n es muy bajo ($\cong 24$), mientras que $\bar{r}_w \rightarrow \infty$.

También notar el crecimiento explosivo de η ($\propto \bar{r}_w^{3,4}$) cerca del punto de gel.

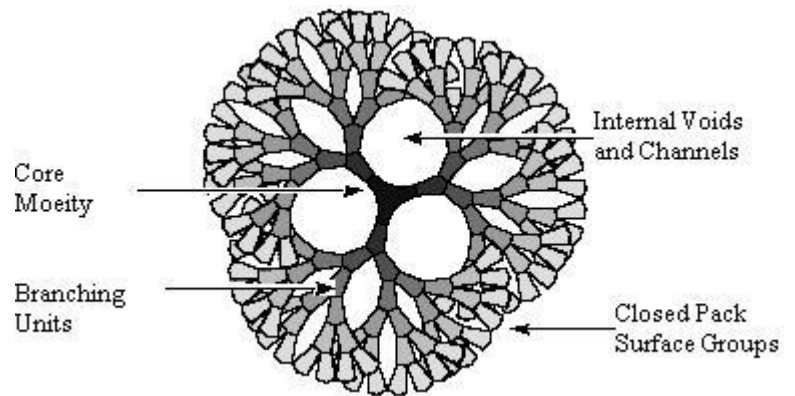
Flory desarrolló la siguiente expresión para la variación de \bar{r}_n con p_A :

$$\bar{r}_n = \frac{N^\circ \text{ unidades}}{N^\circ \text{ moléculas}} = \frac{f\left(1 - \rho + \frac{1}{r}\right) + 2\rho}{f\left(1 - \rho + \frac{1}{r} - 2p_A\right) + 2\rho}$$

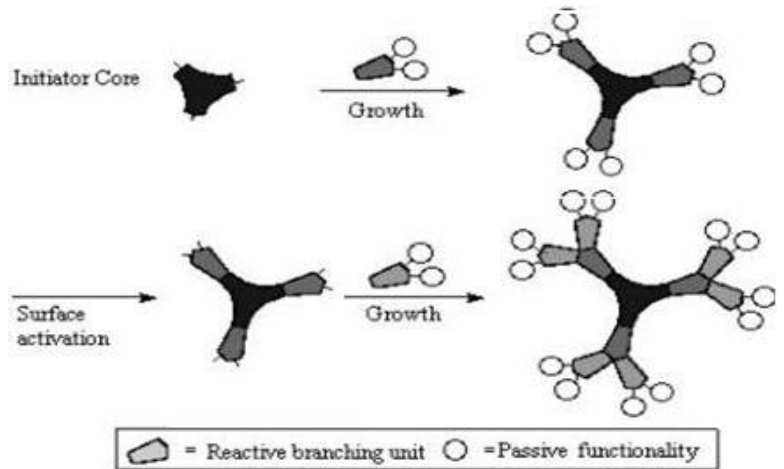
c) Obtención de Polímeros Hiperramificados, sin formación de red infinita

c.1) Dendrímeros

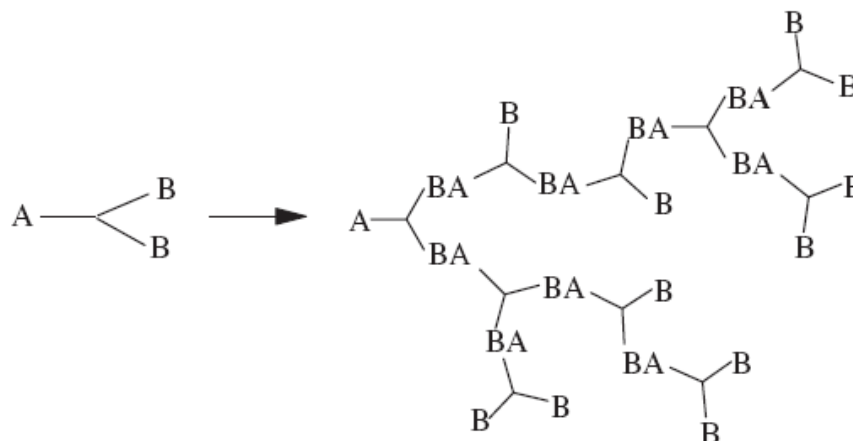
Los dendrímeros funcionalizados son actualmente de gran interés práctico por sus usos potenciales en liberación controlada de drogas, como retentores de moléculas de alto valor agregado, etc.



Más comúnmente, los dendrímeros se sintetizan capa por capa en varias “generaciones” acebolladas de compleja química:

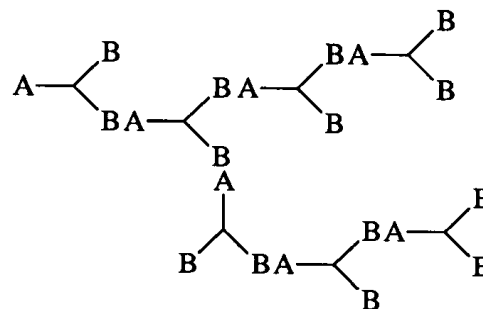


c2) “Hiperbranching” por homopolimerización de A-R-B_{f-1}



Consideremos el siguiente heptámero ($r = 7$).

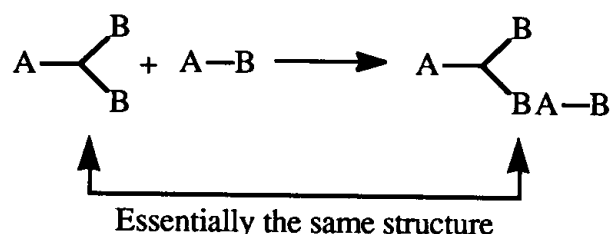
Cada molécula contiene un sólo grupo A sin reaccionar y 8 grupos B sin reaccionar.



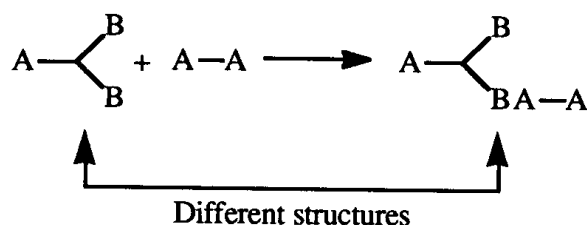
Y en general, se concluye que un r -mero de $A-R-B_{f-1}$ siempre contendrá un grupo A sin reaccionar y $[(f - 2) \times r + 1]$ grupos B sin reaccionar.

En este caso, también se produce un polímero hiperramificado, con una nueva rama por cada paso de la reacción; pero sin poder formar redes infinitas.

Curiosamente, la situación no se modifica por agregado de monómeros bifuncionales AB:



En cambio, sí pueden generarse redes infinitas si en cambio se agregan moléculas AA:



Para demostrar que la polimerización de AB_{f-1} no puede generar redes infinitas, apliquémosle el concepto de probabilidad α . En este caso, y por definición:

$$\alpha = p_B.$$

Por otro lado, como hay $(f - 1)$ más grupos B que grupos A, entonces :

$$p_A = p_B (f - 1)$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{p_A}{f - 1}$$

Como $\alpha_c = \frac{1}{f-1}$ y $p_A < 1$ ($p_A = 1$ es inalcanzable)

$\therefore \alpha < \alpha_c$ y es imposible la generación de redes infinitas.

Para la polimerización de AB_{f-1} , Flory dedujo las siguientes expresiones para las long. medias de cadena:

$$\left. \begin{aligned} \bar{r}_n &= \frac{1}{1 - \alpha(f-1)} \\ \bar{r}_w &= \frac{1 - \alpha^2(f-1)}{[1 - \alpha(f-1)]^2} \end{aligned} \right\} \frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} = \frac{1 - \alpha^2(f-1)}{1 - \alpha(f-1)}$$

Con $f=3$: $\alpha = \frac{p_A}{2}$ y $\alpha = \alpha_c = 0,5$

Reemplazando $f=3$ y $\alpha = \frac{p_A}{2}$, se obtiene:

$$\left. \begin{aligned} \bar{r}_n &= \frac{1}{1 - p_A} \\ \bar{r}_w &= \frac{1 - p_A^2/2}{[1 - p_A]^2} \end{aligned} \right\} \frac{\bar{r}_w}{\bar{r}_n} = \frac{1 - p_A^2/2}{1 - p_A}$$

p_A	\bar{r}_n	\bar{r}_w	\bar{r}_w/\bar{r}_n
0,5	2	3,5	1,75
0,6	2,5	5,125	2,05
0,7	3,333	8,388	2,516
0,8	5	17	3,4
0,9	10	59,5	5,95
0,95	20	219,5	10,975
0,99	100	5099,5	50,995
0,999	1000	500999	500,99

Cuando $p_A \rightarrow 1$: $\alpha \rightarrow 0,5$; $\bar{r}_w \rightarrow \infty$; $\bar{r}_w/\bar{r}_n \rightarrow \infty$.

Como en el caso de los polímeros estrellas de $AB + A_3$, la masa molar tiende a infinito cuando $p_A \rightarrow 1$. Pero mientras en los polímeros estrella la dispersidad tiende a 1, en este caso tiende a infinito.