

B.13) POLIMERIZACIONES POR RADICALES LIBRES

Año 2013



Contenidos

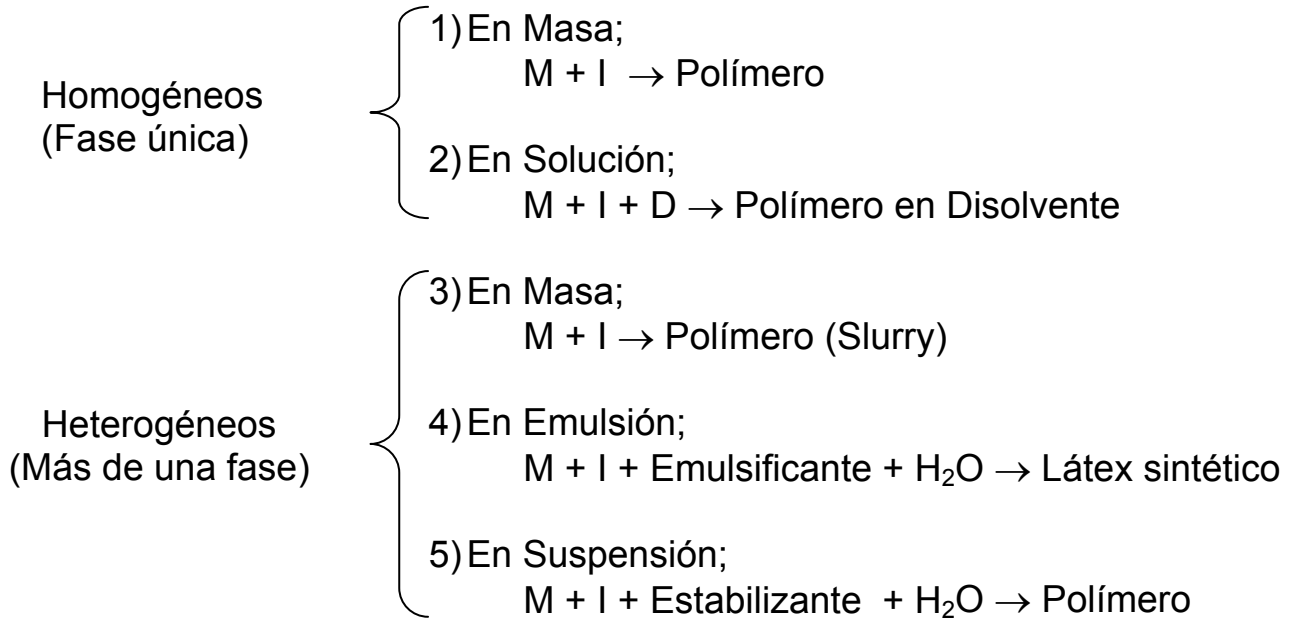
- **Polimerizaciones radicalarias convencionales (CRP) homogéneas:** homopolimerizaciones y copolimerizaciones en solución y en masa
- **Polimerizaciones radicalarias convencionales (CRP) heterogéneas:** procesos en masa, suspensión, emulsión y miniemulsión
- **Polimerizaciones radicalarias controladas o “vivientes” (LRP)**

De todas las polimerizaciones de crecimiento en cadena, las polimerizaciones radicalarias son las más importantes en volumen de producción. Casi el 50% de los polímeros sintetizados a nivel mundial (250 millones tn/año) se producen por esta vía. Las razones fundamentales de este éxito son:

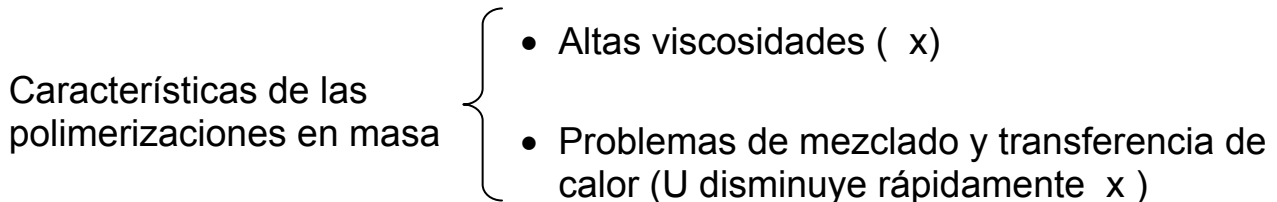
- muchos de los monómeros vinílicos y acrílicos (y los de mayor uso) polimerizan por vía radicalaria;
- las reacciones se pueden llevar a cabo a temperaturas moderadas (< 100 C);
- se requieren menores requerimientos de pureza (tanto en monómeros como en iniciadores) para que la reacción se desarrolle eficientemente; y
- permite la producción de copolímeros por polimerización simultánea de dos o más monómeros en el mismo medio.

POLIMERIZACIONES RADICALARIAS CONVENCIONALES

Clasificación de los Procesos o Métodos



- Masa: son homogéneos o heterogéneos según la solubilidad mutua Monómero/Polímero.



Ejemplos:

- Homogéneo → PS; PVAc; PMMA; LDPE

- Heterogéneo → PVC; PAN; HIPS

- Solución:
 - Homogénea
 - Heterogénea (solución suspendida): solución limitada del polímero en el solvente. Viscosidades solución << viscosidades masa.

- Suspensión: monómero (con I disuelto) disperso en H₂O.
 - Viscosidad gotas aumenta con $\uparrow x$; se obtienen partículas 50-500 μ (diámetro).
 - Viscosidad suspensión no cambia con $\uparrow x$ y es \cong viscosidad medio.
 - Se requiere buena agitación y agentes de estabilización para evitar coalescencia.
- Ejemplo:* PVC, PMMA, PS, SAN, PAN, HIPS
- Emulsión: se dispersa M en H₂O, pero la iniciación ocurre en fase acuosa; se obtienen partículas 0,05 μ - 0,5 μ (diámetro).
 - Aumento de viscosidad muy moderado.
 - Se agregan emulsificantes para estabilizar las partículas.

Ejemplos:

Latex usados como tales: pinturas, adhesivos, recubrimientos, reactivos de diagnóstico (PVAc, poliacrilatos, PSt, copolímeros de St y ácido acrílico).

Productos coagulados: cauchos SBR, NBR, PVC.

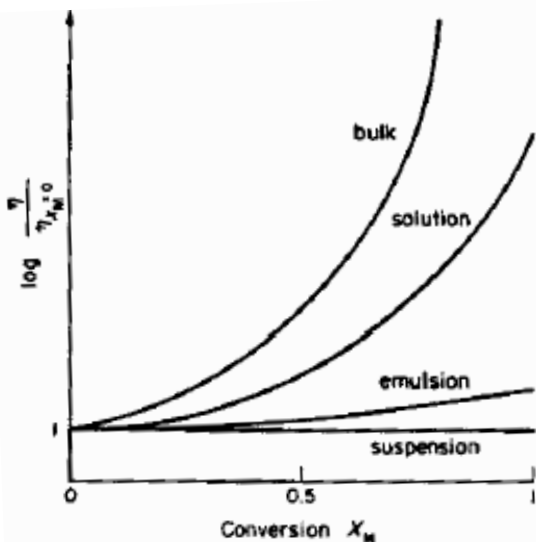


Fig.: Cambio relativo de la viscosidad del sistema de reacción con la conversión de monómero.

Homopolimerizaciones en solución y masa

El mecanismo de reacción comprende las reacciones de iniciación, propagación, transferencias de cadena, terminación.

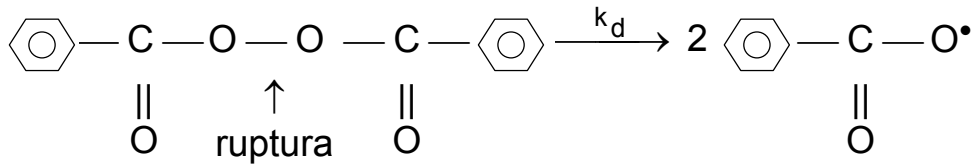
Iniciación

- Hay tres tipos principales de iniciación: *química, térmica, fotoquímica*

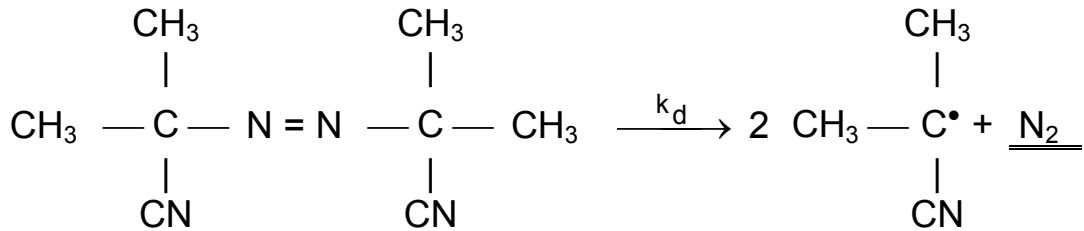
Iniciadores {

- a) Peróxidos
- b) Compuestos azo
- c) Hidroperóxidos
- d) Compuestos órgano-metálicos

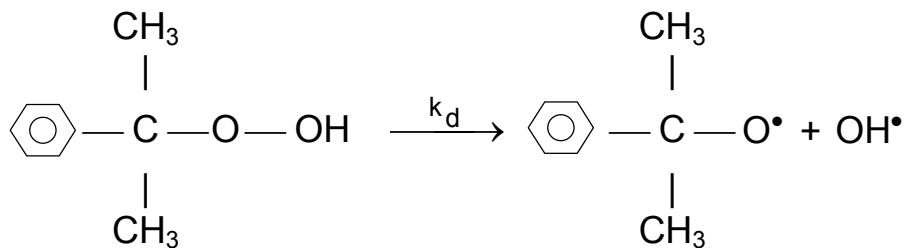
a) Peróxidos: Ej: peróxido de benzoílo (BPO)



b) Compuestos Azo: Ej: 2,2' azobisisobutironitrilo (AIBN)

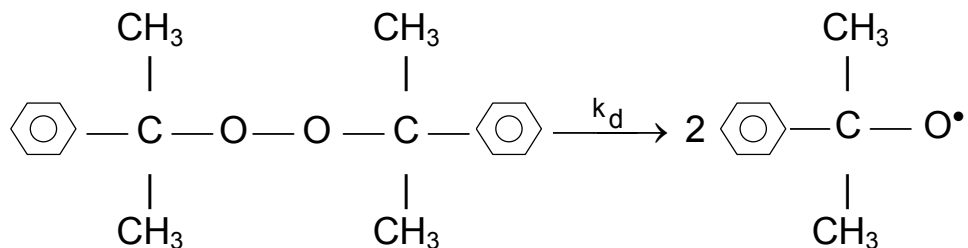


c) Hidroperóxidos: Ej: peróxido de cumilo (ó hidroperóxido de cumilo)

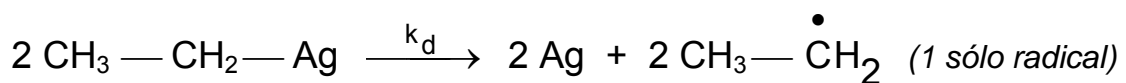


Radicales que pueden tener reactividades diferentes

El peróxido de cumilo es un hidroperóxido que produce dos radicales diferentes. No se lo debe confundir con **el peróxido de dicumilo** que da lugar a 2 radicales iguales según:

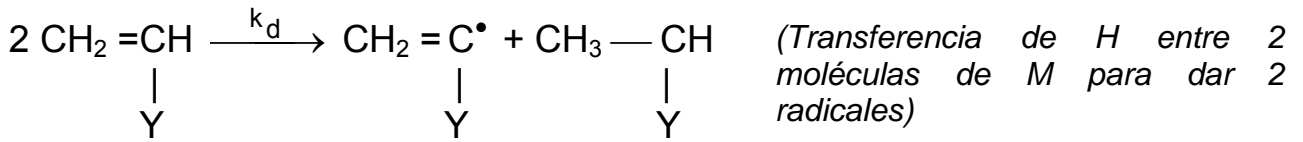


d) Compuestos organometálicos

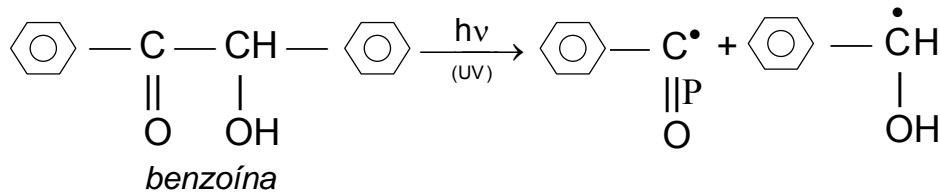


descomponen a T ambiente

- Algunos monómeros, como St y MMA, pueden dar iniciación térmica.
Ej: Polimerización comercial del St a 120°C. No es un buen método para la mayor parte de los monómeros.
- Fotoiniciación con radiación γ o X (alta energía).



- También se pueden usar iniciadores fotosensibles (absorben radiación UV y se descomponen produciendo 2 radicales).

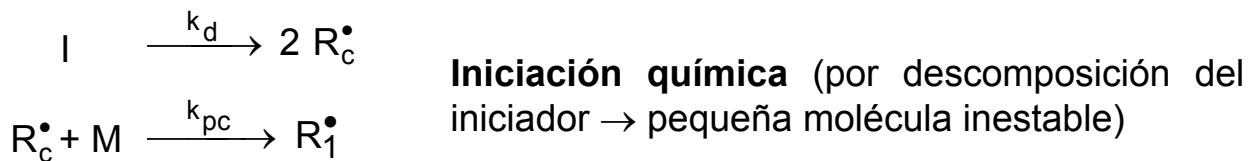


Iniciación Química

La reacción de iniciación comprende estrictamente dos etapas:

- la generación de radicales libres;
- la combinación de los radicales libres con una molécula de monómero (en gral. como ataque a un **doble enlace vinílico**) generando un nuevo radical.

Esquemáticamente



I: iniciador,

R_c^\bullet : radical primario,

M: monómero,

k_d : constante de 1er. orden para la descomposición del I en 2 radicales libres,

R_1^\bullet : radical con una molécula de monómero,

k_{pc} : constante de velocidad de formación de R_1^\bullet

- Velocidad de Iniciación $\underline{\underline{R_i = k_{pc} [\text{R}_c^\bullet] [\text{M}]}}$; $[\text{gmol R}_1^\bullet / \ell \text{ seg}]$ (1)

Balance para R_c^\bullet

Hipótesis de estado pseudo
 ↓ estacionario (HEPE)

$$\frac{d[R_c^\bullet]}{dt} = 2 k_d [I] - k_{pc} [R_c^\bullet][M] \cong 0$$

$$2 k_d [I] \approx k_{pc} [R_c^\bullet][M] \gg \frac{d[R_c^\bullet]}{dt}$$

$$[R_c^\bullet] = \frac{2 k_d [I]}{k_{pc} [M]}$$

Reemplazando en la ecn. (1) resulta:

$$R_i = 2 k_d [I] \quad (1er. orden)$$

Para tener en cuenta el hecho que cada molécula de iniciador que se descompone **no da lugar** a dos moléculas de polímero, se introduce el factor de efectividad de la iniciación **f**. El mismo tiene en cuenta el efecto “caja” o “jaula” → recombinación de radicales iniciadores antes del comienzo de la polimerización. En consecuencia:

$$R_i = 2 f k_d [I] \quad ; \quad 0,5 \leq f \leq 1 \quad (2)$$

El balance de masa para el iniciador se escribe según:

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d [I]$$

$$\ln \frac{[I]}{[I]_0} = -\int_0^t k_d dt$$

$$[I] = [I]_0 \exp \left[-\int_0^t k_d dt \right]$$

Sustituyendo en la ecn. (2) se obtiene para el caso más general (no isotérmico):

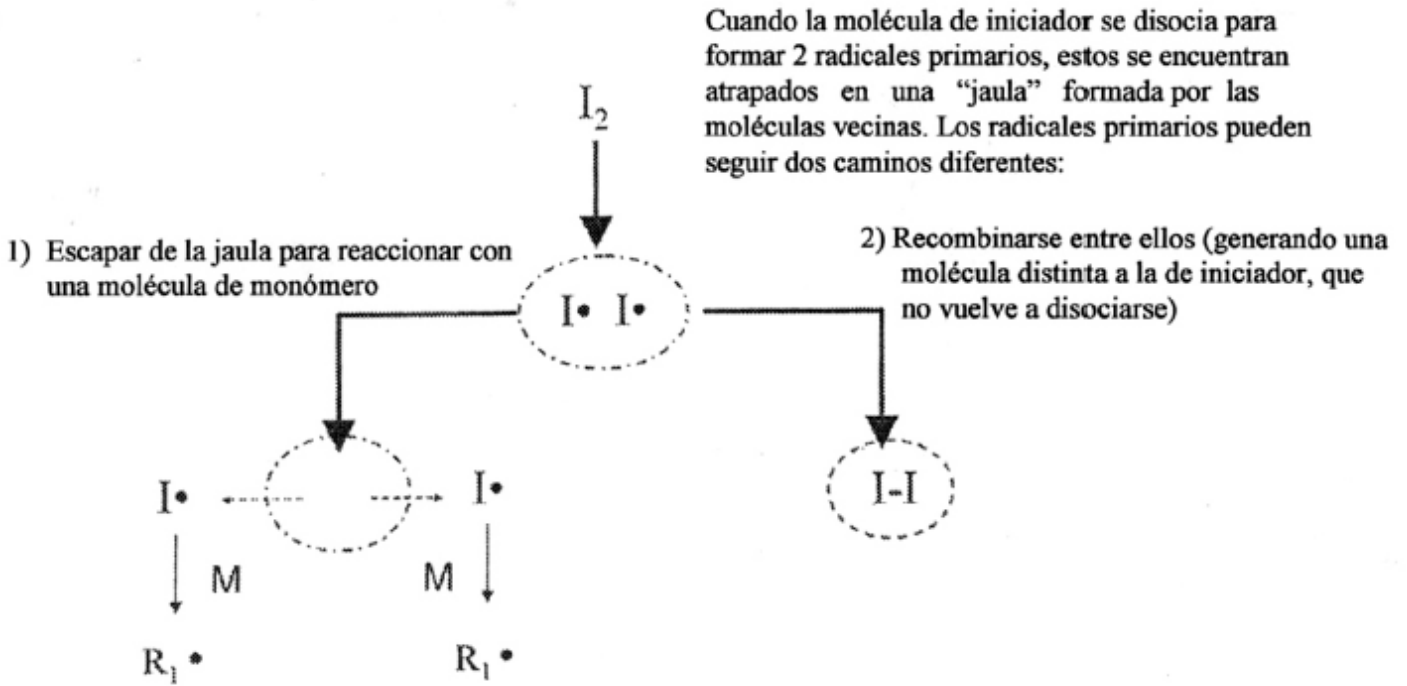
$$R_i = 2 f k_d [I]_0 \exp \left[-\int_0^t k_d dt \right]$$

$$k_d = A \exp \left[-\frac{E_d}{RT} \right]$$

Para $T = cte.$

$$R_i = 2 f k_d [I]_0 \exp (-k_d t)$$

El denominado efecto caja o jaula se esquematiza en la siguiente figura



El factor de efectividad se define como la relación entre la cantidad de cadenas activas generadas y la cantidad total de radicales producidos a partir del iniciador.

El tiempo de vida medio de los iniciadores ($t_{1/2}$) es el tiempo requerido para que la concentración de iniciador se reduzca a la mitad de su valor inicial y se relaciona con la constante de velocidad de descomposición del iniciador a través de:

$$t_{1/2} = 0.693 / k_d$$

TABLE 3-2 Half-Lives of Initiators^{a,b}

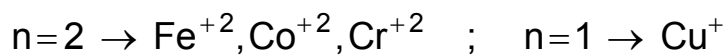
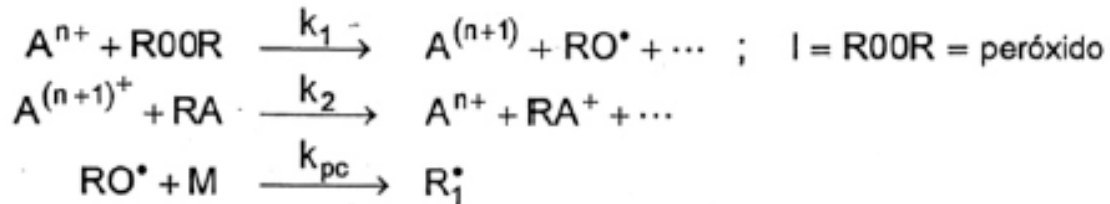
Initiator	Half-Life at					
	50°C	70°C	85°C	100°C	130°C	175°C
Azobisisobutyronitrile	74 h	4.8 h	—	7.2 min	—	—
Benzoyl peroxide	—	7.3 h	1.4 h	20 min	—	—
Acetyl peroxide	158 h	8.1 h	1.1 h	—	—	—
<i>t</i> -Butyl peracetate	—	—	88 h	13 h	18 min	—
Cumyl peroxide	—	—	—	—	1.7 h	—
<i>t</i> -Butyl peroxide	—	—	—	218 h	6.4 h	—
<i>t</i> -Butyl hydroperoxide	—	—	—	338 h	—	4.81 h

^a Data from Brandrup and Immergut [1989], Brandrup et al. [1999], and Huyser [1970].

^b Half-life ($t_{1/2}$) values are for benzene or toluene solutions of the initiators.

Iniciación redox (0-50°C)

Las reacciones de oxidación – reducción se pueden usar para iniciar polimerizaciones por radicales libres. Los iniciadores redox incluyen un ión metálico que produce la transferencia de un electrón.



$$\begin{aligned} R_1 &= \frac{d[R_1^\bullet]}{dt} = k_{pc} [RO^\bullet] [M] \\ \frac{d[RO^\bullet]}{dt} &= k_1 [A^{n+}] [I] - k_{pc} [RO^\bullet] [M] \cong 0 \\ [RO^\bullet] &= k_1 [A^{n+}] [I] / k_{pc} [M] \end{aligned}$$

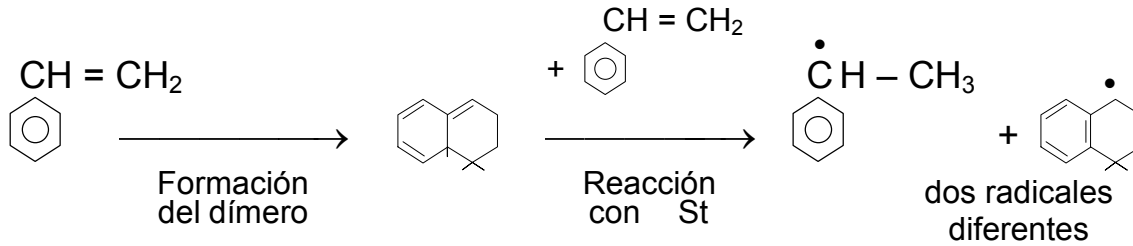
Por lo tanto

$$R_1 = k_1 [A^{n+}] [I] \quad (2do. \text{ orden}) \quad (3)$$

Iniciación Térmica

Cuando se usa iniciación térmica las velocidades de polimerización (autoiniciadas) son mucho menores que las obtenidas con un iniciador (que se descompone térmicamente). La iniciación térmica se debe tener en cuenta en cualquier proceso hecho a T tales que la autoiniciación contribuya significativamente.

En el caso del St, el mecanismo de iniciación involucra la formación del dímero de Diels-Alder, y la transferencia de un átomo de H del dímero a la molécula de St, según:



Aún no se ha podido establecer cuál es el paso controlante de la formación de radicales (formación del dímero ó reacción con St). Sin embargo, debido a que el **orden** $\cong 3$, parecería que el 2do. es el paso más lento.

Dicha reacción fue modelada por Mayo de la siguiente manera:

$$R_i = 2 k_i [M]^3 \quad ; \quad (3\text{er. orden}) \quad (4)$$

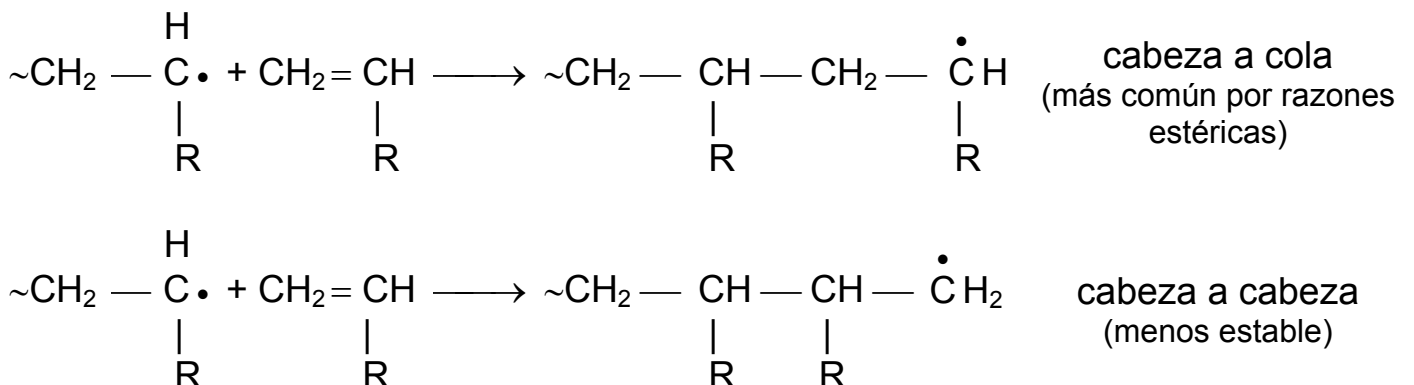
$$k_i = 2 \times 10^{19} \exp[-13810/T] \quad ; \quad [l^2/\text{mol}^2 \text{seg}] \quad , \quad T [^\circ\text{K}]$$

En el caso del metacrilato de metilo (MMA), el mecanismo de iniciación parece similar al del St con un orden de **reacción** $\cong 3$, mientras que para otras polimerizaciones autoiniciadas (térmicas) el mecanismo cinético se desconoce.

Propagación

El crecimiento de la cadena se produce por la **adición** repetida de un monómero sobre el centro activo, con regeneración de este último.

• Monómeros vinílicos



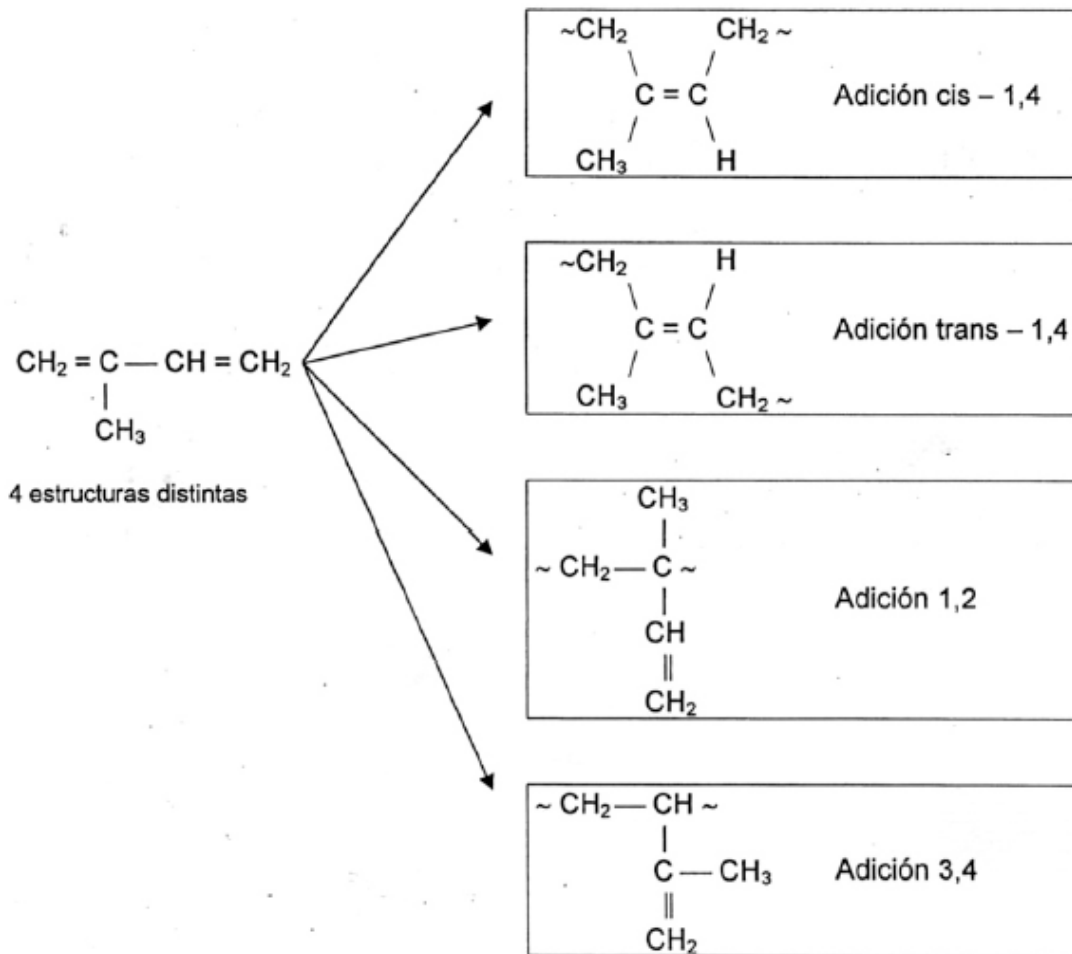
La adición cabeza a cola se espera que sea abrumadoramente predominante, no sólo por razones estéricas sino también por efectos de estabilización por resonancia. En el caso del PVAc hay alrededor de 1-2% de cabeza-cabeza (se puede determinar por RMN de alta resolución) y 98-99% de cabeza-cola. La excepción es cuando los sustituyentes del monómero son pequeños (y no ofrecen problemas estéricos o no

tienen efectos de estabilización por resonancia). Específicamente cuando F es el sustituyente, se obtiene 5-6% de cabeza-cabeza en polifluoruro de vinilo y 15-16% de cabeza-cabeza en polifluoruro de vinilideno.

Por aumento de T, crece la fracción cabeza-cabeza. Esto es porque la propagación se hace menos selectiva (o más random). De todas maneras el efecto es muy pequeño. En PVAc la fracción aumenta de 1 a 2% para un aumento de T de 40 a 100°C. El cambio es > en el caso de polifluoruro de vinilo.

- Monómeros diénicos (2 dobles enlaces)

Ej: 2 metil – 1,3 butadieno



Desde el punto de vista cinético, la primera cuestión a dilucidar sobre las reacciones de propagación es la siguiente:

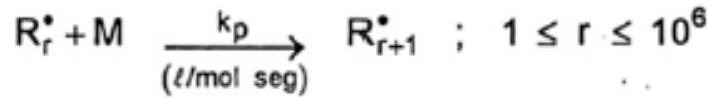
¿Depende la reactividad de las especies propagantes de la longitud de cadena?

Las especies propagantes (de distinto tamaño) no tienen la misma movilidad, sobre todo en la medida que el medio se torna más viscoso.

¿Será la propagación un proceso gobernado por la difusión y depender de la longitud de cadena involucrada?

Para bajas conversiones y/o en presencia de un disolvente la viscosidad varía poco y la propagación no está controlada por difusión porque, a pesar que el movimiento de los macrorradicales puede verse dificultado, el monómero tiene una gran movilidad por ser una molécula pequeña.

Bajo las condiciones antedichas, se puede utilizar una única constante de velocidad de propagación, lo que simplifica el desarrollo cinético. Es decir:



R_r^* : radical libre con r unidades de monómero.

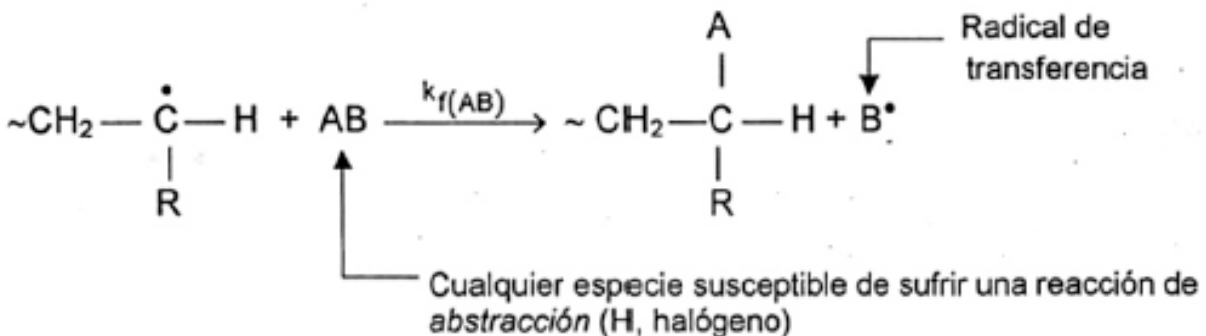
La vida de un radical propagante es de 0,1 – 1 seg. El número de moléculas de monómero adicionadas a un radical/seg = velocidad de reacción por unidad de radical libre = $k_p[M]$.

Ejemplo típico:

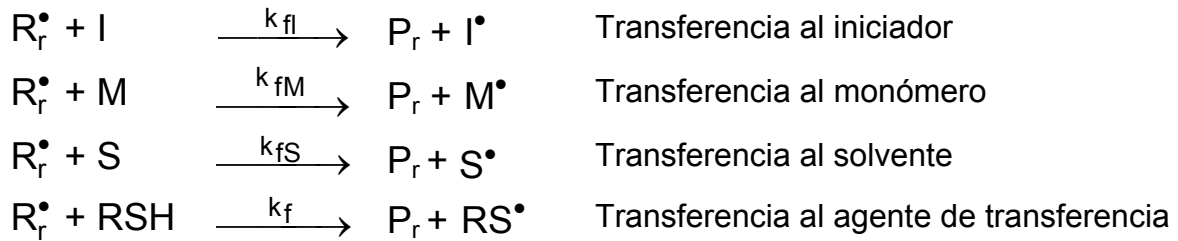
$$\left. \begin{array}{l} k_p = 500 \text{ l/mol seg} \\ [M] = 10 \text{ mol/l} \\ M_m = 100 \text{ g/mol} \end{array} \right\} \begin{array}{l} k_p [M] = 5000 \frac{\text{unidades repetitivas}}{\text{seg}} \\ M = 500000 \text{ g/mol} \end{array}$$

Es decir que una cadena con $M = 500000$ fue radical polimérico durante 1 seg.

Transferencia de Cadena



- En las reacciones de transferencia no se afecta el número de radicales libres.
- AB puede ser: solvente, monómero, iniciador, agente de transferencia (modificador, regulador), polímero.
- Dependiendo de la reactividad de B^* , que puede iniciar una nueva cadena, la velocidad de polimerización se afectará o no. En general es deseable que no cambie, pero ello dependerá de la naturaleza de B^* .

Transferencia a moléculas chicas

P_r : polímero muerto con r unidades repetitivas.

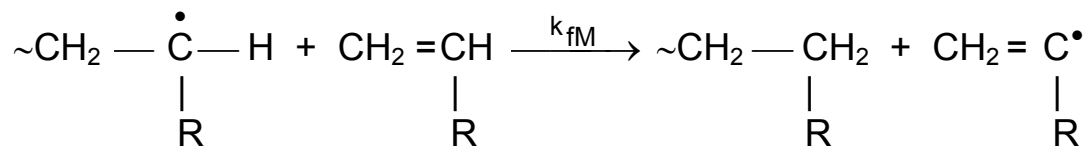
S, M, I, RSH : moléculas de solvente, monómero, iniciador y modificador.

$S^\bullet, M^\bullet, I^\bullet, RS^\bullet$: radicales de transferencia.

Los radicales de transferencia normalmente reaccionan rápidamente con el monómero generando un radical polimérico.

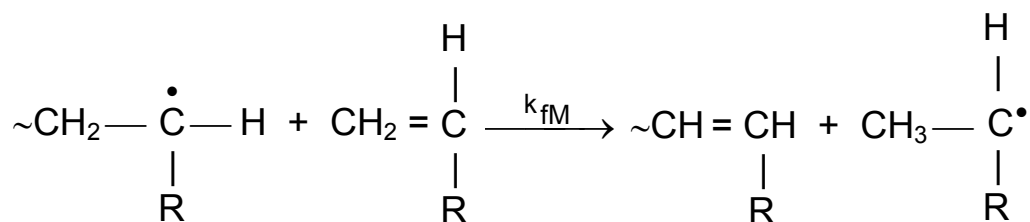
La transferencia a moléculas chicas reduce el peso molecular (corrimiento de la DPM hacia bajos PM's).

La transferencia al monómero controla la DPM de muchos polímeros comerciales. Ej: PVC, PVAc, PSt a alta T



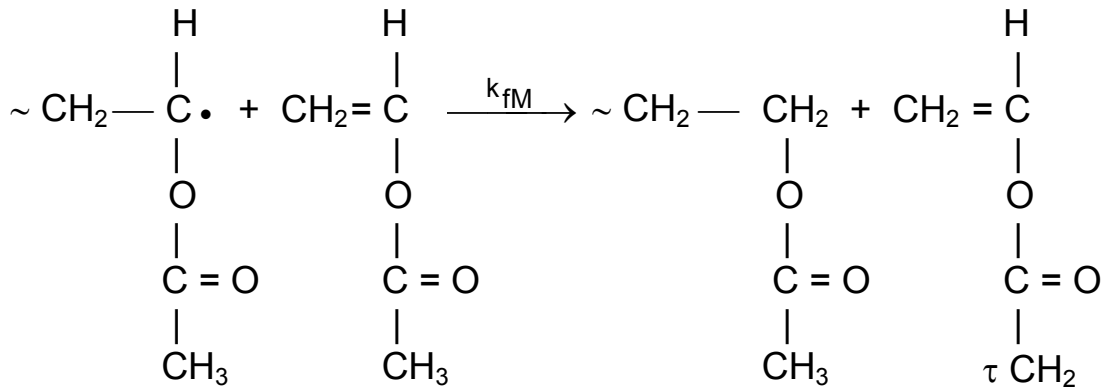
Los radicales formados por *transferencia al monómero*, al propagar generan polímeros con dobles enlaces terminales, cuya posterior reacción puede dar lugar a la formación de **ramificaciones largas**.

La transferencia de un H puede ocurrir desde el monómero al radical propagante, como se muestra en la reacción anterior, o en dirección opuesta según:

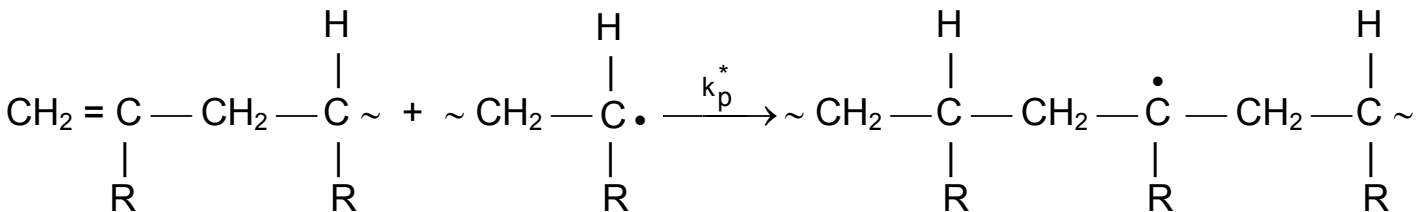


Bajo cualquiera de las dos reacciones queda un doble enlace terminal en la cadena de polímero (inmediatamente como en esta última reacción o después de la propagación y terminación del radical mostrado en la reacción precedente).

Las reacciones de transferencia al monómero también pueden ocurrir con grupos laterales de algunos monómeros. Por ejemplo con VAc:



La reacción con doble enlace terminal es del tipo:



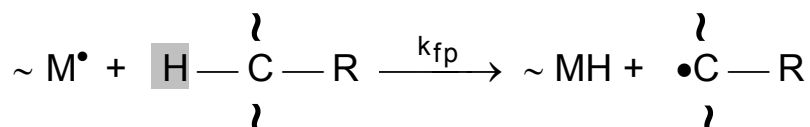
Este radical al propagar da lugar a una ramificación trifuncional.

Transferencia al Polímero

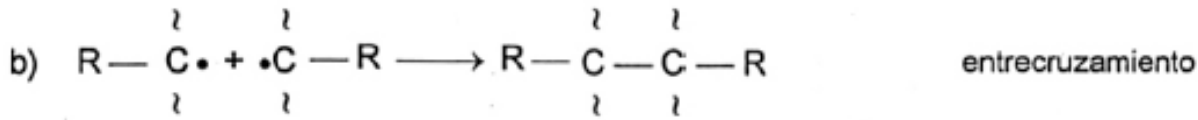
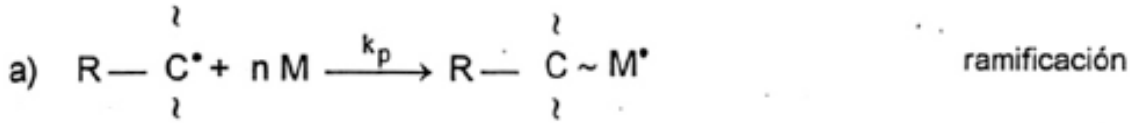


Estas reacciones no cambian el número de moléculas de polímero y por lo tanto no afectan el \bar{M}_n ; pero si aumentan \bar{M}_w y D_n . Además dan lugar a **ramificaciones largas**, las que producen un corrimiento de la DPM a altos PM's.

El \bar{M}_n no varía por transferencia al polímero porque no se modifica el número total de moles de polímero. Como $\bar{M}_n = \text{masa/nro. de moles}$ y la masa depende sólo de la conversión (que se ve afectada por la propagación y no por otras reacciones), entonces \bar{M}_n no cambia. Por el contrario, \bar{M}_w varía porque reaccionan cadenas de polímero y por lo tanto aumentan su longitud. Hay mayor cantidad de cadenas más largas.



El radical formado en esta reacción propaga o termina según:



El número de átomos (lábilés) en la cadena de polímero que pueden reaccionar es proporcional al número de unidades de monómero que tiene la cadena; y por lo tanto la velocidad de transferencia al polímero será proporcional a la **masa** de polímero y **no al número de moles del mismo**.

Terminación

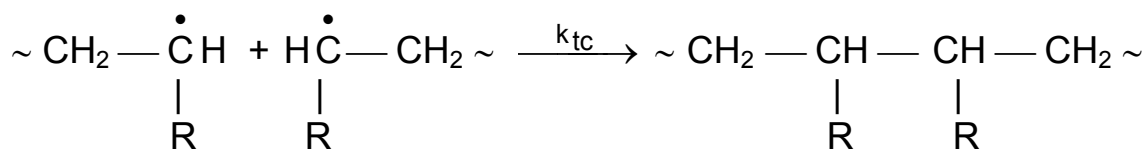
La terminación puede ocurrir según:

- reacción bimolecular entre 2 radicales poliméricos;
- reacción bimolecular entre 1 radical polimérico y 1 radical primario.

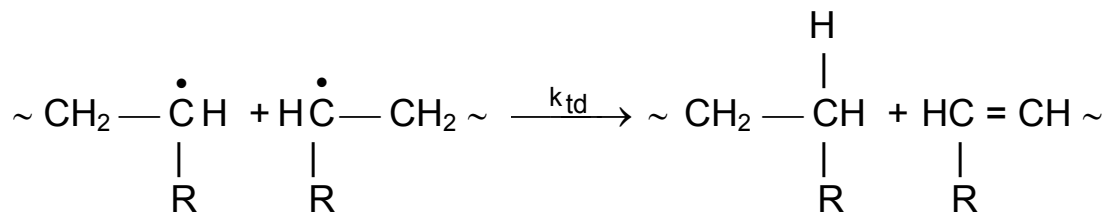
Se puede probar que la terminación con un radical primario es despreciable frente a la terminación entre radicales poliméricos. Los radicales **primarios tienen una probabilidad mucho mayor de propagar**.

La terminación puede ocurrir por combinación y por desproporción.

Combinación



Desproporción



doble enlace terminal

En este caso un H se transfiere de una cadena de polímero a la otra.

$$10^6 \ell / \text{mol seg} < k_{tc}, k_{td} < 10^8 \ell / \text{mol seg}$$

Las reacciones de combinación y desproporción pueden ocurrir simultáneamente. Su importancia relativa depende de la T de reacción.

Ejemplos:

- PVC, PVAc → terminación exclusivamente por desproporción;
- PMMA → ambas a bajas T, sólo desproporción a altas T;
- PSt → terminación por combinación entre 25-230°C.

Las reacciones de propagación y transferencia no contribuyen a la producción o consumo neto de radicales libres. Se produce un radical libre cada vez que se consume otro. Por lo tanto:

- la formación de radicales se debe a la *iniciación*;
- su consumo es consecuencia de las reacciones de *terminación*.

Las concentraciones de radicales son de $10^{-6} - 10^{-8} \text{ mol}/\ell$ y alcanzan un nivel estacionario en $\cong 1 \text{ seg}$.

Sea $[R^\bullet]$ la concentración total de radicales; y supongamos que la velocidad de terminación es independiente de la longitud cadena, entonces:

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = R_i - (k_{tc} + k_{td}) [R^\bullet]^2$$

Aplicando la hipótesis de estado pseudo estacionario (HEPE), resulta:

$$R_i \approx (k_{tc} + k_{td}) [R^\bullet]^2 \gg \frac{d[R^\bullet]}{dt}$$

$$[R^\bullet] = \left(\frac{R_i}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Es decir que sólo las reacciones de iniciación y terminación afectan la concentración total de radicales libres. Cerca de $t=0$ hay un pequeño tiempo de inducción, en el que $[R^\bullet]$ crece desde cero. En consecuencia, dado que las polimerizaciones demoran horas, la HEPE es adecuada en la mayor parte de los casos de interés práctico.

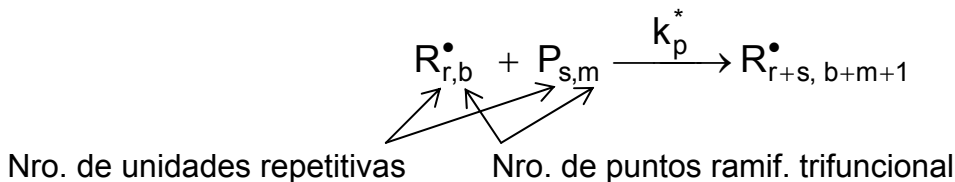
Reacciones con dobles enlaces internos, terminales y formación de Ramificaciones largas

Reacción con doble enlace terminal

Vimos que: $\left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Transferencia al monómero} \\ \bullet \text{ Terminac. por desproporción} \end{array} \right\}$ dan lugar a macromoléculas con doble enlace terminal

Esos dobles enlaces pueden reaccionar con un radical polimérico generando un nuevo centro activo, cuya posterior propagación dará lugar a una cadena ramificada.

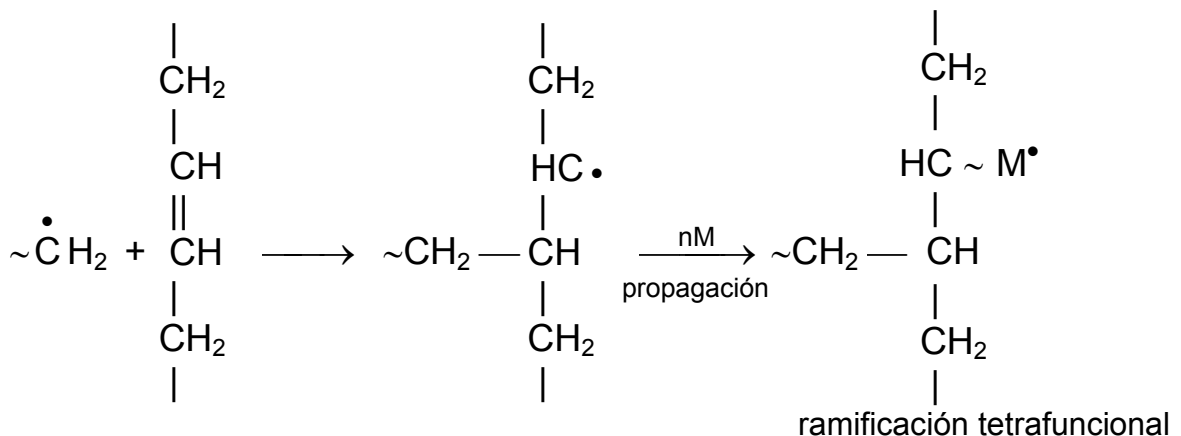
Al igual que las reacciones de transferencia al polímero, las reacciones con dobles enlaces terminales producen **ramificaciones trifuncionales** (la longitud de las ramas es aproximadamente igual a la longitud de la cadena principal).



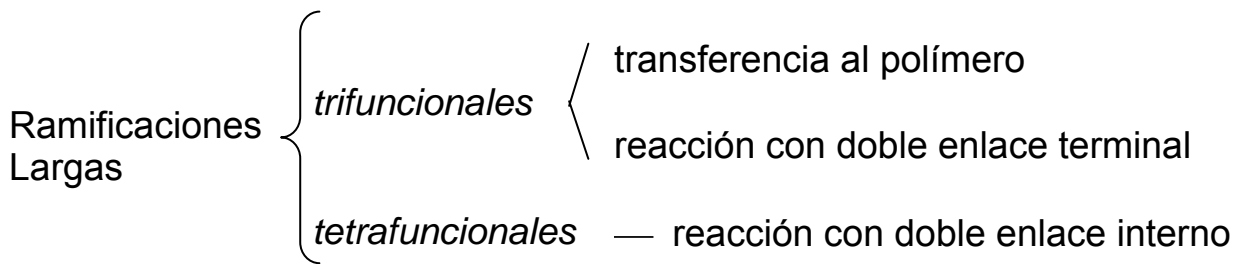
donde $P_{s,m}$ tiene al menos un doble enlace terminal.

La reacción con doble enlace terminal es similar a una propagación (propagación con el polímero) y \therefore se espera que $k_p^* \approx k_p$. Ej: para PVAc $k_p^* = 0,8 k_p$ (se puede reducir a altas conversiones). Estas reacciones reducen el número de moléculas de polímero muerto y \therefore aumentan \bar{M}_n y \bar{M}_w .

Reacción con doble enlace interno



En resumen:



Control difusivo de las reacciones

Las reacciones estudiadas involucran:

- dos moléculas pequeñas: **iniciación**
- una molécula pequeña y otra grande: **propagación, transferencia a moléculas chicas, terminación con radicales primarios**
- dos moléculas grandes: **transferencia al polímero, reacción con dobles enlaces, terminación**

Las reacciones de *terminación* son las más afectadas por el control difusivo (aún a conversiones y viscosidades moderadas), lo que tiene efecto sobre $[R^\bullet]$, la velocidad reacción y la DPM.

• Efecto Trommsdorf, “gel” ó Norrish-Smith

Se produce una aceleración en la velocidad de polimerización, debida a una “disminución” en la constante de velocidad de terminación. La reacción química entre los macrorradicales es un proceso rápido, mientras que la difusión (o movimiento) de las cadenas crecientes es relativamente lenta, sobre todo a medida que la polimerización progresa (por el aumento de la viscosidad del medio), lo que conduce a una disminución de la velocidad de difusión de los radicales.

La reacción de terminación se puede observar como un proceso en serie, que involucra a la difusión y posterior reacción química de los macrorradicales.

$$\frac{1}{k_t} \approx \frac{1}{k_{t_{dif}}} + \frac{1}{k_{t_{qca}}}$$

Físicamente es más apropiado ver a dicho proceso en serie como de tres etapas:

- i) primero los dos macrorradicales se acercan (*difusión traslacional*);
- ii) luego se reacomodan para que se aproximen los extremos de la cadena (*difusión segmental*); y
- iii) finalmente ocurre la *reacción química* (siendo esta última normalmente mucho más rápida que los procesos difusivos).

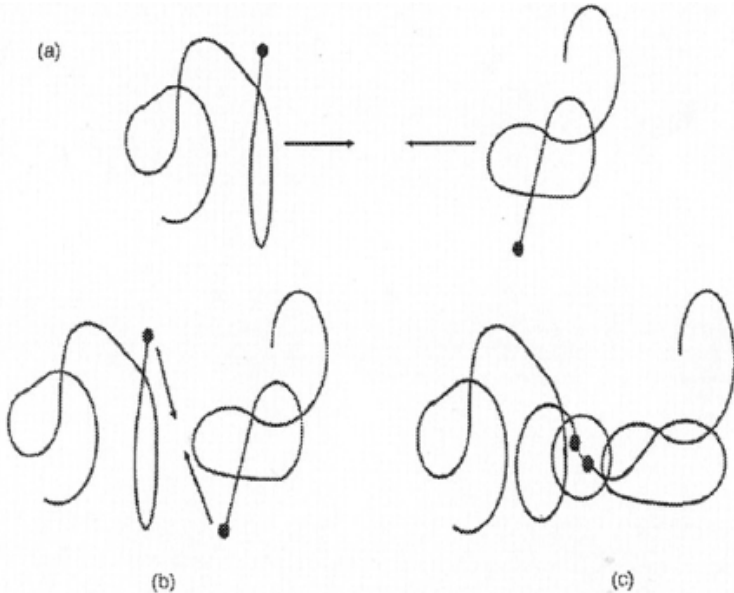


Fig.: Procesos involucrados en la reacción de terminación: a) difusión traslacional, b) difusión segmental, c) reacción química.

De acuerdo a este modelo, es obvio que cuando la difusión se ve impedida, *la química deja de ser un factor determinante en la velocidad del proceso de terminación* y entonces k_t **debe decrecer**. Este fenómeno tiene influencia sobre $[R^\bullet]$, la velocidad reacción y la DPM. Así se produce un aumento de la $[R^\bullet]$ y una *autoaceleración de la reacción*. Esta reducción de k_t varía con la conversión, porque el proceso de difusión normalmente cambia con el avance de la polimerización.

• Efecto vítreo

Bajo ciertas condiciones, las reacciones de propagación se ven controladas por difusión, Así por ejemplo, si $T_{\text{reac}} < T_g$ (polím + monómero), entonces la “solución de polímero en el monómero” se transformará en un **vidrio** y la reacción se detendrá. Esto se debe a que en un vidrio aún las moléculas muy pequeñas tienen movilidad muy baja, produciéndose una “**reducción**” de k_p . Se llega a una conversión límite \Rightarrow “colapso de la reacción”.

Ejemplos: Polimerización en masa del MMA

1) $T = 70^{\circ}\text{C}$

$T_{g\text{PMMA}} = 110^{\circ}\text{C};$

$T_{g\text{PMMA/MMA}(10\%)} \cong 70^{\circ}\text{C}$

A esta T la polimerización se detendrá al 90% de conversión.

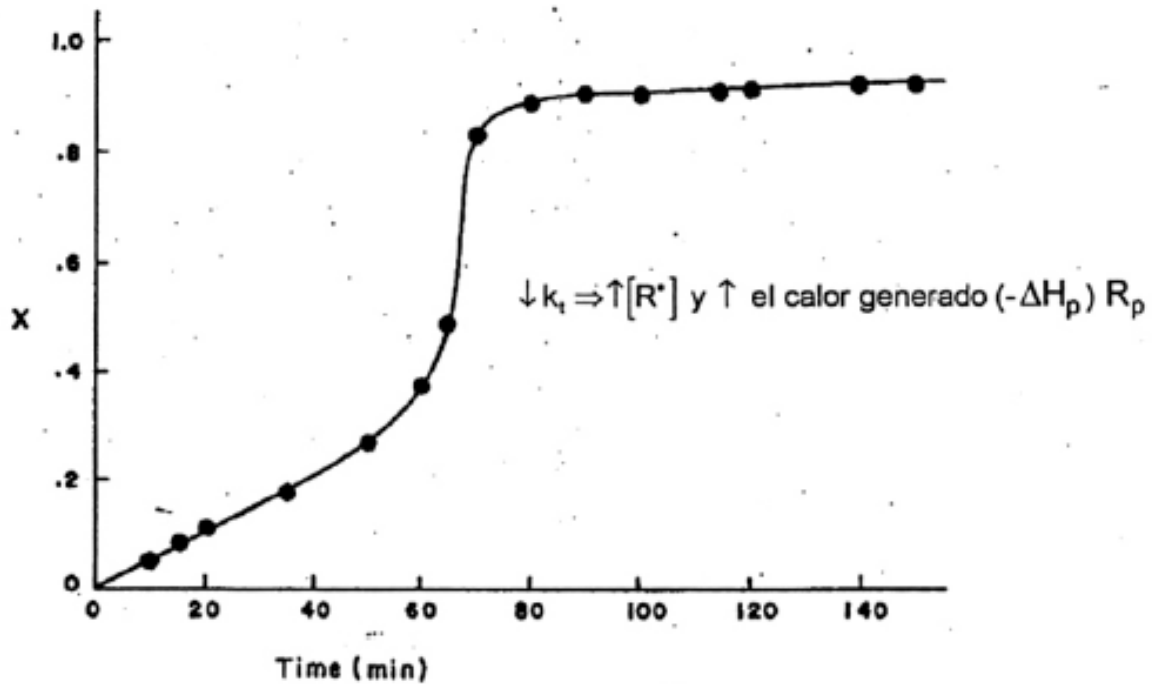


Figura 1: Influencia del control difusivo sobre el perfil de conversión.

- La autoaceleración se produce porque la “reducción de k_t ” (“efecto gel”) da lugar a un aumento de la $[R^\bullet]$, lo que genera un aumento de R_p y del calor generado por la reacción.
- El “colapso de la reacción” después de los 80 minutos y a conversión del 90% se produce por “efecto vítreo”.

2) $T = 22,5^{\circ}\text{C}$

• Ecuaciones Empíricas

$$\frac{k_{td}}{k_{td}^{\circ}} = \left(\frac{1}{1-x}\right)^2 \exp\left[2(A_1 x + A_2 x^2)\right]$$

$$A_1 = a_1 T - a_2$$

$$A_2 = a_3 T - a_4$$

• Modelos¹

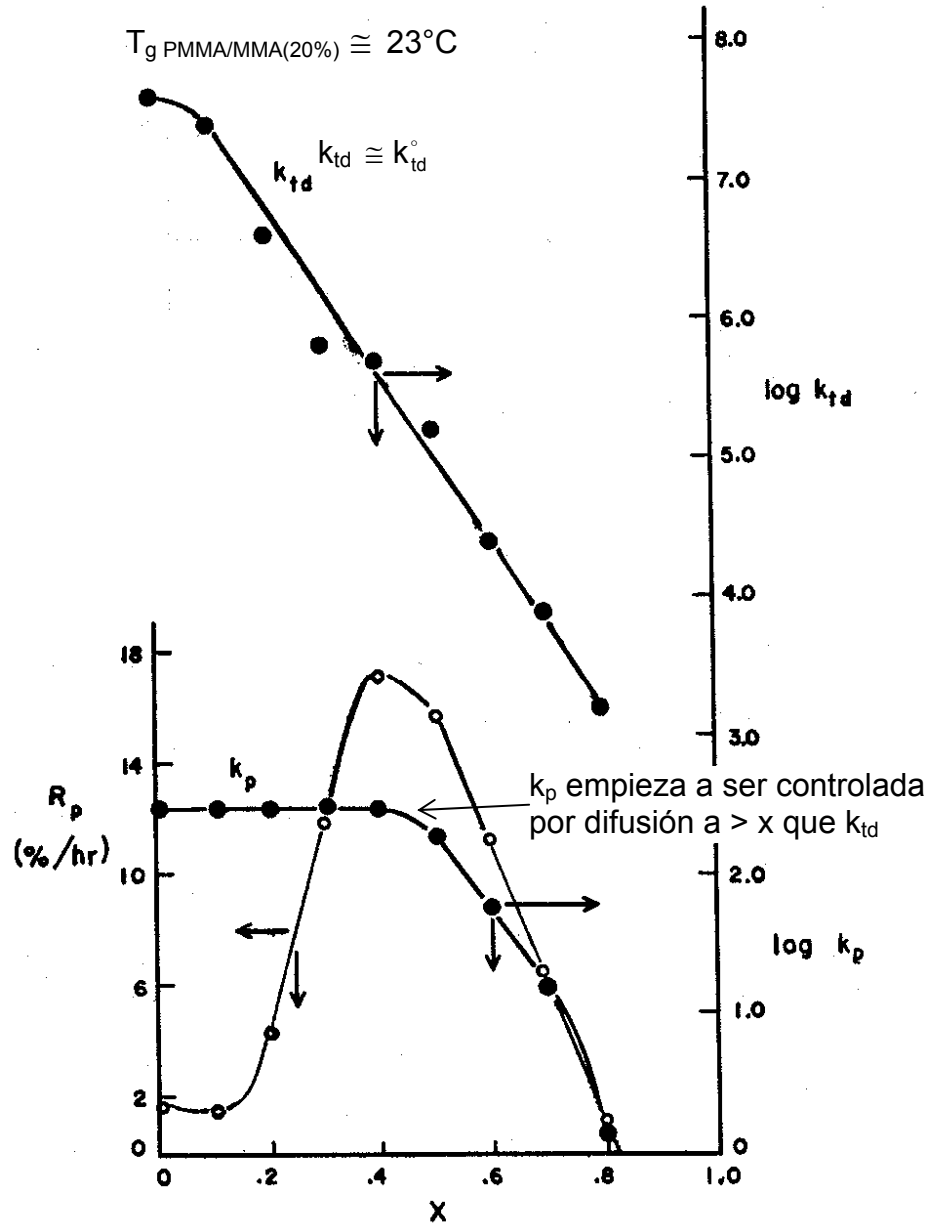


Figura 2: Influencia del control difusivo sobre k_{td} , k_p y R_p .

En el intervalo $0 < x < 0.8$; k_p cae de $350 - 1,4 \text{ l/mol seg}$

k_{td} cae de $4 \times 10^7 - 1,5 \times 10^3 \text{ l/mol seg}$

- k_p comienza a ser controlada por difusión a mayores conversiones que k_{td} .
- La reacción "colapsa" a conversiones cercanas al 80%.

¹ - A.D. Schmith, W.H. Ray, Chem. Eng. Sci., Vol.36, pag.1401 (1981). (Efectos gel y vítreo → review)
 - E.D. Marten, A.E. Hamielec, ACS Symp. Ser., 104, 43 (1978). (Modelo de volumen libre)

¿Qué otras reacciones podrían verse “controladas por difusión”?

Las reacciones que involucran a 2 moléculas grandes: *transferencia al polímero* y *reacción con dobles enlaces (internos y terminales)*

Además, pueden ocurrir los siguientes efectos, que se ven acentuados cuando se trabaja a altas conversiones, a elevadas concentraciones de polímero y/o en “sistemas entrecruzados”:

- “Reducción” del factor de efectividad f de la iniciación, por disminución de la velocidad de difusión de los radicales primarios fuera de la “jaula”.
- “Inactivación” de radicales o grupos funcionales por atrapamiento (en “sistemas entrecruzados”). Los radicales pendientes de la red polimérica pueden quedar en localizaciones inaccesibles para los demás grupos reactivos, por lo que a los fines prácticos quedan “desactivados”. Lo mismo les puede ocurrir a los grupos funcionales de la cadena que se mantienen sin reaccionar. Esta es otra de las razones por las que no se llega a la conversión completa de los monómeros.

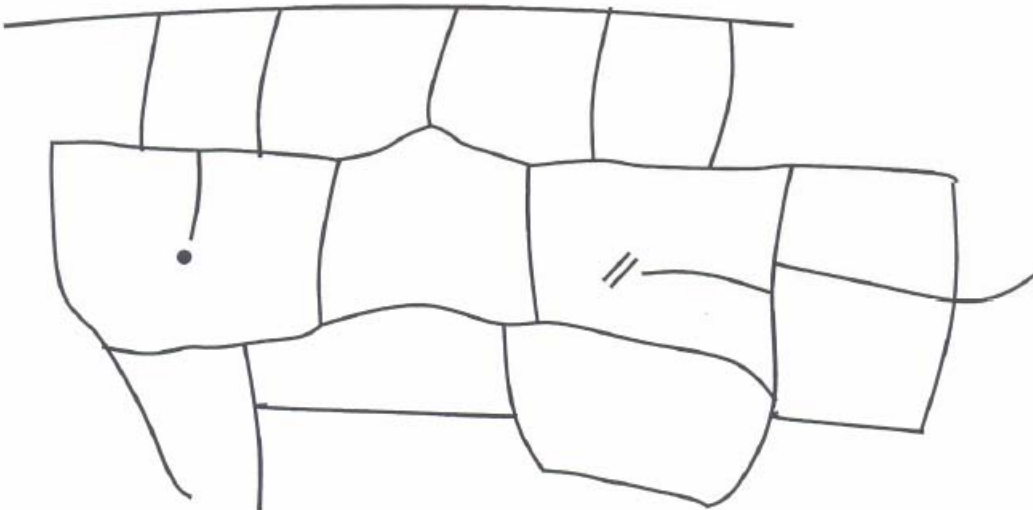


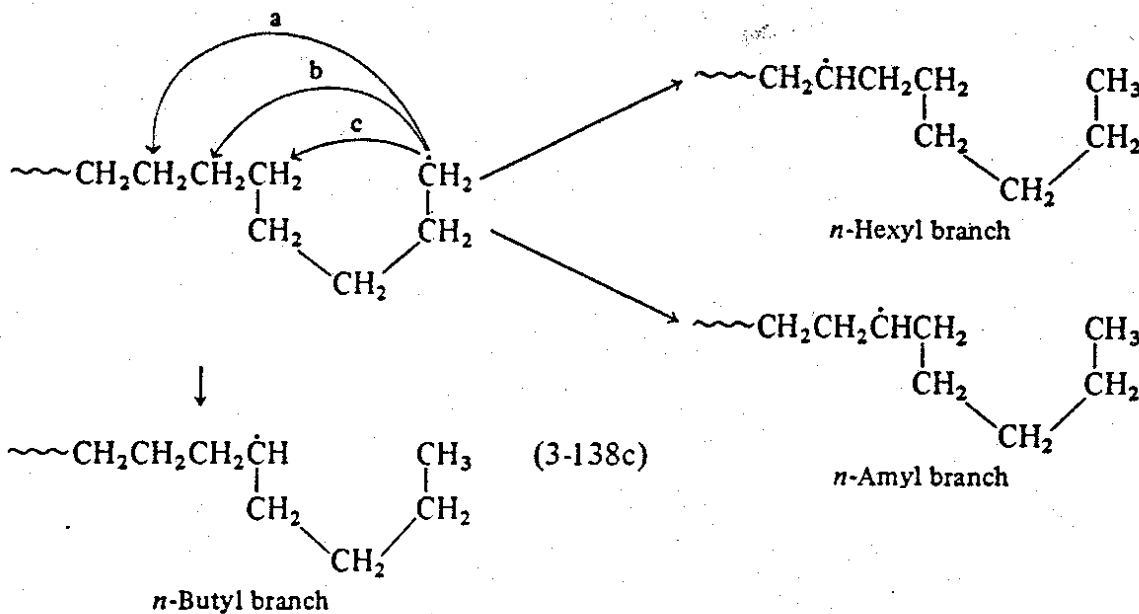
Fig.: Atrapamiento de radicales en una red.

- Las reacciones de terminación se pueden ver afectadas por otro fenómeno difusivo (que ocurre en “sistemas entrecruzados”) denominado “difusión por reacción”. Según el mismo, aunque el centro de masa de los macrorradicales no se mueva, ellos pueden crecer por propagación, desplazando el extremo de la cadena. Este proceso ocurre en paralelo a los otros procesos difusionales y pasará a ser dominante cuando aquellos sean muy lentos o nulos.

Reacciones de transferencia intramolecular (ó backbiting) y formación de ramificaciones cortas

Hasta aquí hemos hablado de *ramificaciones largas*. Sin embargo, en algunos sistemas también pueden existir las denominadas *ramificaciones cortas* (con menos de 6 átomos de C). En efecto, en algunas ocasiones, el electrón desapareado al final de la cadena que está polimerizando arranca un electrón de un enlace carbono hidrógeno a su propia cadena principal, cerrando la cadena al final y dejando una posibilidad de enlace en una zona intermedia de la cadena en donde se acoplará otra unidad monomérica, dando lugar a la formación de una ramificación. Este fenómeno es conocido como transferencia intramolecular o "backbiting".

El polietileno (PE) producido por radicales libres contiene ambos tipos de ramas. Las ramificaciones largas se producen por transferencia al polímero y afectan las propiedades de procesamiento del producto, tales como la viscosidad del polímero fundido. Las ramificaciones cortas son entre 20-50 veces mayores (en número) que las ramificaciones largas, se producen por reacciones de transferencia intramolecular (o *backbiting*) y afectan el grado de cristalinidad del polímero. (El PE producido por radicales libres tiene un grado de cristalinidad máximo de 60-70 % debido a la presencia de ramificaciones cortas).



Otros sistemas en los que aparecen las ramificaciones cortas son: PVAc (con un mecanismo similar al del PE); PVC (donde los grupos pendientes son clorometilos: CH_2Cl), poliacrilatos (p.ej. PBuA), poli-(ácido acrílico), etc.

El primer paso del mecanismo de “backbiting” y formación de ramificaciones cortas (en la polimerización del etileno) es la reacción de abstracción de hidrógeno intramolecular a partir de la quinta unidad de CH₂ en la cadena de polímero, que da lugar a la formación de un radical en un C intermedio y a posteriores reacomodamientos que producen ramas cortas de distinta longitud.

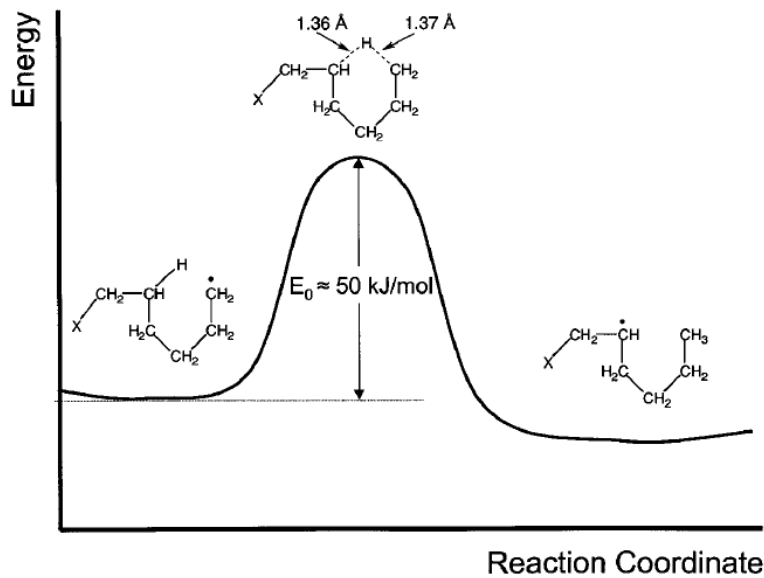
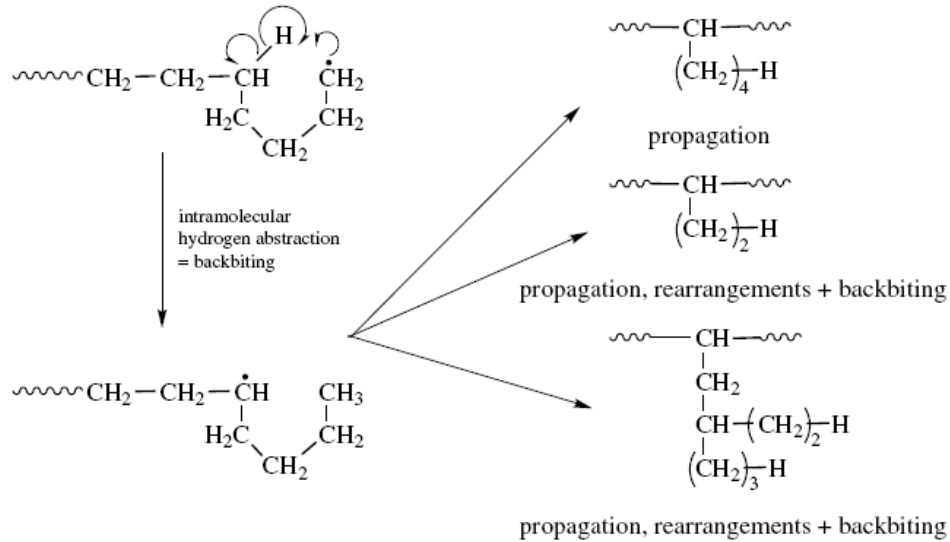


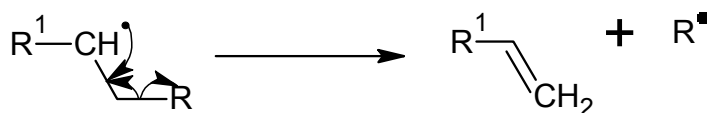
Fig. Representación esquemática del perfil de energía potencial para la reacción de “backbiting” en la polimerización de etileno. (Barrera energética estimada teóricamente).

En general, los radicales generados por transferencia intramolecular (o por transferencia al polímero) presentan menor reactividad que los radicales de extremo de cadena.

Reacciones de Escisión β

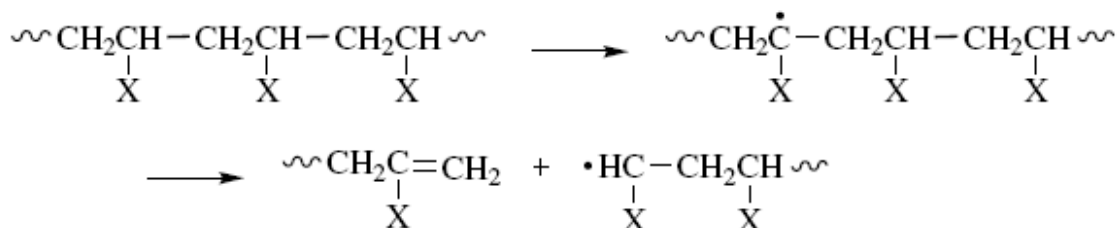
Recordemos que la terminación por desproporción y la transferencia al monómero producen polímeros con dobles enlaces terminales, los cuales pueden potencialmente generar ramificaciones trifuncionales en la cadena. La denominada escisión (o fragmentación) β también da lugar a la formación de cadenas de polímero con un doble enlace terminal.

La formación de dobles enlaces terminales por la escisión β de la cadena (como mecanismo alternativo, según las condiciones de la polimerización) puede competir tanto con el “backbiting”, como con la transferencia de cadena al polímero. El mecanismo simplificado de la escisión β se muestra en la siguiente figura. Como se puede observar, además de una molécula insaturada de polímero (con un doble enlace terminal), en la escisión β se genera un radical (de extremo de cadena), que será de baja longitud si la escisión se produce luego del “backbiting”



Mecanismo simplificado de la escisión β

Alternativamente, en el siguiente esquema se muestra la reacción de transferencia al polímero, seguida de escisión.



Transferencia al polímero seguida de escisión (fragmentación)

A pesar que las reacciones de transferencia intramolecular y de escisión β se las puede considerar como “secundarias” en gran parte de los procesos de polimerización de interés industrial, las mismas pueden tener un efecto marcado sobre la calidad del producto (microestructura molecular) cuando se utilizan condiciones de operación extremas (altas temperaturas y políticas de operación “semibatch” que involucran bajas concentraciones de monómero en el reactor, como las denominadas de inanición o “starved”). Tal es el caso de la polimerización en solución de BuA para la producción de recubrimientos acrílicos de base solvente.