

## B.12) POLIMERIZACIONES ANIÓNICAS

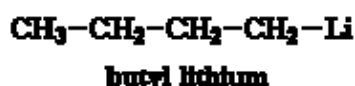
Las polimerizaciones aniónicas permiten polimerizar a monómeros vinílicos con grupos fuertemente electronegativos; y constituyen un caso particular de las polimerizaciones por crecimiento de cadena. La especie activa es un carbanion; y como toda polimerización por adición de monómero, exhibe un mecanismo de 3 etapas: iniciación, propagación, y terminación. Pero en las denominadas polimerizaciones “vivientes” es posible eliminar la etapa de terminación.

La principal ventaja de las polimerizaciones aniónicas vivientes es que permiten un gran control de la estructura y la composición molecular.

Industrialmente, las polimerizaciones aniónicas se emplean para producir gomas sintéticas de monómeros diénicos, cauchos SBR en solución y elastómeros termoplásticos tipo SBS. Como deben siempre ser llevadas a cabo en solución de solventes orgánicos, las polimerizaciones aniónicas se las conoce en la jerga industrial como “polimerizaciones en solución”.

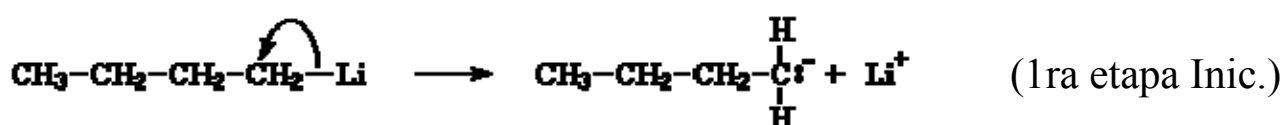
### ***Mecanismo de la polimerización “viviente”***

La polimerización comienza con un *iniciador* aniónico soluble en solventes orgánicos. Entre la gran variedad de iniciadores aniónicos, el más usado es el butil litio.

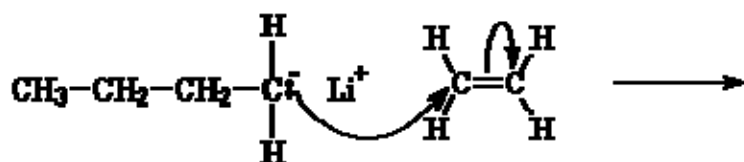


### **Iniciación**

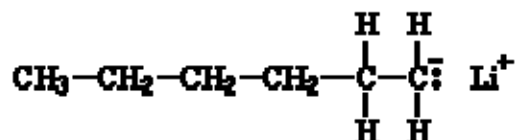
Una ínfima porción del (*n*- o *sec*-) butil litio se encuentra escindida, formando un catión litio y un anión butilo (un *carbanión*).



El anión butilo dona un par de electrones a uno de los átomos de carbono del doble enlace del monómero. Este átomo de carbono ya posee 8 electrones en su capa externa que comparte con los átomos a los cuales está unido. Por ello, un par de estos electrones del doble enlace carbono-carbono, abandonará el átomo de carbono y se establecerá sobre el otro átomo de carbono del doble enlace.

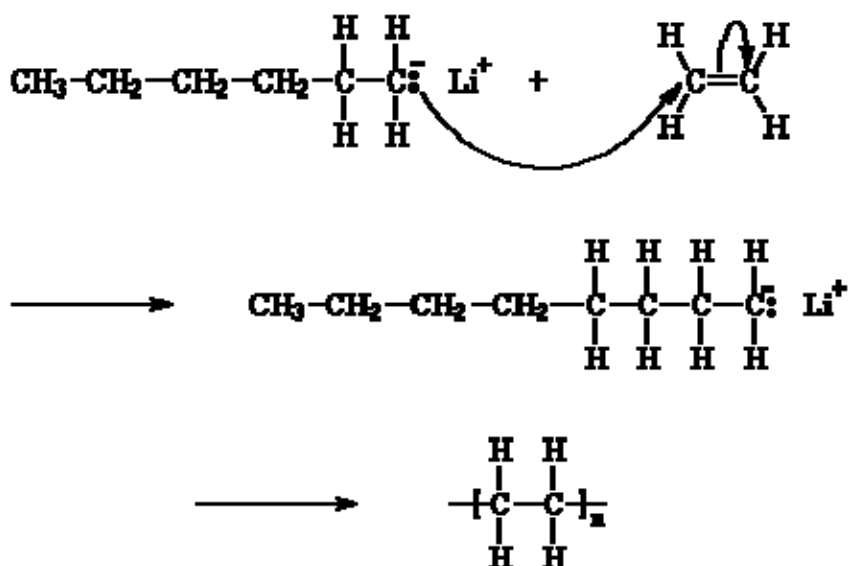


(2da etapa Inic.)



## Propagación

El carbanión reacciona ahora con otra molécula de monómero exactamente de la misma manera en que el iniciador reaccionó con la primera molécula monomérica; generando otro carbanión. Este proceso se sucede en el tiempo y cada vez que se agrega otro monómero a la cadena en crecimiento, se genera un nuevo anión, permitiendo la incorporación de otro monómero.



Este tipo de sistemas se denominan polimerizaciones aniónicas vivientes. Se sabe que algunas cadenas de poliestireno se han mantenido activas durante años. Para detenerlas, se debe agregar algún compuesto que reaccione con los carbaniones, como por ejemplo un alcohol, un ácido o agua.

Las polim. aniónicas vivientes permiten sintetizar polímeros de baja dispersidad y estructuras moleculares controladas como copolímeros en bloque, polímeros estrella, polímeros funcionalizados, etc.

## Control de los Pesos Moleculares

En polimerizaciones aniónicas vivientes, la longitud de cadena media en número de dichas distribuciones angostas crece linealmente con la conversión y su valor se controla fácilmente mediante:

$$\bar{r}_n = \frac{\text{Moles reaccionados de monómero}}{\text{Moles iniciales de iniciador}}$$

Además, pueden obtenerse DMMs angostas (y en el límite: distribuciones de Poisson), en sistemas con: i) ausencia de venenos que desactiven las cadenas crecientes, y ii) iniciaciones rápidas con respecto a la propagación.

## Dificultades Experimentales

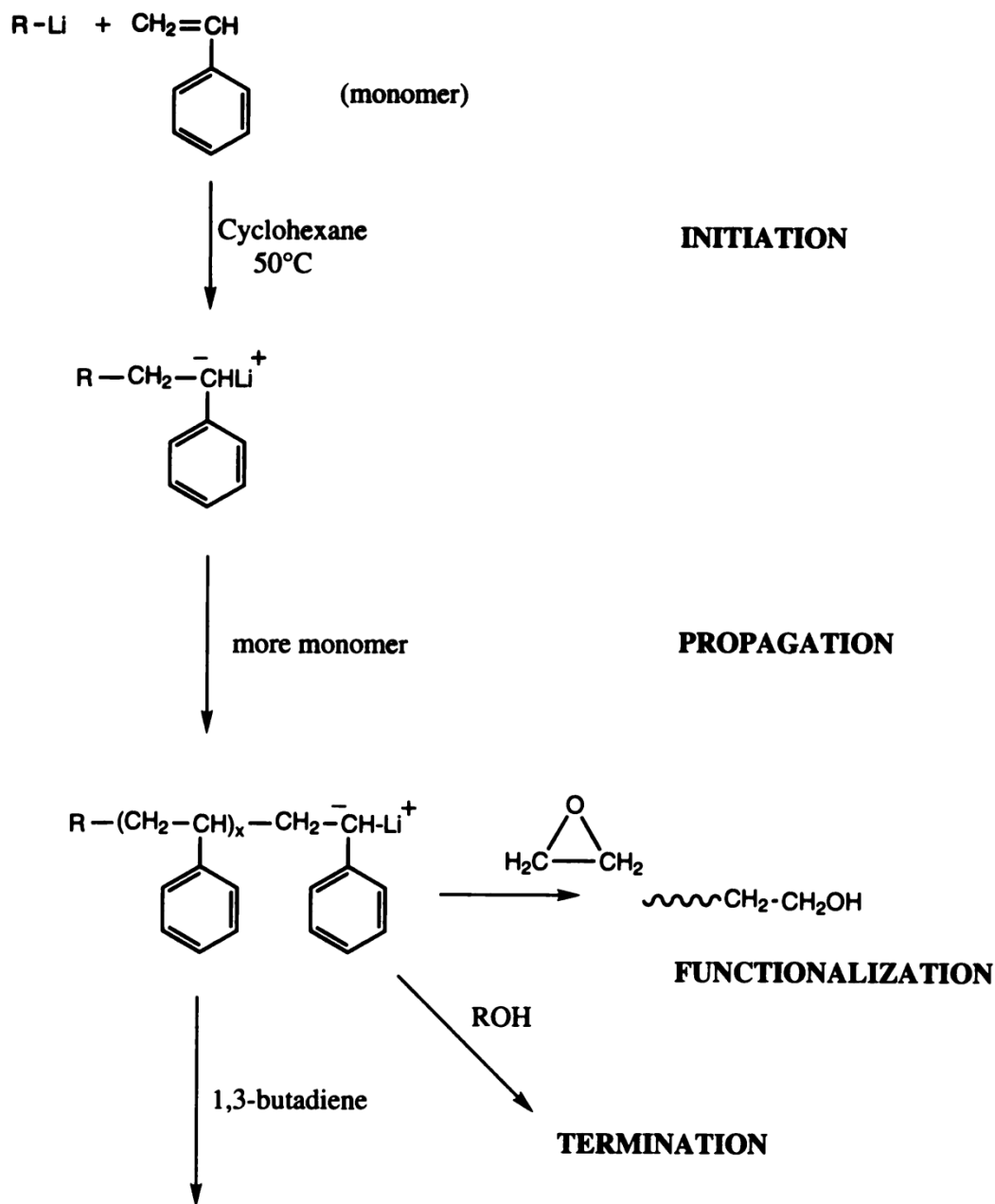
Como contrapartida, los principales inconvenientes de las polimerizaciones aniónicas vivientes son:

1. es muy difícil lograr las condiciones necesarias de pureza como para evitar los venenos que desactivan al iniciador y a los aniones crecientes; y
2. estas polimerizaciones ocurren exclusivamente en solventes orgánicos, los cuales deben ser luego recuperados luego de la reacción, con el consiguiente costo e impacto ambiental.

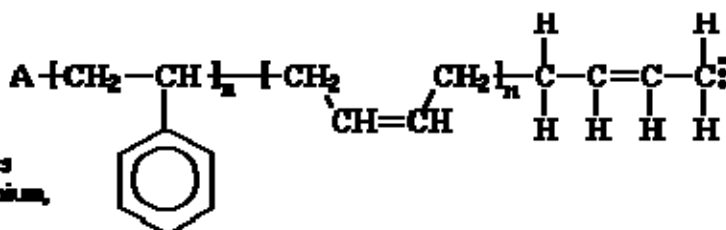
## ***Obtención de Polímeros “Hechos a Medida”***

La polimerización aniónica viviente es actualmente la técnica más importante para la síntesis de polímeros “hechos a medida” (“tailor-made”) del punto de vista de su estructura química.

*Ej:* Síntesis de prepolímeros del PS para la obtención de: a) PSs telequéricos con grupos reactivos terminales (p.ej.: grupos hidroxilo por reacción con óxido de etileno); b) patrones angostos de PS (por terminación con un alcohol); y c) copolímeros dibloque de St-Bd, por polimerización secuencial con 1,3 butadieno.

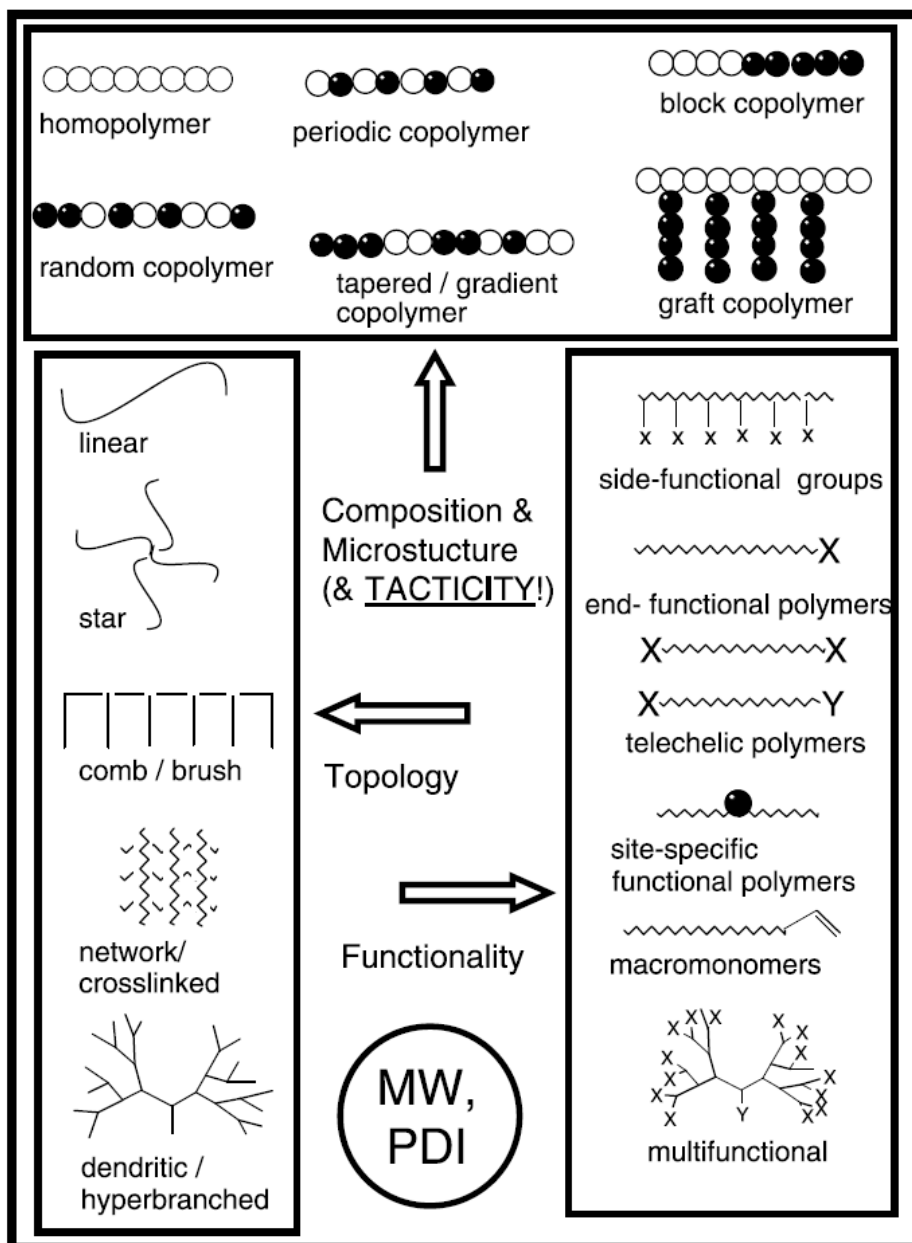


Here *A* stands for the initiator fragment end group. Sometimes it's a butyl group from butyl lithium, sometimes it isn't.

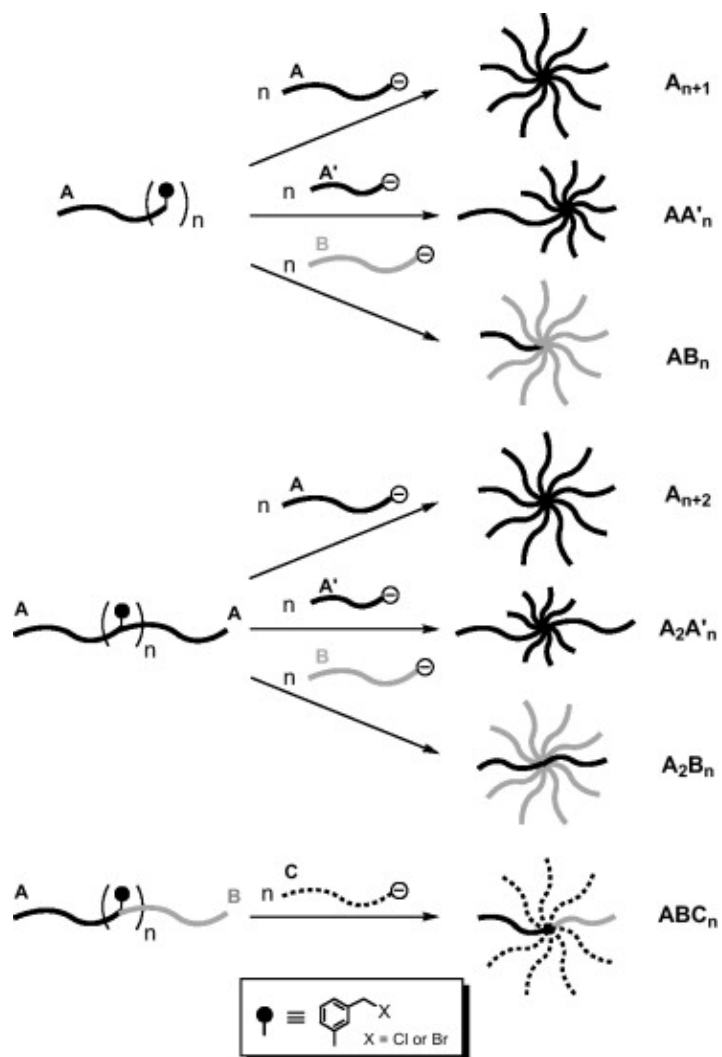


Más generalmente, a partir de distribuciones angostas y masas molares medias controladas, es posible sintetizar polímeros con estructuras controladas de:

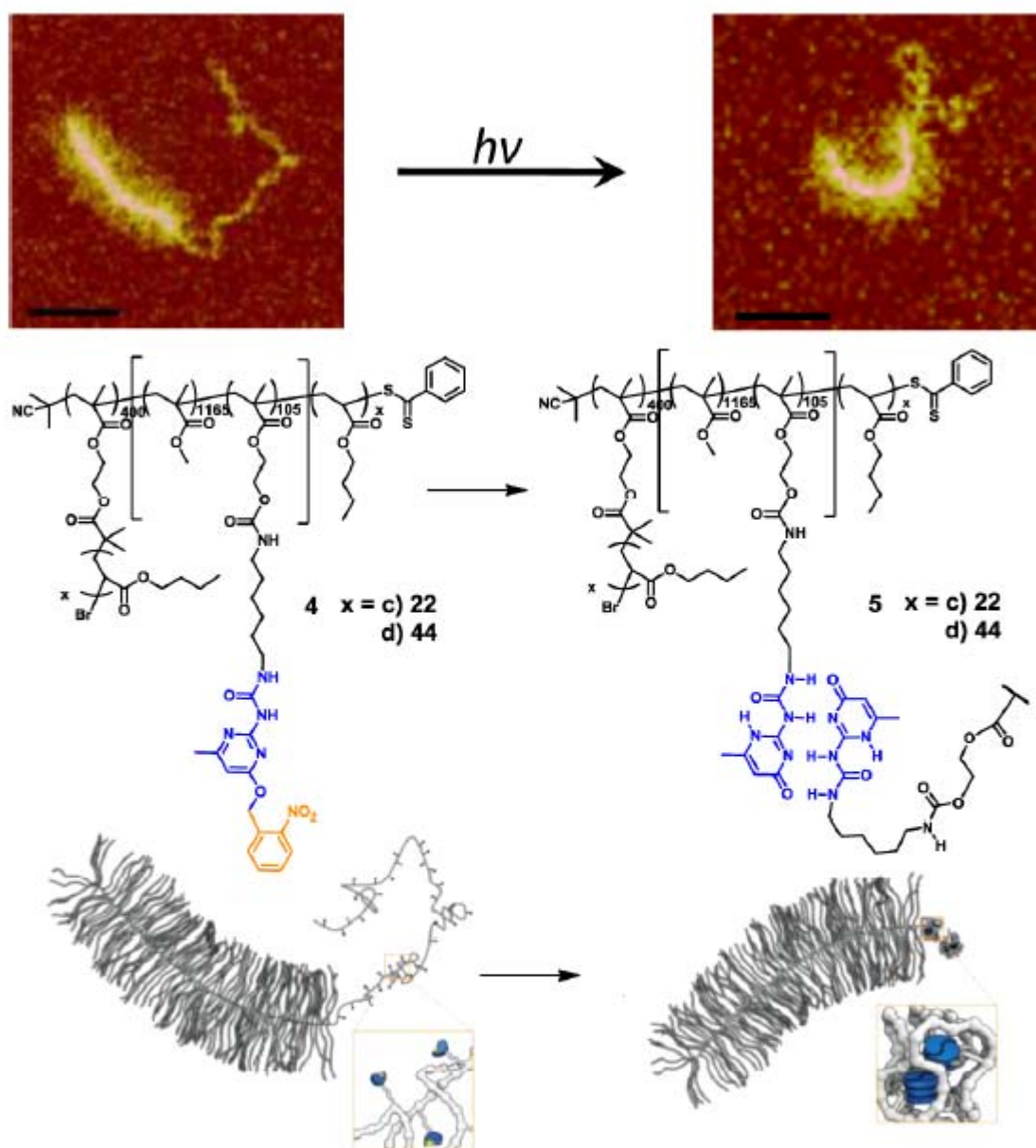
- 1) composición química, distribución de composición química y tacticidad;
- 2) topología molecular (polímeros lineales, estrella, peine, dendrímeros, etc) y
- 4) polímeros telequéricos con funcionalidades reactivas (laterales o terminales); etc.



Ej. 1: Síntesis de homo- y copolímeros tipo estrella, a partir de prepolímeros con extremos reactivos (terminadores de cadena) de funcionalidad  $n$ :



Ej. 2. Moléculas lineales mitad cepillo (“brush”) y mitad conteniendo grupos reactivos que se adhieren sobre una superficie de mica



**Figure 1.** Polymer structures 4c,d and 5c,d, including representative AFM height micrographs of 4d (top left) and 5d (top right) (scale bar = 50 nm) and schematic representation of the polymer structures on the mica surface (bottom).

<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ja400890v>

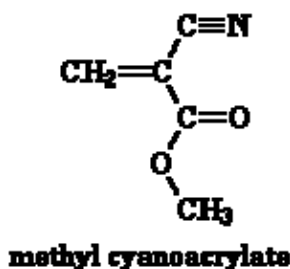
“How Far can we Push Molecular Architecture?”

We here report the synthesis and characterization of a complex polymeric architecture based on a block copolymer with a cylindrical brush block and a single-chain polymeric nanoparticle block folded due to strong intramolecular hydrogen-bonds. The self-assembly of these constructs on mica surfaces was studied with atomic force microscopy, corroborating the distinct presence of block copolymer architectures.

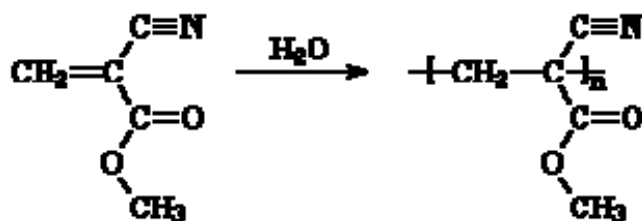
## Ejemplos de polimerizaciones aniónicas

### Policianoacrilatos (adhesivos “gotita”)

Los policianoacrilatos son excelentes pegamentos porque secan muy rápidamente. En realidad, el adhesivo que se adquiere en tubo no es un policianoacrilato sino su monómero, como p. ej. el metil cianoacrilato:



Cuando se vierte el monómero sobre lo que desea pegar, polimeriza rápidamente por polimerización vinílica aniónica iniciada por la humedad del aire, o por trazas de humedad adsorbida sobre la superficie.



Los policianoacrilatos no son tóxicos y se pegan a la piel. Por ello, pueden reemplazar al hilo de sutura para cerrar heridas. Algunos médicos también procuran utilizar policianoacrilatos como pegamento en la reparación de córneas y retinas. Otros, están probando el uso de films de policianoacrilatos como piel sintética, a utilizar en los injertos de piel ante quemaduras severas.

En aplicaciones médicas, generalmente se utilizan cianoacrilatos con grupos alquil-éster más largos como el poli(octil cianoacrilato) mostrado más arriba, porque resultan menos irritantes a la piel.

### poly(octyl cyanoacrylate)





## Poliisopreno Natural y Sintético

a) *Caucho Natural (NR): un PB con 100% de isómero 1,4 cis*

( $\bar{M}_n$ : entre  $10^5$  y  $10^6$  g/mol;  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ : entre 2 y 10).

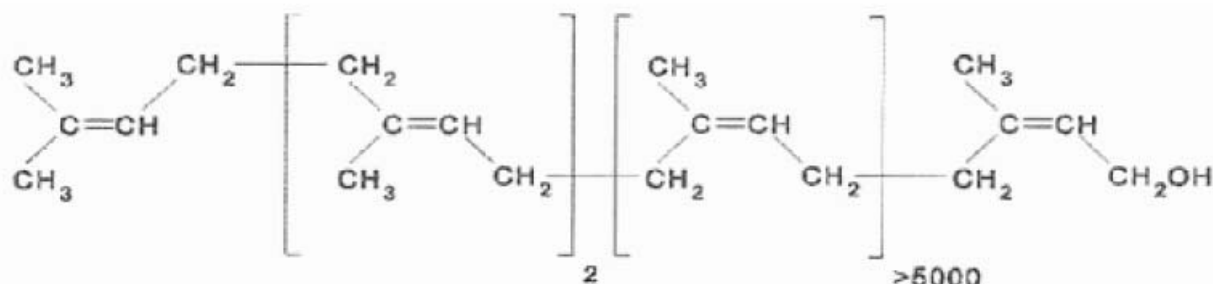
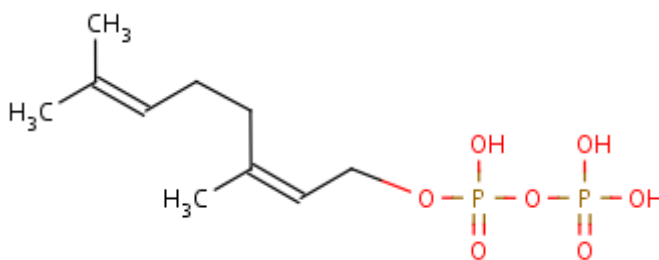


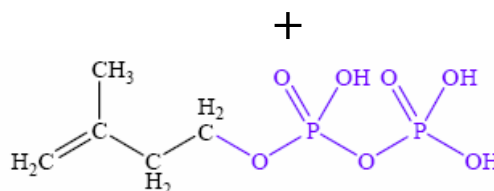
Figure 2.3. The microstructure of natural *Hevea* rubber.<sup>66</sup>

Síntesis *in vivo* del latex de *Hevea Brasiliensis* (una policondensación a T amb. y en medio acuoso)

Dímero creciente:  
*cis*-poliprenil difosfato



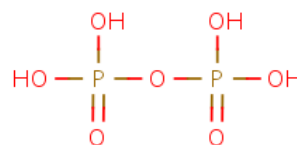
Isopentenil pirofosfato (IPP)  
(monómero)



Enzima *Cis*-poliprenilcistransferasa  
(M entre 60 y 70 kDa)

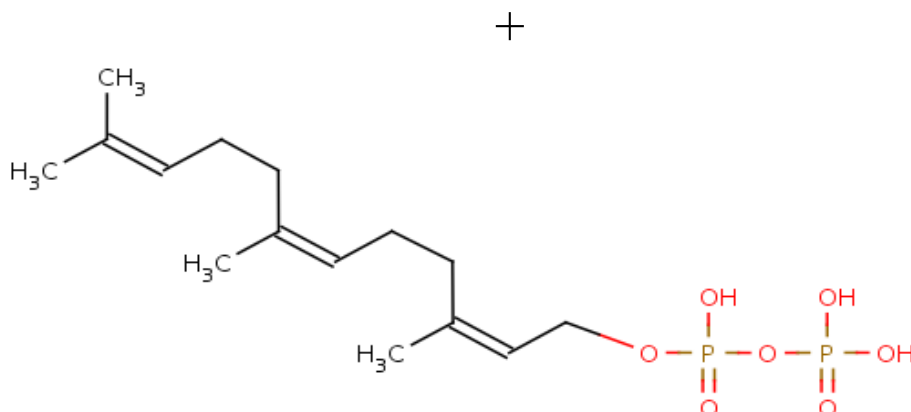
↓ (25-35 °C)

Ác. pirofosfórico  
(producto de condensación)



Trímero del poli(*cis*-  
poliprenil difosfato).

Se obtiene un latex  
hidrofóbico.



Ver Tesis en <http://etd.ohiolink.edu/send-pdf.cgi/Gautriaud%20Emilie.pdf?akron1154963470>

Las reacciones anteriores ocurren en la superficie de liposomas, y en el extremo hidrofílico de enzimas de estructura cónica. La cadena creciente hidrofóbica se hunde y acumula en la fase orgánica hidrofóbica. Las masas molares están limitadas por el “fondo del bolsillo hidrofóbico” de la enzima.

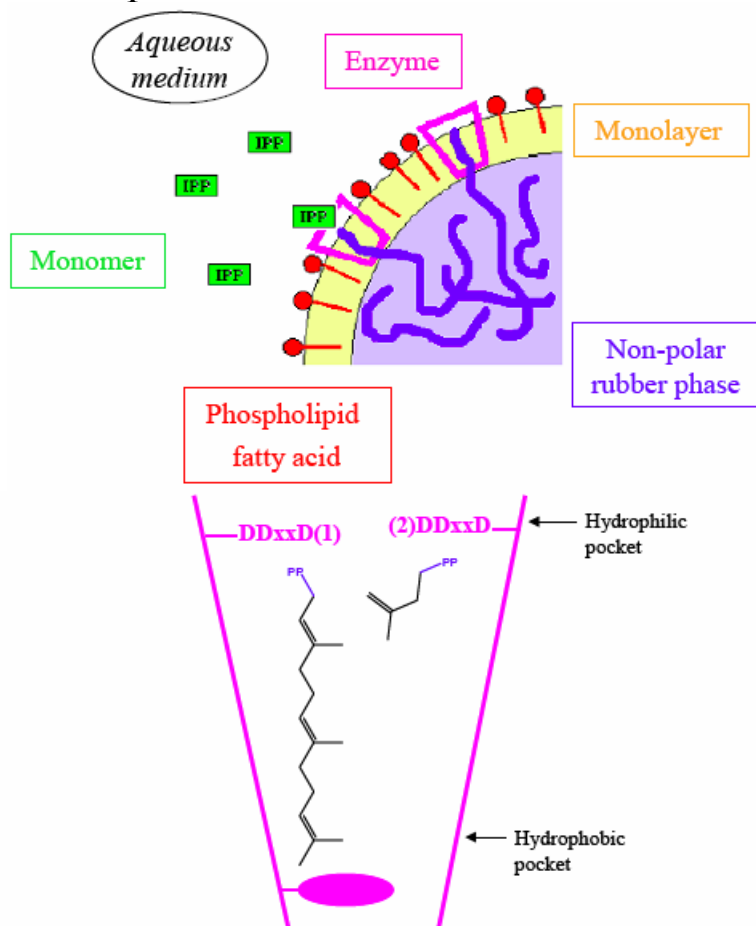
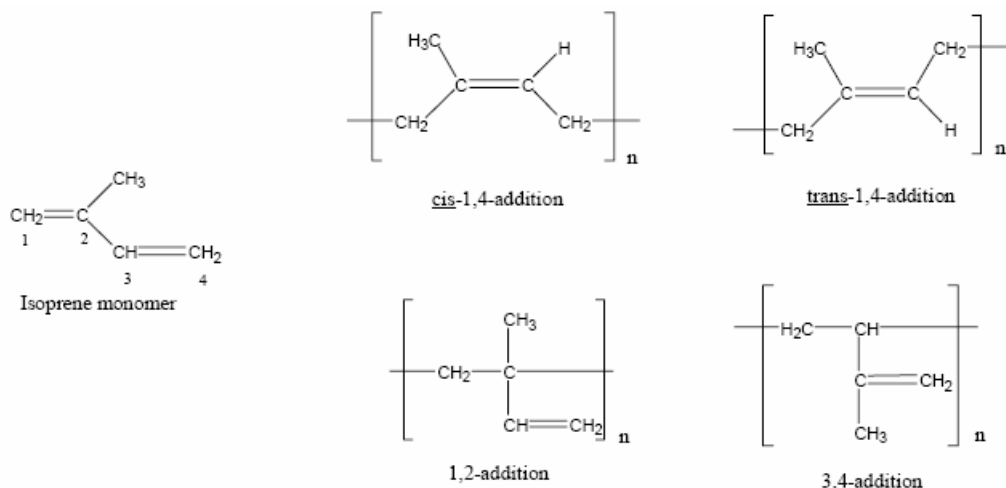


Figure 4.5. A scheme of the active sites in avian trans-prenyltransferase.<sup>187</sup>  
 DDxxD –Aspartic acid rich motifs; the oval represents a large amino acid proposed to stop chain growth.

## b) Caucho Natural Sintético

Isómeros del isopreno:



Por su propiedad de ser cristizable bajo tensión, desde hace muchos años se procura sintetizar PI 100% *cis*-1,4, emulando a la naturaleza. Sin embargo, hasta la fecha esto no se lo ha logrado completamente.

### ***Síntesis de PI por mecanismos aniónicos y por coordinación***

<http://www.iisrp.com/WebPolymers/11POLYISOPRENE.pdf>

Isoprene Rubber (IR) is produced by **anionic** polymerization (**Li-IR**) or by **coordination** polymerization (**Ti-IR**), in solution of non-polar aliphatic hydrocarbons such as *n*-heptane.

**Table 2**  
**Microstructures of *cis*-1,4-Polyisoprene Rubber (%)**

Microstructure	NR	Ti-IR	Li-IR
Cis-1,4	100	98.5	90.0
Trans-1,4	0	1.0	5.0
3,4	0	0.5	5.0
<b>Purity</b>			
Rubber content	94	> 99.0	> 99.0

The most often used initiator during **anionic polymerization** is *n*-butyl lithium. The rubber created during this synthesis (Li-IR) has high molecular weight ( $1.5 \times 10^6$ – $2.0 \times 10^6$  g/mol), very narrow molecular weight distribution, and its macromolecules are almost linear. Because of irregular arrangement of the structural units (90–92% *cis*-1.4, 2–3% *trans*-1.4, and 6–7% of 3.4) it crystallizes only in restricted way. This is demonstrated mostly on its low tensile strength in non-vulcanized and also in vulcanized state. Due to its high molar mass, processing of the Li-IR is quite difficult.

**Table 1**  
**Consumption of Synthetic Polyisoprene**

	(1,000 Metric Tons)								
	1965	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2005 est
North America	41	81	67	66	47	56	62	78	78
World <sup>a</sup>	80	165	196	222	129	143	137	147	154

Stress crystallization in *cis*-1,4 IR leads to important physical properties such as green strength, tear strength, and gum tensile strength. Research has shown that there are major differences in the ability of the *cis*-1,4-IRs to crystallize depending on the level and nature of the *cis* microstructure found in the polymer. For Li-IR, while X-ray diffraction patterns have indicated some crystallinity in stretched specimens, no crystallinity is seen in the unstretched state. Ti-IR and NR both undergo crystallization in the unstretched state at low temperatures (the maximum rate of crystallization occurs at  $-25^\circ\text{C}$ ), but the rate is greatest for NR. Both undergo crystallization at room temperature on stretching, with NR stress crystallizing at a lower elongation than Ti-IR.

### Diagrama de flujo de una planta para la obtención de caucho natural sintético

Puede emplearse la misma planta para el proceso aniónico o de coordinación. La polimerización es continua y ocurre en trenes de varios CSTR's en serie (se muestra uno sólo). Esto es a efectos de emular la reacción "batch" en cuanto a la DMMs obtenidas.

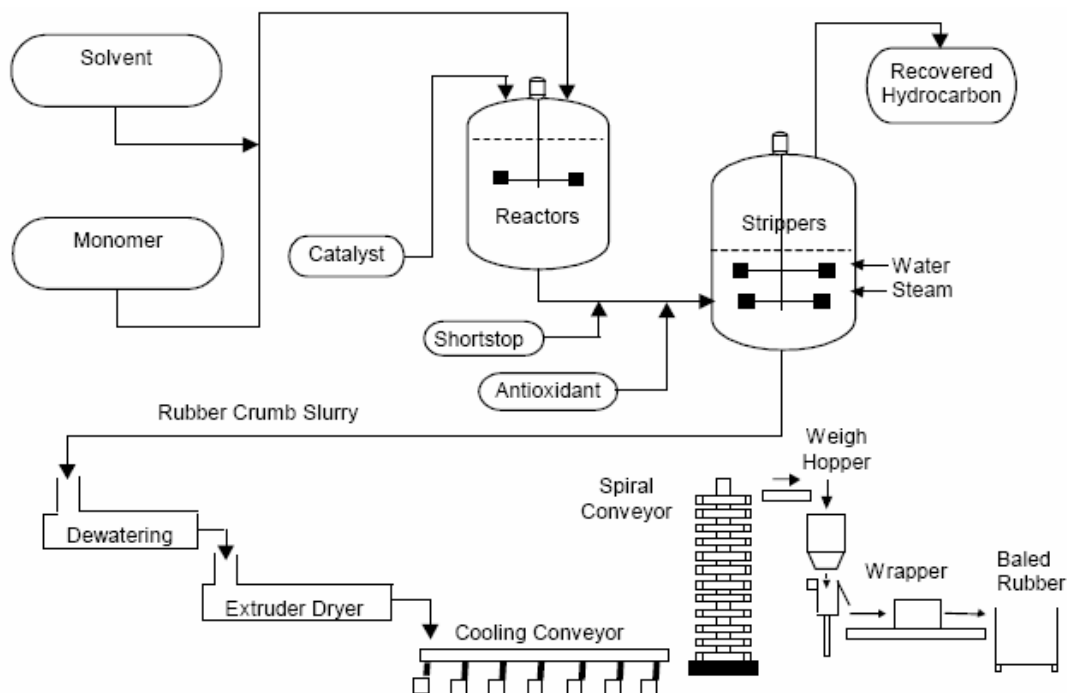


Figure 2, Polymerization Process

La goma seca se vende en fardos (“bales”) para su posterior vulcanización por parte de los fabricantes de neumáticos.

Before entering the reactors, the solvent, initiator, and isoprene monomer must be free of chemical impurities, moisture, and air; all of which are initiator poisons. The purified streams first enter a chain of reactors in series into which the catalyst (or initiator) is injected, and the polymerization begins.

After the desired extent of polymerization has been attained, a short stop or living ends deactivator is added to the solution, so no further linkage of monomer or polymer takes place. A non-staining antioxidant is then added to protect the polymer during finishing and storage.

In the second step, the mixture is put through a stripping operation whereby the solvent is recovered by hot water and steam and the polymer converted to crumb slurry. The crumb slurry is processed through extruders to remove water before it is cooled, baled, packaged, and placed in storage ready for shipment.

# 1) Polimerización aniónica ideal: Distribución de Poisson a partir de un modelo estadístico básico

## Repaso de estadística y Distribución Binomial

<http://www.elderlab.yorku.ca/~aaron/Stats2022/BinomialDistribution.htm>

### Permutations and Combinations

If you have a collection of  $n$  distinguishable objects, then the number of ways you can pick a number  $r$  of them ( $r < n$ ) is given by the permutation relationship:

$${}_n P_r = \frac{n!}{(n-r)!}$$

For example if you have six persons for tennis, then the number of pairings for singles tennis is

$${}_6 P_2 = \frac{6!}{4!} = 6 \cdot 5 = 30$$

But this really double counts, because it treats the a:b match as distinct from the b:a match for players a and b. So in only 15 matches you could produce all distinguishable pairings. If you don't want to take into account the different permutations of the elements, then you must divide the above expression by the number of permutations of  $r$ . This result is called a "combination". The combination relationship is

$${}_n C_r = \frac{n!}{(n-r)!r!}$$

The number of tennis matches is then the combination

$${}_6 C_2 = \frac{6!}{4!2!} = \frac{6 \cdot 5}{2} = 15$$

### Binomial Distribution

Many types of probability problems have only two outcomes, or can be reduced to two outcomes. For example, when a coin is tossed, it can land heads or tails; when a baby is born, it will be either male or female; in a basketball game, a team either wins or loses, etc.

A **binomial experiment** is a probability experiment that satisfies the following four requirements:

- 1) Each trial can have only two outcomes that can be considered as either success or failure.
- 2) There must be a fixed number of trials.
- 3) The outcomes of each trial must be independent of each other.
- 4) The probability of a success must remain the same for each trial.

The outcomes of a binomial experiment and the corresponding probabilities of these outcomes are called a **binomial distribution**.

Notation

P(S): Probability of success

P(F): Probability of failure

p: Numerical probability of a success

q: Numerical probability of a failure

$P(S) = p$  and  $P(F) = 1 - p = q$

**n: Number of trials**

**X: Number of successes**

Note that  $0 \leq X \leq n$ .

The probability of exactly X successes in n trials is

$$P(X) = \frac{n!}{(n-X)!X!} \cdot p^X \cdot q^{n-X}$$

Example 1:

A coin is tossed three times. Find the probability of getting exactly two heads.

This problem can be solved by looking the sample space. There are three ways to get two heads.

HHH, HHT, HTH, THH, TTH, THT, HTT, TTT

The answer is  $3/8$  or  $0.375$ .

The previous example meets the four requirements of a binomial experiment.

1. There are only two outcomes for each trial, heads or tails.
2. There is a fixed number of trials (three).
3. The outcomes are independent of each other (the outcome of one toss in no way affects the outcome of another toss).
4. The probability of a success (heads) is  $1/2$  in each case.

In this case,  $n = 3$ ,  $X = 2$ ,  $p = 1/2$ , and  $q = 1/2$ . Hence, substituting in the formula gives

$$P(2 \text{ Heads}) = \frac{3!}{(3-2)!2!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^2 \left(\frac{1}{2}\right)^1 = \frac{3}{8} = 0.375$$

The same example can be used to explain the formula. First, note that there are three ways to get exactly two heads and one tail from a possible eight ways. They are HHT, HTH, and THH.

In this case, the number of ways of obtaining two heads from three coin tosses is  ${}^3C_2$ , or 3. In general, the number of ways to get X successes from n trials without regard to order is

$${}^nC_X = \frac{n!}{(n-X)!X!}$$

Next, each success has a probability of  $1/2$ , and can occur twice. Likewise, each failure has a probability of  $1/2$  and can occur once, giving the  $\left(\frac{1}{2}\right)^2 \left(\frac{1}{2}\right)^1$  part of the formula.

To generalize, then, each success has a probability of  $p$  and can occur  $X$  times, and each failure has a probability of  $q$  and can occur  $(n-X)$  times. Putting it all together yields the binomial formula.

### Example 2

If a student randomly guesses at five multiple-choice questions, find the probability that the student gets exactly three correct. Each question has five possible choices.

In this case  $n = 5$ ,  $X = 3$ , and  $p = 1/5$ , since there is one chance in five of guessing a correct answer. Then,

$$P(3) = \frac{5!}{(5-3)!3!} \left(\frac{1}{5}\right)^3 \left(\frac{4}{5}\right)^2 = 0.05$$

### Mean, Variance, and Standard Deviation for the Binomial Distribution

The mean, variance, and standard deviation of a variable that has the binomial distribution  $P(X)$  can be found by using the following formulas.

mean	$\mu = n \cdot p$
variance	$\sigma^2 = n \cdot p \cdot q$
standard deviation	$\sigma = \sqrt{n \cdot p \cdot q}$

These formulas are algebraically equivalent to the formulas for the mean, variance, and standard deviation of the variables for probability distributions, but because they are for variables of the binomial distribution, they have been simplified using algebra. The algebraic derivation is omitted here, but their equivalence is shown in the next example.

### Example 3

A coin is tossed four times. Find the mean, variance, and standard deviations of the number of heads that will be obtained.

With the formulas for the binomial distribution and  $n = 4$ ,  $p = 1/2$ , and  $q = 1/2$ , the results are

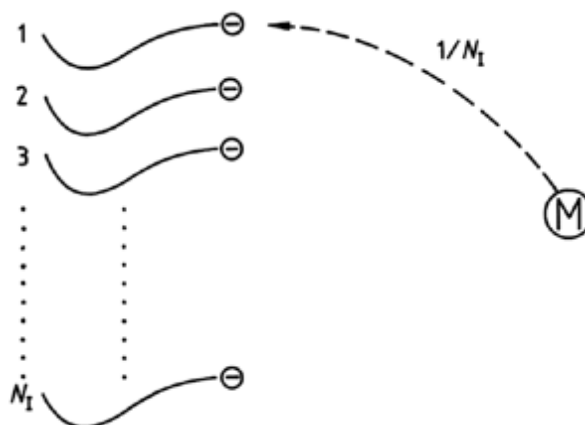
$$\begin{aligned}\mu &= n \cdot p = 4 \cdot \frac{1}{2} = 2 \\ \sigma^2 &= n \cdot p \cdot q = 4 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = 1 \\ \sigma &= \sqrt{n \cdot p \cdot q} = \sqrt{1} = 1\end{aligned}$$

## Polimerización aniónica “viviente” ideal: Distribución Binomial y Distribución de Poisson

Procuremos ahora deducir la DMM generada por una polimerización aniónica ideal con iniciación rápida ( $k_p/k_i = 1$ ) y en ausencia de terminación.

Determinaremos la distribución en número de las longitudes de cadena  $N(r)$ .

Supongamos que repartimos un total de  $N_M$  unidades monoméricas en forma aleatoria entre las  $N_I$  cadenas crecientes, sin ninguna preferencia en especial.



De todas las cadenas crecientes  $N_I$ , deseamos saber cual es la probabilidad que tomando cualquier cadena al azar contenga exactamente  $r$  unidades. Esa probabilidad coincide con la fracción molar de moléculas de longitud  $r$ .

Hipótesis:

- 1) A una conversión no muy baja, el  $N^\circ$  total de unidades monoméricas reaccionadas ( $N_M$ ) es fijo, y  $N_M \gg r$ .
- 2) A una conversión no muy baja, en cada uno de los eventos del experimento, la probabilidad que una unidad monomérica se adicione a una cadena en particular (p. ej., a la  $N^\circ$  1) es constante y vale  $p = 1/N_I$ ; y la probabilidad que no se adicione es también constante y vale:  $q = (1 - p) = (1 - 1/N_I)$ . (Sin embargo, nótese que estrictamente,  $N_I$  aumenta al comienzo de la reacción, y se cometerá un error mayor si  $k_p \gg k_i$ .)
- 3) Las probabilidades anteriores son independientes de la masa molar de la cadena o de la conversión.

Las hipótesis anteriores cumplen con los requerimientos de un experimento binomial; y entonces podemos escribir:

$$N(r) = \binom{N_M}{r} \left[ \frac{1}{N_I} \right]^r \left[ 1 - \frac{1}{N_I} \right]^{N_M - r} \quad ; \quad (r = 0, 1, 2, \dots, N_M)$$

$$\text{con } C(N_M, r) = \binom{N_M}{r} = \frac{N_M!}{r!(N_M - r)!}$$



El coeficiente binomial  $C(N_M, r)$  representa el número de secuencias de longitud arbitraria  $r$  obtenidas en los  $N_M$  intentos, sin interesar el orden en que fueron ingresando las distintas unidades monoméricas.

Dicho número genérico debemos multiplicarlo por la probabilidad de que la secuencia de la cadena  $N^\circ 1$  contenga exactamente  $r$  unidades. Esta probabilidad vale  $p^r \times (1-p)^{N_M-r}$ , donde  $p^r$  es la probabilidad de alcanzar los  $r$  intentos positivos, y  $(1-p)^{N_M-r}$  es la probabilidad asociada a los  $(N_M-r)$  intentos negativos.

Además, la longitud de cadena media en número vale:

$$\bar{r}_n = N_M p = N_M/N_I = \sum_{r=1}^{\infty} r N(r) = \eta$$

La distribución binomial converge a la **de Poisson** si el número de pruebas tiende a infinito mientras el producto  $\eta (= N_M \times p)$  se mantiene fijo, y por lo tanto  $p$  es pequeño. En tal caso:

$$B(N_M, p) = B(N_M, \eta/N_M) \rightarrow P(\eta):$$

$$N(r) = \frac{e^{-\eta} \eta^r}{r!} \quad \text{Distr. de Poisson de 1 parámetro } (\eta) \text{ y de var. ind. } r$$

La correspondiente distribución de Poisson en peso  $W(r)$  resulta idéntica a la anterior, pero corrida en una unidad hacia la derecha:

$$W(r) = \frac{r N(r)}{\sum_{r=1}^{\infty} r N(r)} = \frac{e^{-\eta} \eta^{r-1}}{(r-1)!}$$

Por lo tanto, la longitud de cadena media en peso vale:

$$\bar{r}_w = \sum_{r=1}^{\infty} r W(r) = \eta + 1$$

La dispersidad vale:

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 + \frac{1}{\eta}$$

y la desviación estándar es:

$$\sigma = \sqrt{N_M \left( \frac{1}{N_I} \right) \left( 1 - \frac{1}{N_I} \right)}$$

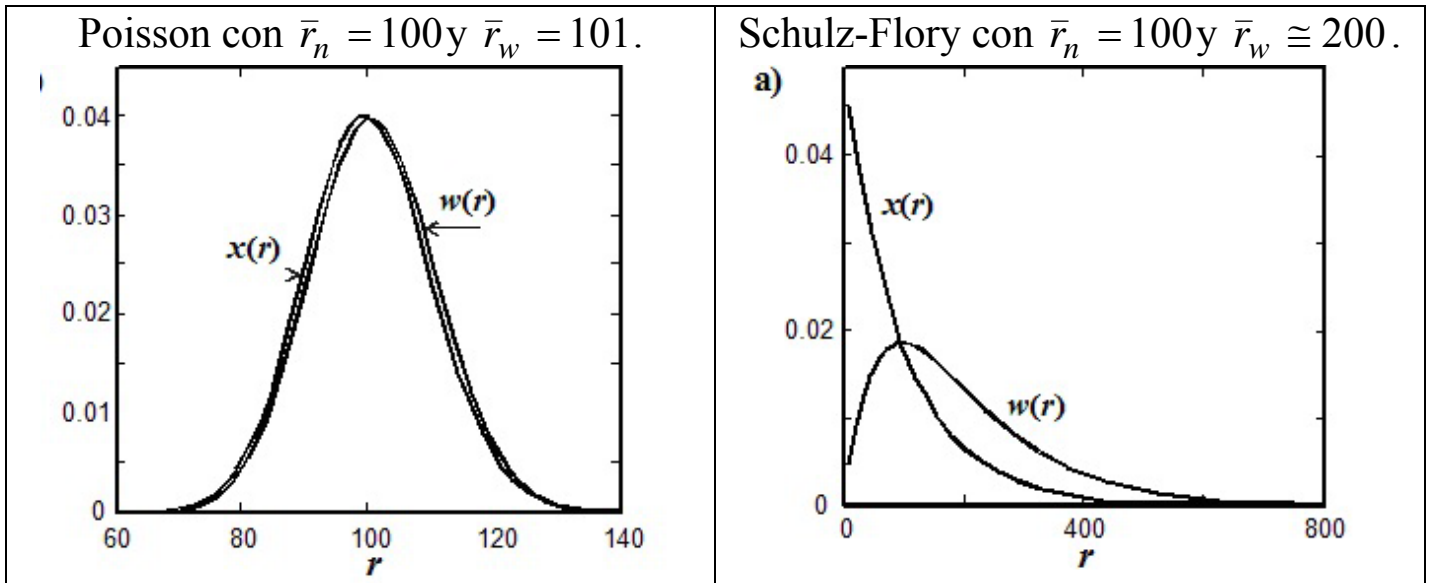
Luego de un transitorio inicial, al aumentar la conversión, aumenta  $N_M$  mientras que  $N_I$  se mantiene constante. Por lo tanto:

- $\bar{r}_n = N_M/N_I = \eta$  y  $\bar{r}_w = \eta + 1$  aumentan linealmente con la conversión;
- $\sigma$  aumenta con la raíz cuadrada de la conversión;
- $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  disminuye con la conversión.

p. ej.:  $\bar{r}_n = 100$ ;  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,01$ ;  
 $\bar{r}_n = 1000$ ;  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,001$ , etc.

Experimentalmente, se sintetizan patrones angostos con dispersidades de 1,01 y menores.

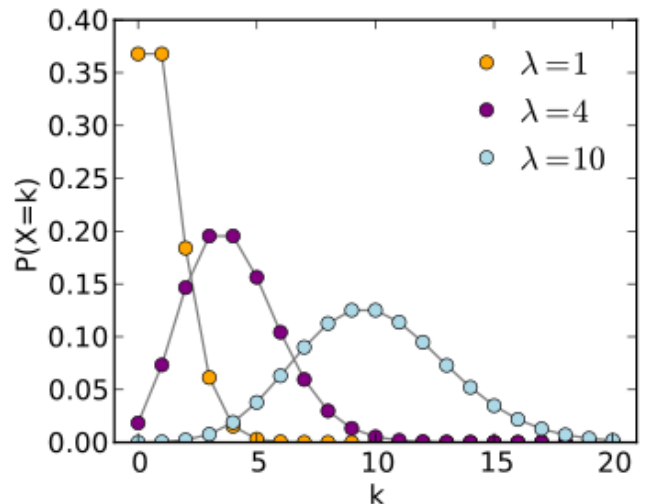
*Distribuciones de Poisson y de Schulz-Flory (en número y en peso) con  $\bar{r}_n = 100$*



**Distribuciones de Poisson y binomial**

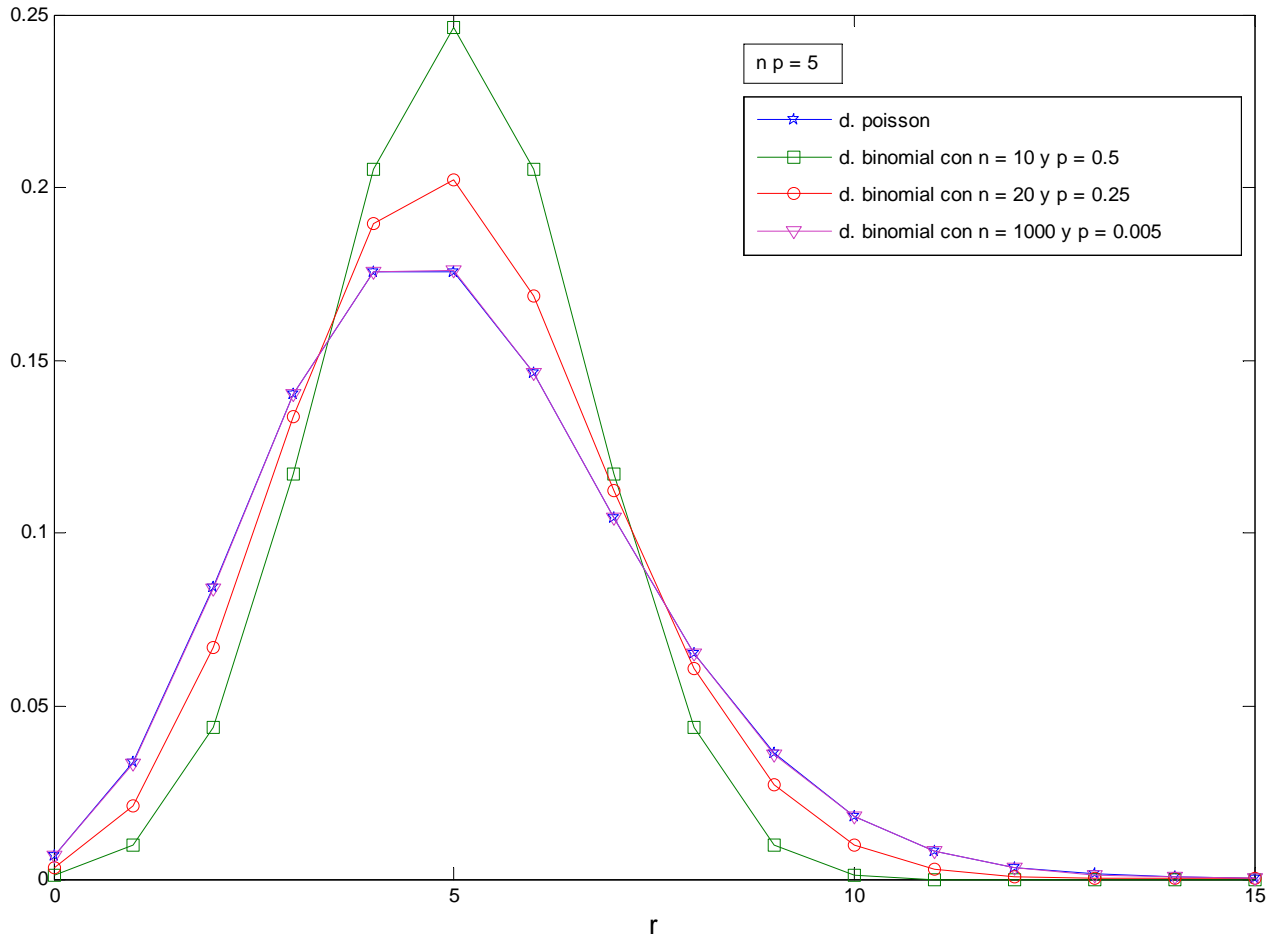
Distr. de Poisson:  $N(k) = \frac{e^{-\lambda} \lambda^k}{k!}$

El eje horizontal muestra el número de eventos exitosos  $k$ .



Distr. binomial vs. Distr. Poisson con  $\bar{r}_n = \eta = \lambda = 5$ .

- *Línea verde*: Binom. ( $N_M = 10$ ;  $1/N_I = 5/10$ ).
- *Línea roja*: Binom. ( $N_M = 20$ ;  $1/N_I = 5/20$ ).
- *Línea azul*  $\cong$  *línea violeta*: B ( $N_M = 1000$ ;  $1/N_I = 5/1000$ ) y P(5).



La distr. binomial tiende a la de Poisson sólo para valores grandes de  $N_M$  y bajos de  $p = 1/N_I$ .

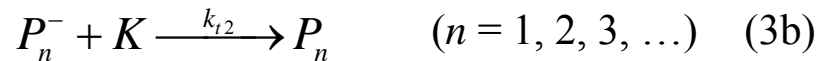
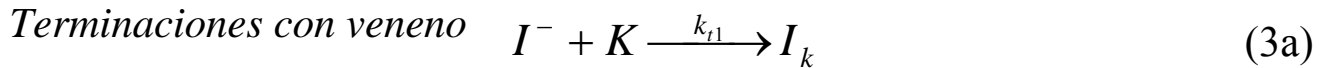
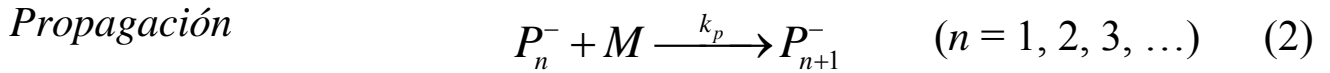
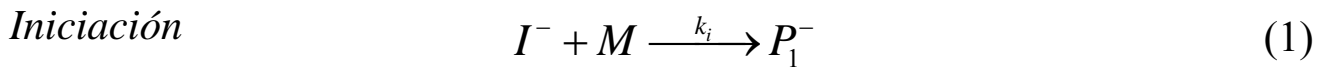
En principio, tanto las distr. binomial como la de Poisson son discretas en  $r$ . Sin embargo, pueden calcularse los valores para  $r$  reales reemplazando el  $r!$  del denominador de la Distr. de Poisson por la función gamma:

$$r! = \Gamma(r + 1) \quad \text{con} \quad \Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt.$$

En el planteo anterior, hemos supuesto ausencia de terminación y  $k_p/k_i = 1$ . Veamos ahora unas soluciones más generales.

## 2) Modelo Determinístico Diferencial

### Esquema Cinético



$I^-$  : iniciador,  
 $M$ : monómero,  
 $K$ : veneno,

$P_n^-$  : anión creciente con  $n$  unidades,  
 $P_n$  : polímero muerto con  $n$  unidades.

### Balances de masa para reactivos y productos

#### Sistema de Ecs. Dif. Ord.:

Del esquema cinético, podemos escribir:

$$\frac{d[I^-]}{dt} = -(k_i[M] + k_{t1}[K])[I^-]$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M] \sum_n [P_n^-]$$

$$\frac{d[K]}{dt} = -(k_{t1}[I^-] + k_{t2} \sum_n [P_n^-])[K]$$

$$\frac{d[P_1^-]}{dt} = k_i[M][I^-] - (k_p[M] + k_{t2}[K])[P_1^-]$$

$$\frac{d[P_n^-]}{dt} = k_p[M][P_{n-1}^-] - (k_p[M] + k_{t2}[K])[P_n^-] \quad (n \geq 2)$$

$$\frac{d[P_n]}{dt} = k_{t2}[K][P_n^-] \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

### Ecuaciones algebraicas derivadas

- Conversión de monómero:  $x = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$

- Conversión logarítmica:  $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$

- Longitudes medias de cadenas activas (“living”):

$$\bar{r}_{n,l} = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} (r [P_r^-])}{\sum_{r=1}^{\infty} [P_r^-]} ; \quad \bar{r}_{w,l} = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} (r^2 [P_r^-])}{\sum_{r=1}^{\infty} (r [P_r^-])}$$

- Longitudes medias de cadenas muertas (“dead”):

$$\bar{r}_{n,d} = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} ([P_r] r)}{\sum_{r=1}^{\infty} [P_r]} ; \quad \bar{r}_{w,d} = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} ([P_r] r^2)}{\sum_{r=1}^{\infty} ([P_r] r)}$$

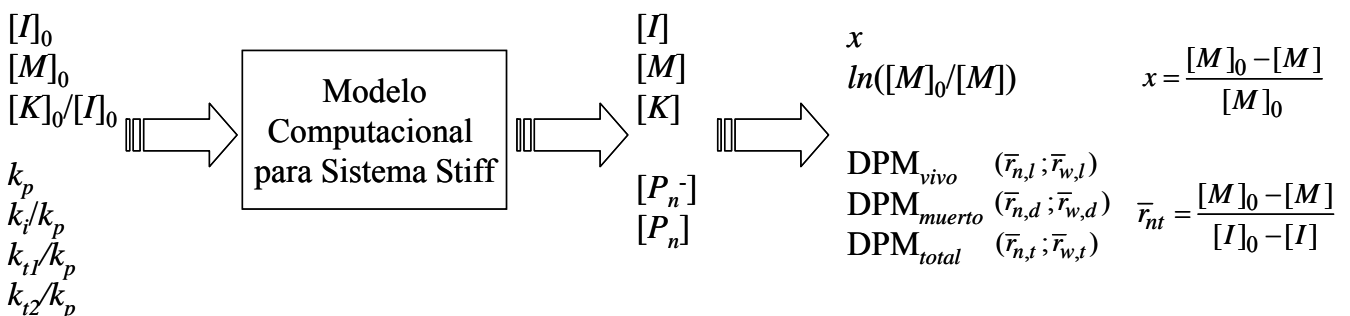
- Longitudes medias de cadenas totales (valores medidos):

$$\bar{r}_{n,t} = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} ([P_r] r + [P_r^-] r)}{\sum_{r=1}^{\infty} ([P_r] + [P_r^-])} = \frac{[M]_0 - [M]}{[I]_0 - [I]} ; \quad \bar{r}_{w,t} = \frac{\sum_{r=1}^{\infty} ([P_r] r^2 + [P_r^-] r^2)}{\sum_{r=1}^{\infty} ([P_r] r + [P_r^-] r)}$$

### Modelo Computacional

El modelo matemático anterior se resolvió con el paquete MATLAB. Las ecuaciones diferenciales se integraron numéricamente por diferencias finitas, aplicando un algoritmo apropiado para sistemas rígidos (o “stiff”): la función ode15s (de multipaso y de orden variable).

Datos



## Resultados de simulación

Simularemos a una polimerización aniónica de estireno a 75 °C en ciclohexano con *n*-butil litio como iniciador.

### Parámetros

Constantes cinéticas	Concentraciones iniciales
$k_p = 68,14 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$[M]_0 = 2,0716 \text{ mol/L}$
$k_i = 68,14 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ( $\approx$ caso real ?)	$[I]_0 = 0,0072 \text{ mol/L}$
$= 0,6814 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (otro iniciador)	$[K]_0 = 0 \text{ mol/L};$
$= 0,06814 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (otro iniciador)	$= 0,0072 \text{ mol/L}$
$k_{t2} = 0 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$= 0,0036 \text{ mol/L}$
$= 68,14 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$= 0,0114 \text{ mol/L}$
$= 681,4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
$k_{t1} = 0 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	

### Ejemplos simulados

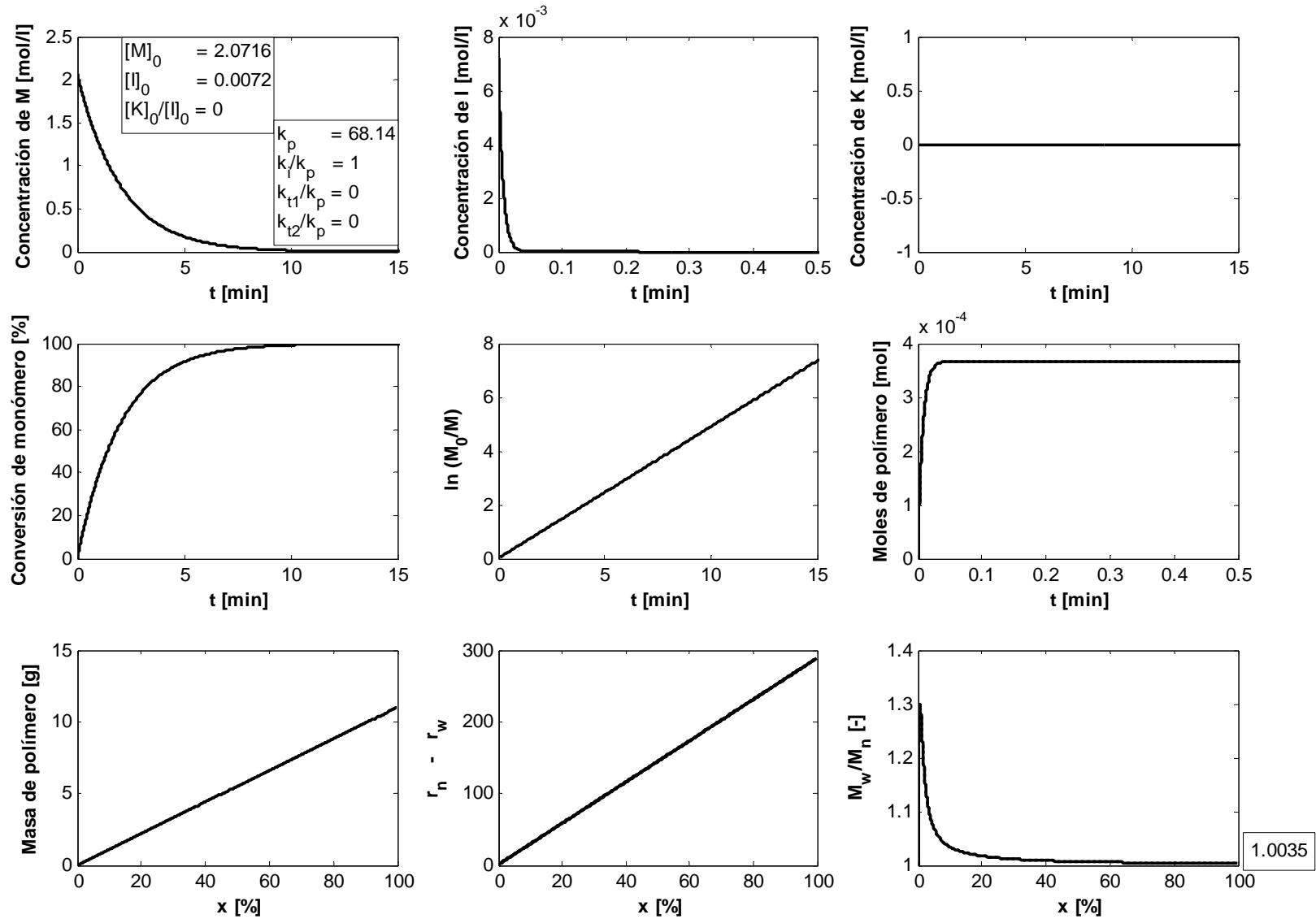
a) Efectos de la velocidad de iniciación en ausencia de terminación ( $k_{t1} = k_{t2} = [K]_0 = 0$ )

1. Iniciación rápida con ( $k_i = k_p$ ):  $\Rightarrow$  Distr. de Poisson.
2. Iniciación lenta con ( $k_i/k_p = 0,01$ ).
3. Iniciación lentísima con ( $k_i/k_p = 0,001$ ):  $\Rightarrow$  Distr. de Gold.

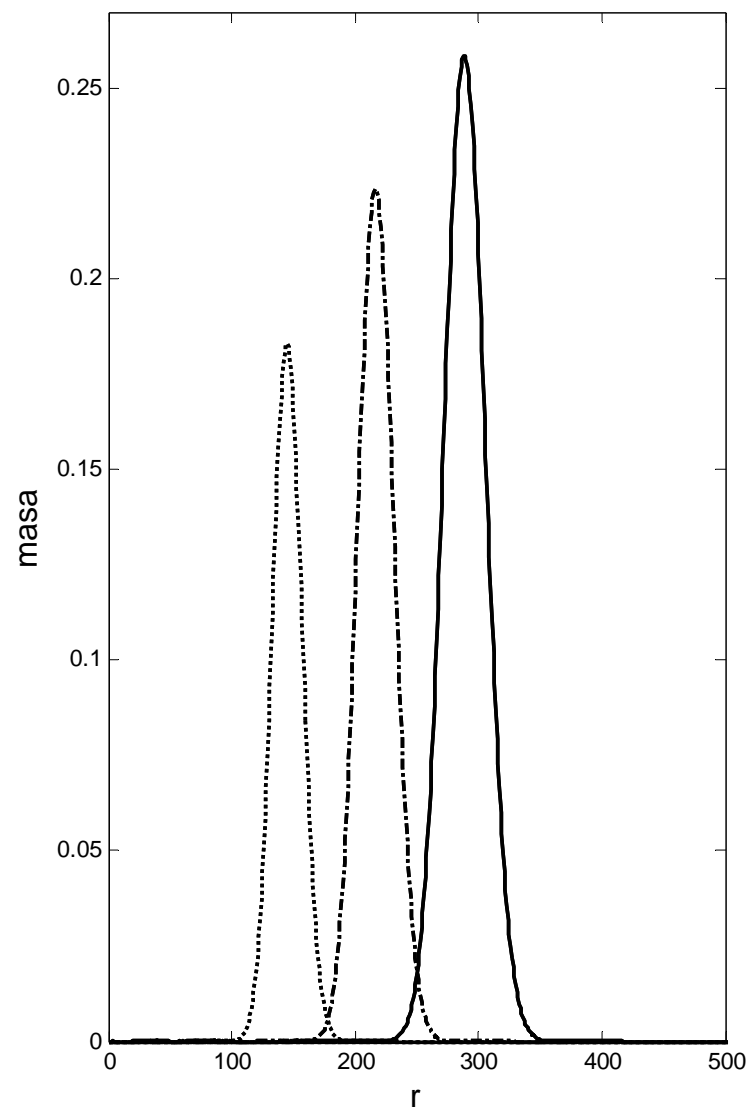
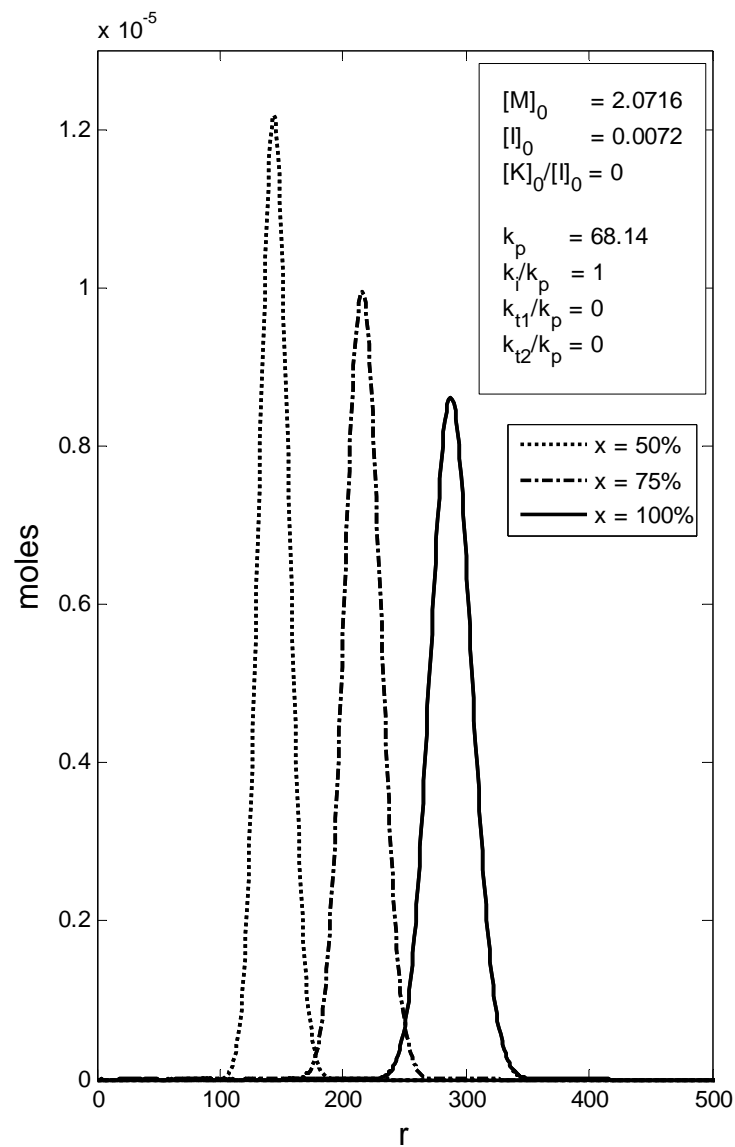
b) Efectos de la terminación al polímero con iniciación rápida ( $k_i = k_p$ )

1. Terminación al polímero con ( $k_p = k_{t2} = 1$ ) y ( $[K]_0/[I]_0 = 1$ ): desactivación total a  $x = 100\%$ .
2. Terminación al polímero con ( $k_p = k_{t2} = 1$ ) y ( $[K]_0/[I]_0 = 0,5$ ): desactivación del 50% molar a  $x = 100\%$ .
3. Terminación rápida al polímero con ( $k_{t2} = 10 k_p$ ) y ( $[K]_0/[I]_0 = 0,5$ ): desactivación del 50% molar a  $x = 100\%$ .
4. Terminación al polímero ( $k_{t1} = k_p$ ) y ( $[K]_0/[I]_0 = 2$ ):  $\Rightarrow$  "dead end polymerization" a  $x = 50\%$ .

a.1) Sin terminación ( $k_{t1} = k_{t2} = [K]_0 = 0$ ) y con inic. rápida ( $k_i = k_p$ ): caso ideal Poisson.



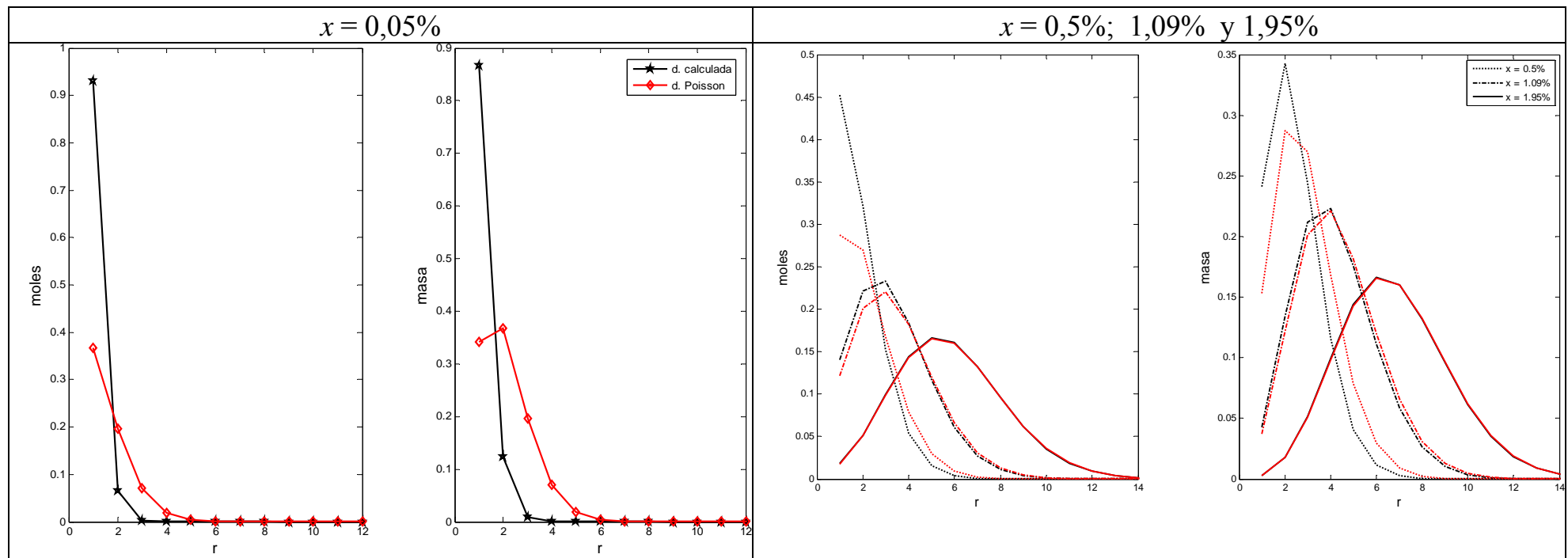
a.1) Sin terminación ( $k_{t1} = k_{t2} = [K]_0 = 0$ ) y con inic. rápida ( $k_i = k_p$ ): caso ideal Poisson.





### *DMMs del caso ideal (iniciación rápida y sin terminación) a muy bajas conversiones*

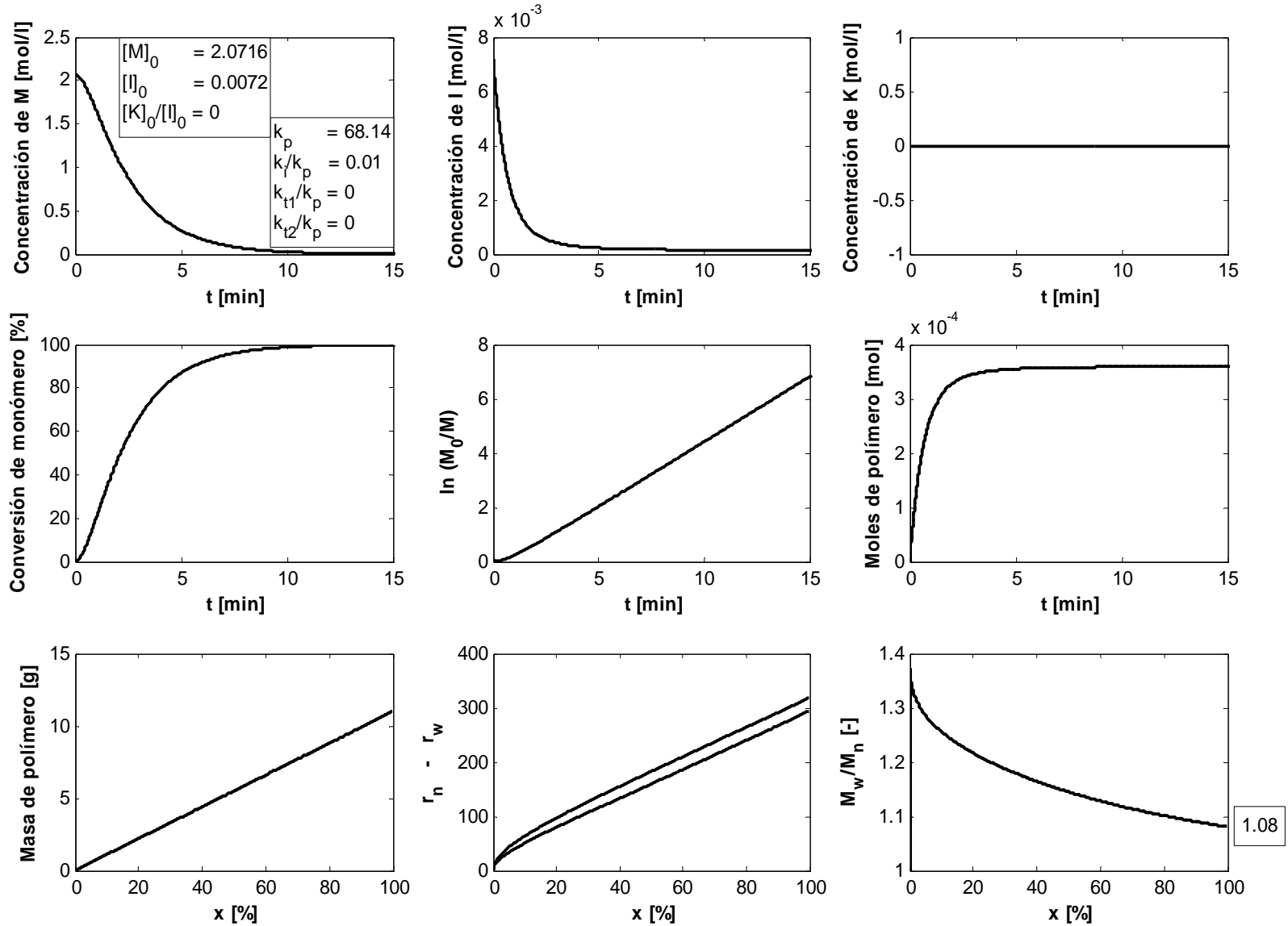
- Curvas negras: DMMs halladas por el modelo diferencial más general
- Curvas rojas: Distr. de Poisson de la misma media.



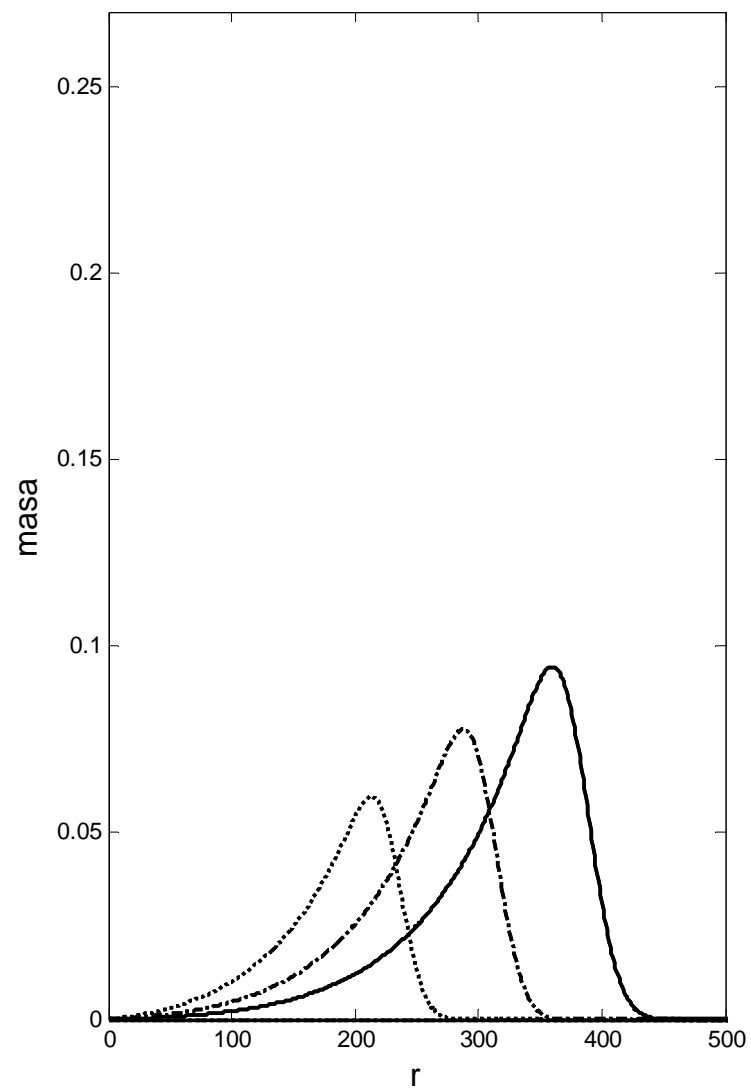
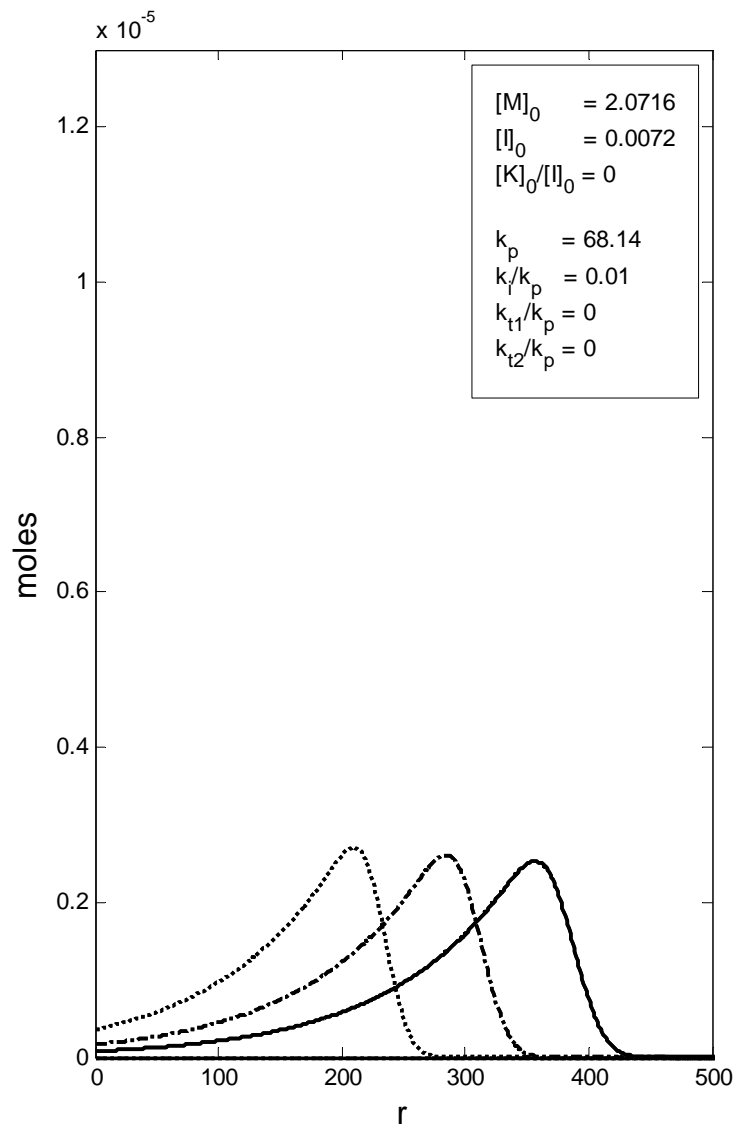
Las predicciones del modelo general coinciden con las de Poisson para medias  $\geq 6$ .

El modelo estadístico exhibe errores a muy bajas conversiones porque no reaccionan todas las moléculas de iniciador  $N_I$ , y no se cumple la condición de  $p = 1/N_I = \text{cte.}$  requerida por la distribución binomial (e indirectamente por la de Poisson).

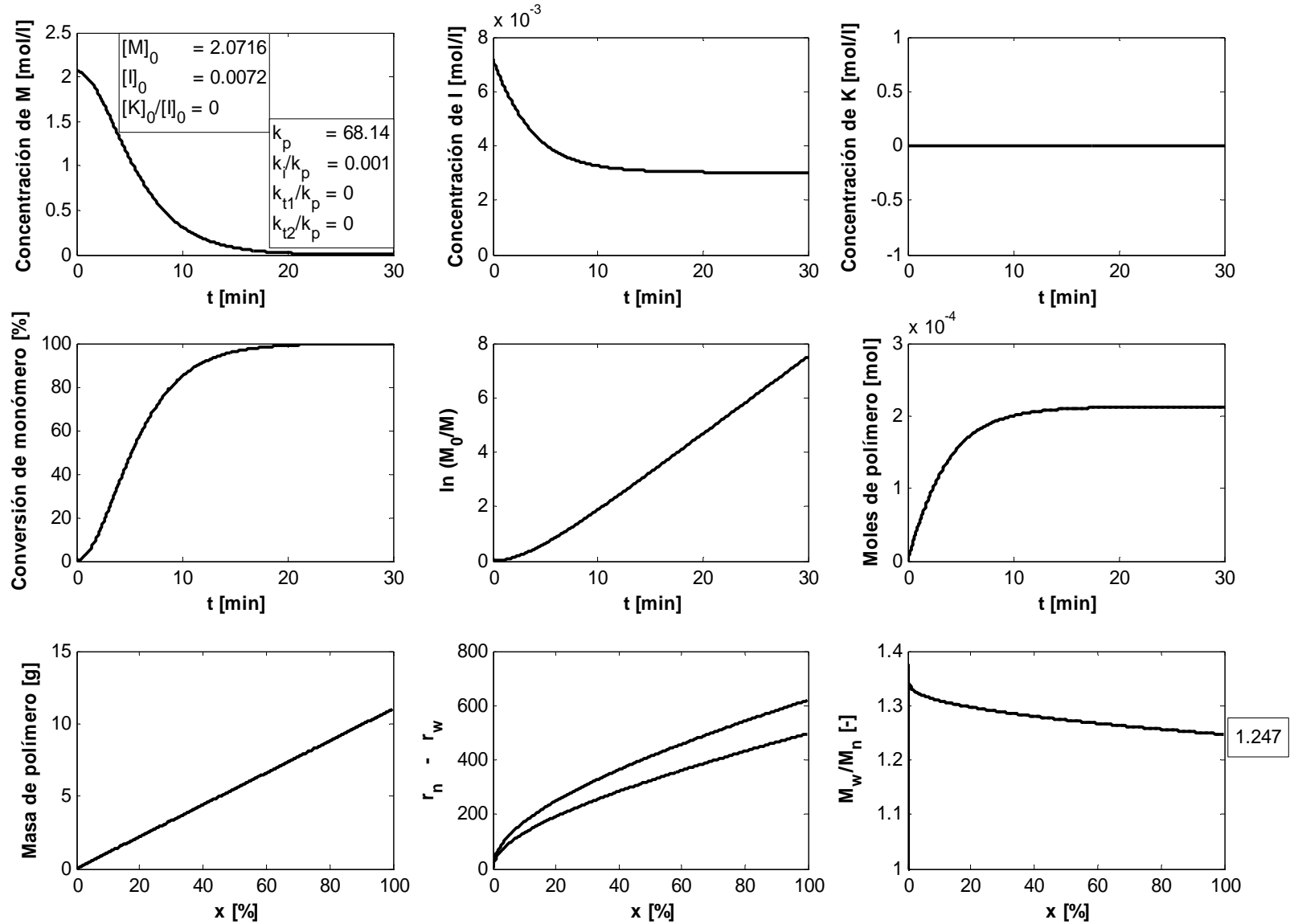
a.2) Sin terminación ( $k_{t1} = k_{t2} = [K]_0 = 0$ ) pero con iniciación lenta ( $k_i/k_p = 0,01$ ).



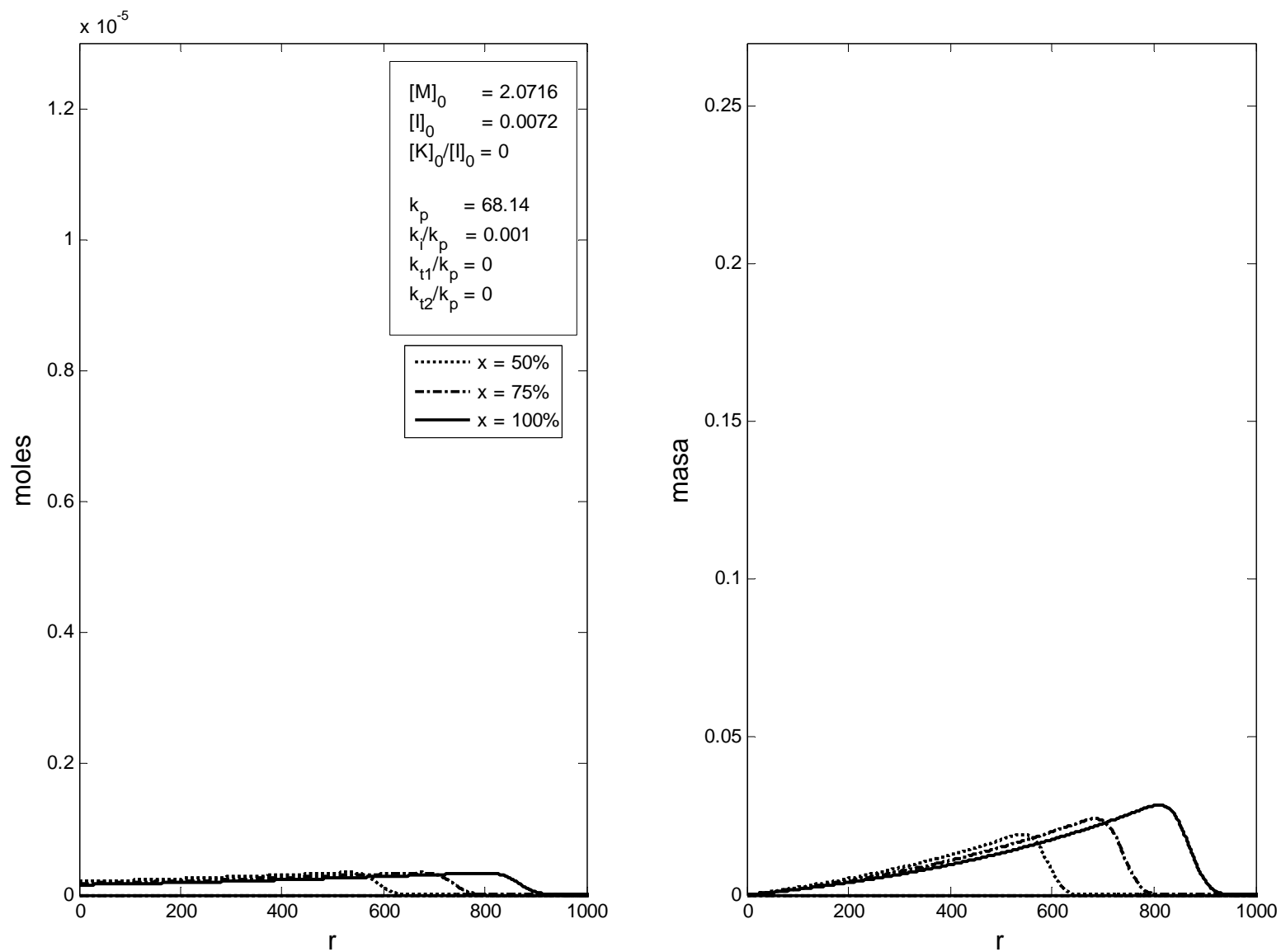
a.2) Sin terminación ( $k_{t1} = k_{t2} = [K]_0 = 0$ ) pero con iniciación lenta ( $k_i/k_p = 0,01$ ).



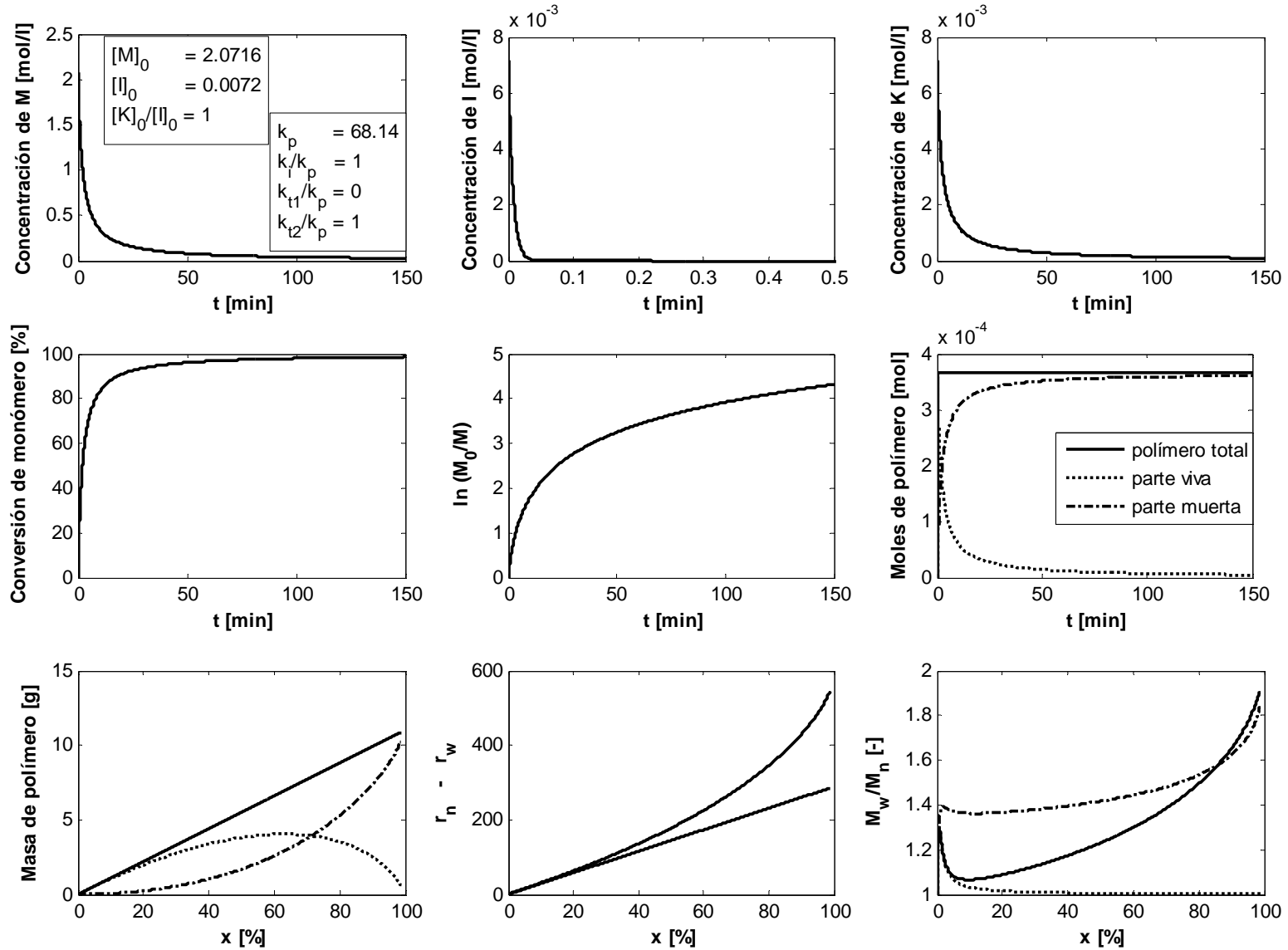
a.3) Caso sin terminación ( $k_{t1} = k_{t2} = [K]_0 = 0$ ) pero con iniciación lentísima ( $k_i/k_p = 0,001$ ).



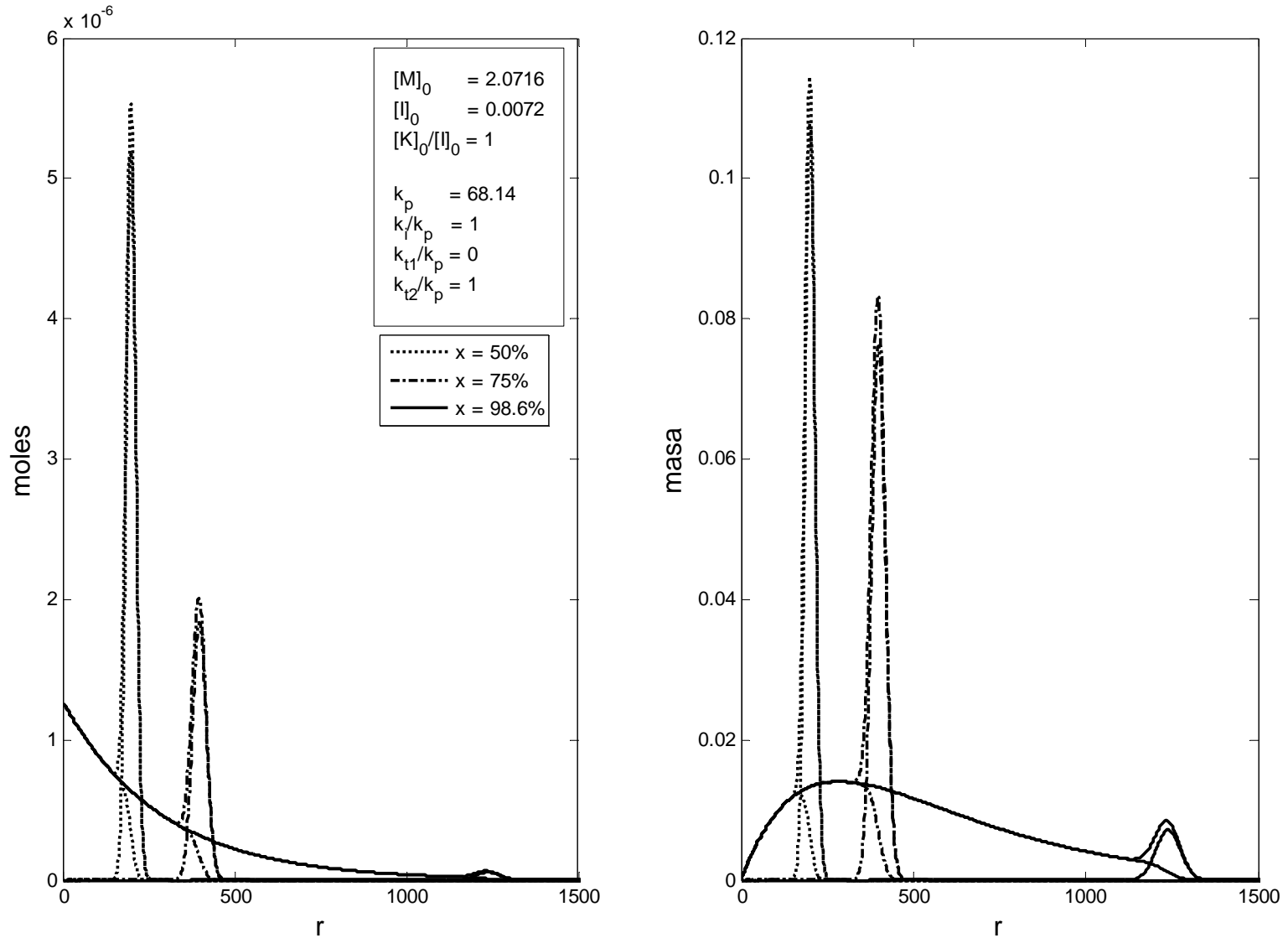
a.3) Caso sin terminación ( $k_{t1} = k_{t2} = [K]_0 = 0$ ) pero con iniciación lentísima ( $k_i/k_p = 0,001$ ). **Distribuciones de Gold**



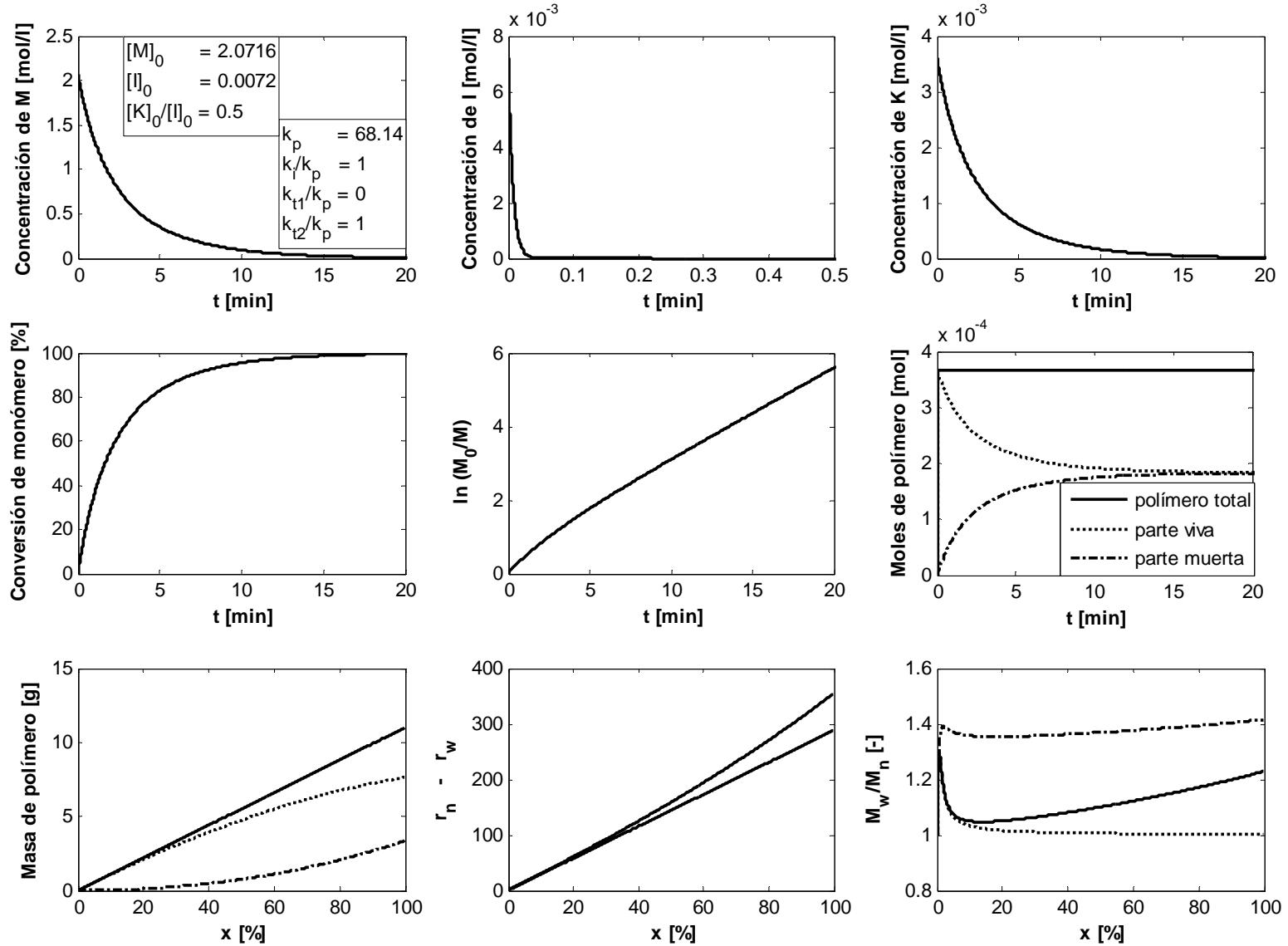
b.1) Iniciación rápida ( $k_i = k_p$ ) pero terminación al polímero ( $k_p = k_{t2} = 1$ ) y ( $[K]_0/[I]_0 = 1$ ): muerte total a  $x = 100\%$



b.1) Iniciación rápida ( $k_i = k_p$ ) pero terminación al polímero ( $k_p = k_{t2} = 1$ ) y ( $[K]_0/[I]_0 = 1$ ): muerte total a  $x = 100\%$ .

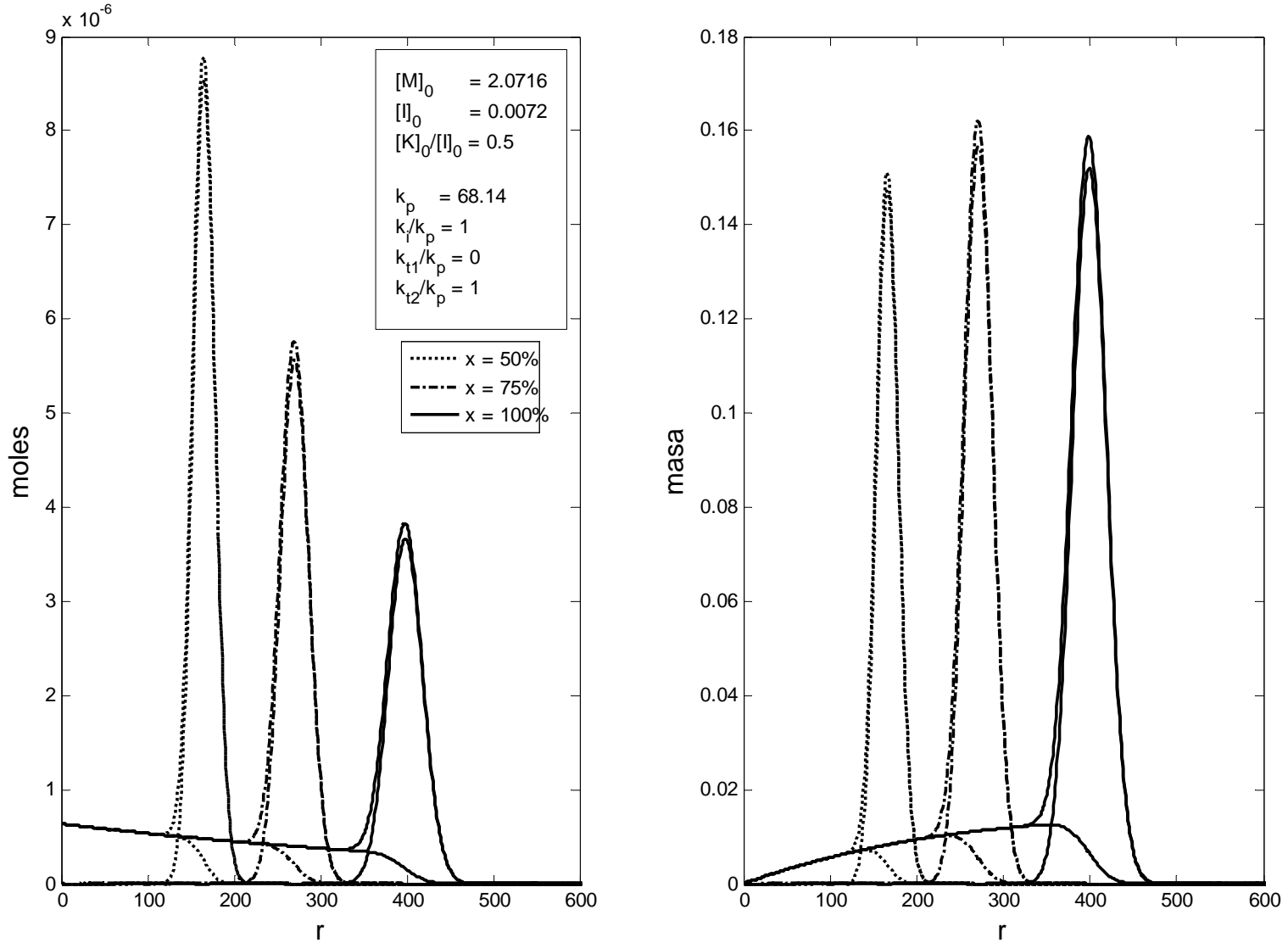


b.2) Iniciación rápida ( $k_i = k_p$ ) pero terminación al polímero ( $k_{t2} = k_p$ ) y ( $[K]_0/[I]_0 = 0,5$ ).

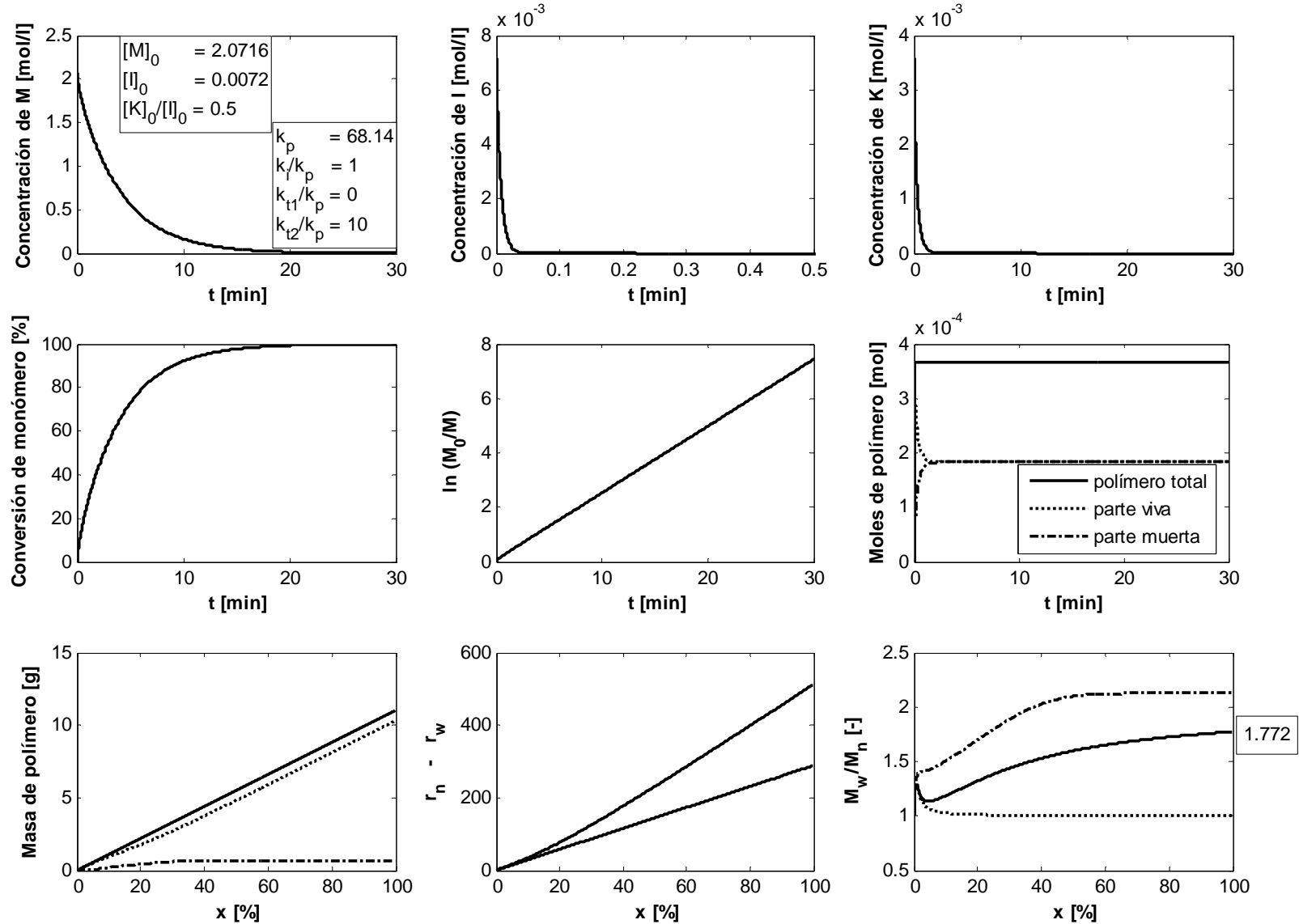




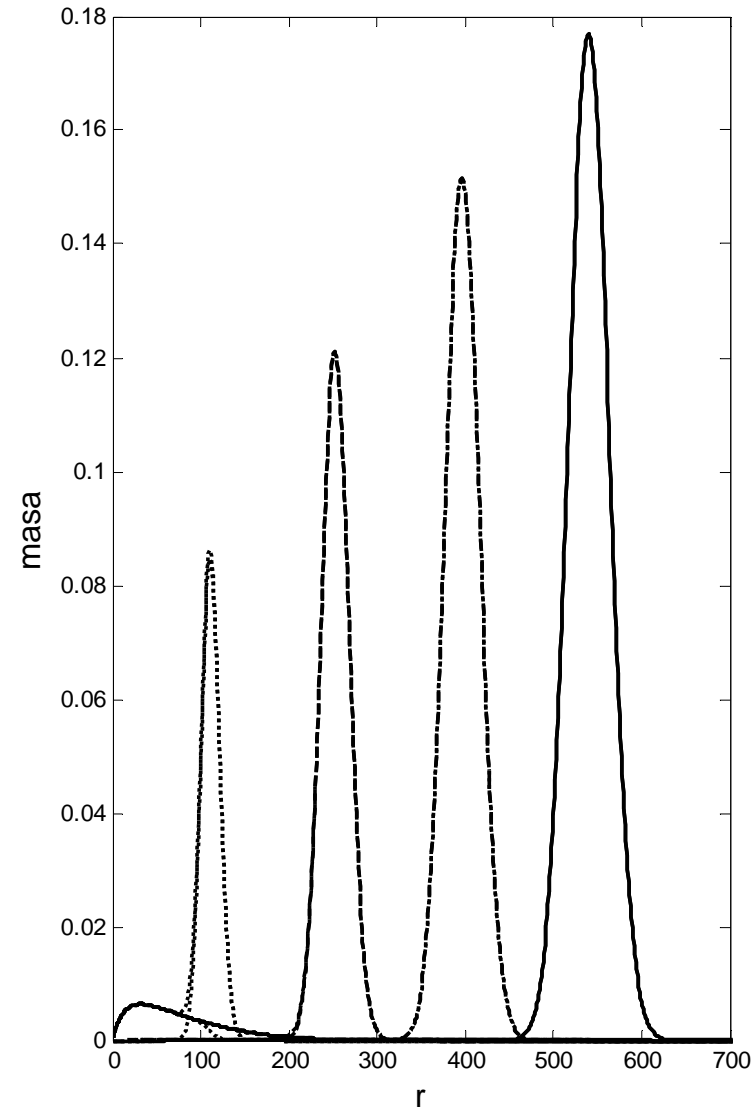
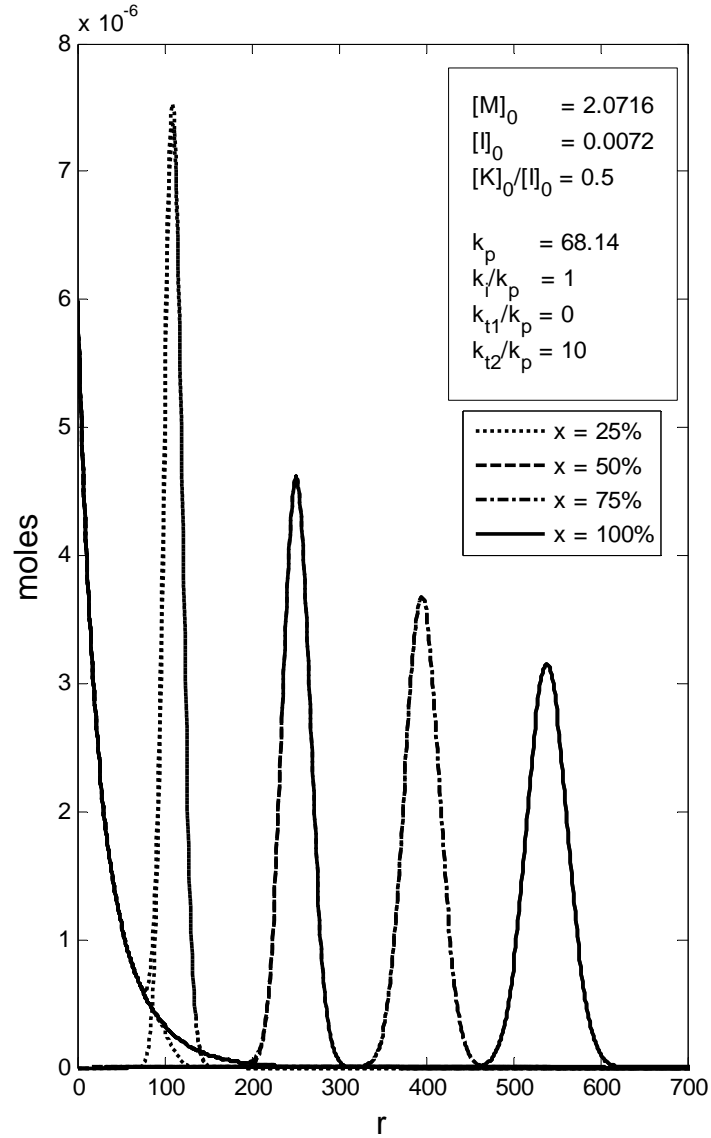
b.2) Iniciación rápida ( $k_i = k_p$ ) pero terminación al polímero ( $k_{t2} = k_p$ ) y ( $[K]_0/[I]_0 = 0,5$ ).



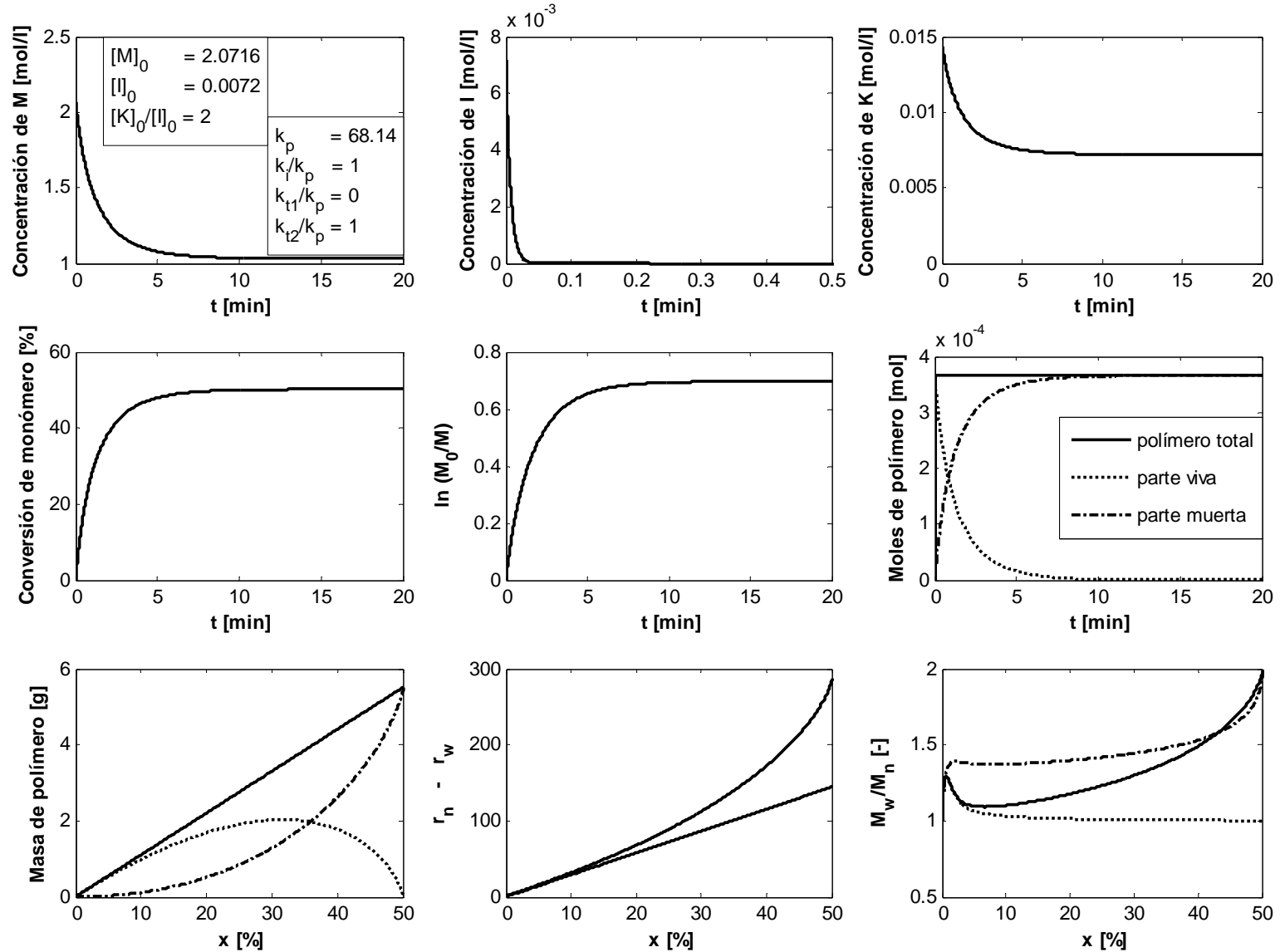
b.3) Iniciación rápida ( $k_i = k_p$ ) pero terminación rápida al polímero ( $k_{t2} = 10 k_p$ ) y ( $[K]_0/[I]_0 = 0,5$ ).



b.3) Iniciación rápida ( $k_i = k_p$ ) con terminación rápida al polímero ( $k_{t2} = 10 k_p$ ) y ( $[K]_0/[I]_0 = 0,5$ ).



b.4) Iniciación rápida ( $k_i = k_p$ ) con terminación al polímero ( $k_{t2} = k_p$ ) y ( $[K]_0/[I]_0 = 2$ ).



b.4) Iniciación rápida ( $k_i = k_p$ ) con terminación al polímero ( $k_{t2} = k_p$ ) y ( $[K]_0/[I]_0 = 2$ ).

