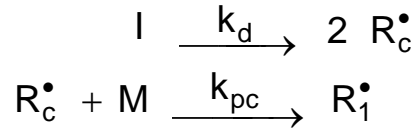


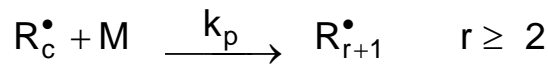
B.14) MODELADO MATEMÁTICO: SÍNTESIS DE HOMOPOLÍMEROS LINEALES

Esquema cinético

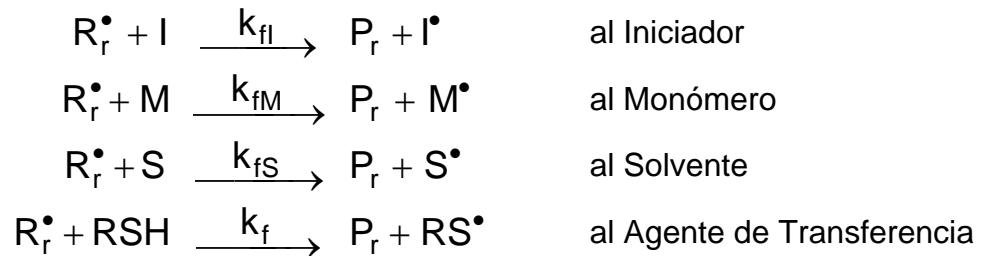
- Iniciación



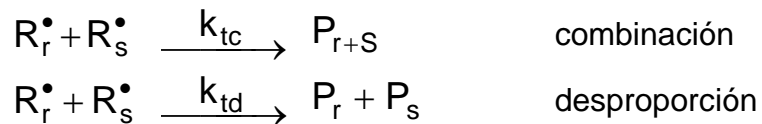
- Propagación



- Transferencia



- Terminación



Se considera

- Reacciones elementales
- Reactor discontinuo ("batch")
- HEPE para todos los radicales
- Aproximación de cadena larga
- Cambio de volumen despreciable

- 1) Determinación de la velocidad de polimerización y de la conversión**
Habíamos demostrado anteriormente que:

$$R_i = 2 f k_d [I]$$

(6)

$$\boxed{[R^*] = \left(\frac{R_i}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{1/2} = \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2}} \quad (7)$$

La aproximación de cadena larga consiste en suponer que todo el monómero se consume en las reacciones de propagación; y por lo tanto la velocidad de polimerización (ó de consumo de monómero) se escribe según:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [R^*][M]$$

Es decir que las reacciones de transferencia y las de iniciación no afectan R_p .

$$\boxed{R_p = k_p \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} [M]} \quad (8)$$

$$R_p = \left(\frac{2fk_d k_p^2}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

$$\frac{d[M]}{[M]} = -k_p \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} dt \Rightarrow \ln [M] \Big|_{[M]_0}^{[M]} = - \int_0^t k_p \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} dt = \ln \frac{[M]}{[M]_0}$$

Conversión

$$x = \frac{N_{M_0} - N_M}{N_{M_0}} = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \therefore \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - x$$

$$\boxed{\ln(1-x) = - \int_0^t k_p \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} dt} \quad (9)$$

PROPAGACIÓN

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2}$$

$$R_i = 2fk_d [I]$$

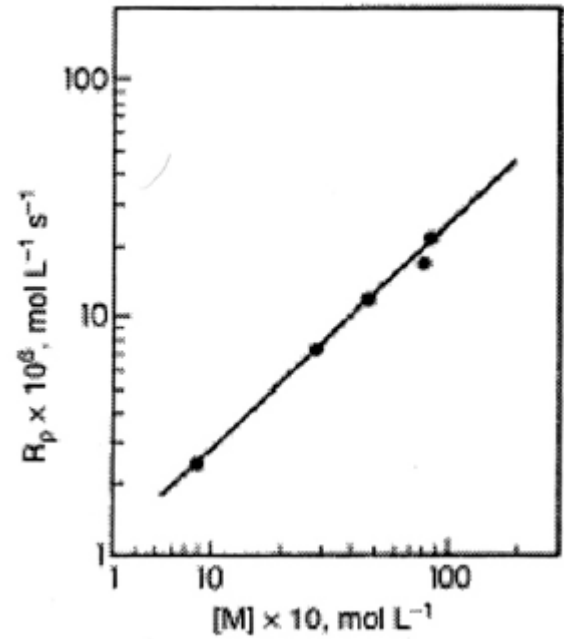


Fig: Polimerización de MMA (iniciación redox: t-butil perbenzoato / difeniltiourea).

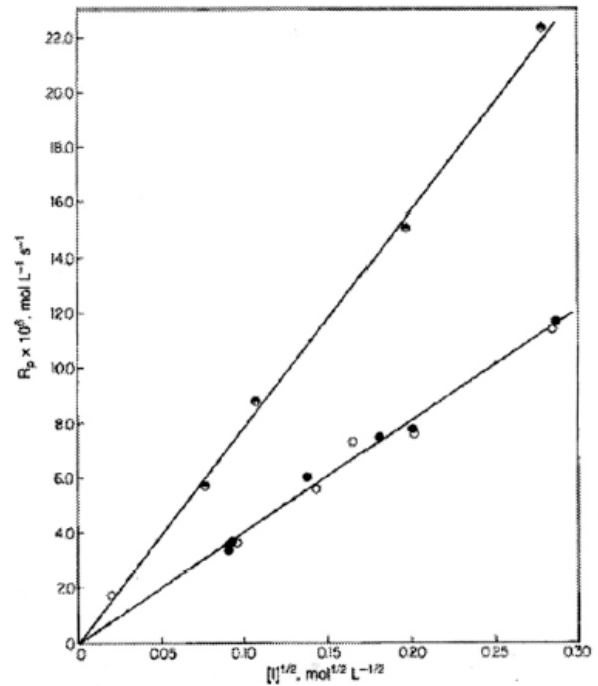


Fig: Polimerización de MMA con BPO a 50°C; y benzoato de vinilo con AIBN a 60°C

2) Cálculo de los Pesos Moleculares

Balace de radicales libres

Se supone que las moléculas chicas generadas por transferencia tienen la misma reactividad que R_1^*

- $r=1$

$$\frac{d[R_1^*]}{dt} = R_1 + \frac{\{k_{fi}[I] + k_{fm}[M] + k_{fs}[S] + k_f[RSH]\} \sum_{r=2}^{\infty} [R_r^*]}{\underbrace{\left[k_p[M] + (k_{tc} + k_{td}) \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^*] \right]}} [R_1^*] \quad (10)$$

- $r \geq 2$

$$\frac{d[R_r^*]}{dt} = \frac{k_p[M][R_{r-1}^*]}{\underbrace{\left[k_p[M] + k_{fi}[I] + k_{fm}[M] + k_{fs}[S] + k_f[RSH] + (k_{tc} + k_{td}) \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^*] \right]}} - \left\{ k_p[M] + \right. \quad (11)$$

Se suman las ecuaciones de R_r^* para todos los valores posibles de r y se tiene en cuenta que $[R^*] = \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^*]$.

Se efectúa ecn. (10) + $\sum_{r=2}^{\infty}$ ecn. (11). Además

$$-k_p[M][R_1^*] + \underbrace{k_p[M] \sum_{r=2}^{\infty} [R_{r-1}^*]}_{k_p[M] \sum_{r=1}^{\infty} [R_r^*]} - k_p[M] \sum_{r=2}^{\infty} [R_r^*] = 0$$

Luego, resulta:

$$\frac{d[R^*]}{dt} = R_1 - (k_{tc} + k_{td}) [R^*]^2$$

Se aplica la HEPE en (5) y (6) y se tiene en cuenta que

$$\sum_{r=1}^{\infty} [R_r^*] = [R^*] = \left(\frac{R_1}{k_t} \right)^{1/2} = \frac{R_p}{k_p[M]} \Rightarrow R_1 = \left(\frac{R_p}{k_p[M]} \right)^2 k_t \quad (12)$$

Reemplazando (12) en (10) y (11) resulta

$$\left(\frac{R_p}{k_p[M]}\right)^2 k_t + \{k_{fi}[I] + k_{fM}[M] + k_{fS}[S] + k_f[RS\dot{H}]\} \left(\frac{R_p}{k_p[M]} - [R_1^*]\right) - \left\{k_p[M] + (k_{tc} + k_{td})\frac{R_p}{k_p[M]}\right\} [R_1^*] = 0 \quad (13)$$

$$k_p[M][R_{r-1}^*] - \left\{k_p[M] + k_{fi}[I] + k_{fM}[M] + k_{fS}[S] + k_f[RS\dot{H}] + (k_{tc} + k_{td})\frac{R_p}{k_p[M]}\right\} [R_r^*] = 0 \quad (14)$$

Se definen los parámetros τ, β, ϕ según:

$$\tau = \frac{k_{td}R_p}{k_p^2[M]^2} + \frac{k_{fi}[I]}{k_p[M]} + \frac{k_{fM}}{k_p} + \frac{k_{fS}[S]}{k_p[M]} + \frac{k_f[RS\dot{H}]}{k_p[M]} \quad (15)$$

$$\beta = \frac{k_{tc}R_p}{k_p^2[M]^2} \quad (16)$$

$$\phi = \frac{1}{1 + \tau + \beta} \quad (17)$$

De (13) y (14) se obtienen

$$[R_1^*] = \left(\frac{\tau + \beta}{1 + \tau + \beta}\right) \frac{R_p}{k_p[M]}$$

$$[R_r^*] = \phi [R_{r-1}^*] = \phi^{r-1} [R_1^*] = \frac{\tau + \beta}{(1 + \tau + \beta)^r} \frac{R_p}{k_p[M]} \quad (18)$$

Las expresiones anteriores definen la DPM (o distribución de longitudes de cadena) de los radicales libres. Para hallar la DPM del polímero muerto se debe hacer un balance de masa para el mismo:

$$\frac{d[P_r]}{dt} = \{k_{fi}[I] + k_{fM}[M] + k_{fS}[S] + k_f[RS\dot{H}] + k_{td}[R^*]\} [R_r^*] + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{s=1}^{r-1} [R_s^*] [R_{r-s}^*] \quad (19)$$

Además, teniendo en cuenta si la ecn. (18) es posible escribir:

$$\sum_{s=1}^{r-1} [R_s^*][R_{r-s}^*] = \left[\frac{(\tau+\beta)R_p}{k_p[M]} \right]^2 \sum_{s=1}^{r-1} \frac{1}{(1+\tau+\beta)^{s+r-s}} \quad (20)$$

$$\cong \left[\frac{(\tau+\beta)R_p}{k_p[M]} \right]^2 \frac{r}{(1+\tau+\beta)^r}$$

Reemplazando en (19) resulta:

$$\frac{d[P_r]}{dt} = \left\{ k_{fl}[I] + k_{fm}[M] + k_{fs}[S] + k_f[RSH] + \frac{k_{td}R_p}{k_p[M]} \right\} \cdot [R^*] = \frac{R_p}{k_p[M]}$$

$$\cdot \frac{\tau+\beta}{(1+\tau+\beta)^r} \frac{R_p}{k_p[M]} + \frac{1}{2} k_{tc} \left[\frac{(\tau+\beta)R_p}{k_p[M]} \right]^2 \frac{r}{(1+\tau+\beta)^r}$$

$\left[\begin{matrix} \text{de ecn. (18)} \\ [R_r^*] \end{matrix} \right] \uparrow$

 $\left[\begin{matrix} \sum_{s=1}^{r-1} [R_s^*][R_{r-s}^*] \\ \text{de ecn. (20)} \end{matrix} \right]$

$$\frac{d[P_r]}{dt} = \tau \cancel{k_p[M]} \frac{(\tau+\beta)}{(1+\tau+\beta)^r} \frac{R_p}{\cancel{k_p[M]}} + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{k_{tc} R_p}{k_p^2[M]^2}}_{\beta} \frac{(\tau+\beta)^2 R_p r}{(1+\tau+\beta)^r}$$

$$= \frac{\tau(\tau+\beta)}{(1+\tau+\beta)^r} R_p + \frac{1}{2} \frac{\beta (\tau+\beta)^2 R_p r}{(1+\tau+\beta)^r}$$

$$\frac{d[P_r]}{dt} = R_p(\tau+\beta) \left(\frac{1}{1+\tau+\beta} \right)^r \left[\tau + \frac{1}{2} \beta (\tau+\beta) r \right] ; \quad r = 1, 2, 3, \dots \quad (21)$$

donde a cada tiempo o conversión $R_p(x) \cong \text{cte.}$; $\tau(x) \cong \text{cte.}$; $\beta(x) \cong \text{cte.}$

Por lo tanto, la DLCN (distribución instantánea de longitudes de cadena en base al número) resulta:

$$n(r, x) = (\tau+\beta) \left[\tau + \frac{1}{2} \beta (\tau+\beta) r \right] \left(\frac{1}{1+\tau+\beta} \right)^r \quad (22)$$

donde $n(r,x)$ representa la fracción molar de polímero de longitud de cadena r producido instantáneamente a la conversión x .

La DLCP (distribución instantánea de longitudes de cadena en base al peso) es:

$$w(r,x) = (\tau + \beta) \left[\tau + \frac{1}{2} \beta (\tau + \beta) r \right] r \left(\frac{1}{1 + \tau + \beta} \right)^r \quad (23)$$

Nótese que $n(r,x)$ y $w(r,x)$ son funciones de dos parámetros: τ y β . Sus valores medios resultan:

$$\bar{r}_n = \sum_{r=1}^{\infty} r n(r) \quad ; \quad \bar{r}_w = \sum_{r=1}^{\infty} r w(r)$$

$$\bar{r}_n = \frac{1}{\tau + \frac{\beta}{2}} \quad (24)$$

$$\bar{r}_w = \frac{2 \left(\tau + \frac{3}{2} \beta \right)}{(\tau + \beta)^2} \quad (25)$$

En una polimerización "batch" normalmente hay cambios en $[I]$, $[M]$, $[RSH]$ y temperatura. Por lo tanto, las DPMs acumuladas y sus valores medios resultan:

$$\text{cum } w(r,x) = \frac{1}{x} \int_0^x w(r,x) dx$$

$$\text{cum } \bar{r}_n = \frac{x}{\int_0^x \frac{dx}{\bar{r}_n}} = \frac{x}{\int_0^x \left(\tau + \frac{\beta}{2} \right) dx}$$

$$\text{cum } \bar{r}_w = \frac{1}{x} \int_0^x \bar{r}_w dx = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{2 \left(\tau + \frac{3}{2} \beta \right)}{(\tau + \beta)^2} dx$$

Si se producen "altos polímeros", es decir polímero de elevado peso molecular \Rightarrow $(\tau + \beta \cong 0)$, entonces $\phi \cong 1$. En tal caso se verifica que:

$$\ln(1 + \tau + \beta) \cong \tau + \beta$$

$$\ln 1 - \ln(1 + \tau + \beta) \cong -(\tau + \beta)$$

$$r \ln\left(\frac{1}{1 + \tau + \beta}\right) \cong -(\tau + \beta) r$$

$$\ln\left(\frac{1}{1 + \tau + \beta}\right)^r \cong -(\tau + \beta) r$$

$$\phi^r = \left(\frac{1}{1 + \tau + \beta}\right)^r \cong \exp[-(\tau + \beta) r]$$

y la ecn. (23) se puede reescribir según:

$$\underline{w(r, x) = (\tau + \beta) \left[\tau + \frac{1}{2} \beta (\tau + \beta) r \right] r \exp[-(\tau + \beta) r]} \quad (26)$$

A) Terminación por combinación despreciable ($\beta=0$)

De las ecns. (24) y (25) resulta:

$$\left. \begin{array}{l} \bar{r}_n = 1/\tau \\ \bar{r}_w = 2/\tau \end{array} \right\} \Rightarrow D_n = 2 \quad (27)$$

$$w(r, x) = \tau^2 r \exp(-\tau r) \quad (28)$$

La ecn. (28) tiene la forma de la distribución más probable o de Schultz-Flory: S-F (1 sólo parámetro = τ). Por lo tanto, para controlar la DPM bastará con controlar τ .

También se puede escribir en función de \bar{r}_n , resultando:

$$w(r) = \frac{1}{\bar{r}_n} \left(\frac{r}{\bar{r}_n}\right) \exp\left(-\frac{r}{\bar{r}_n}\right) \quad (29.a)$$

$$n(r) = \left(\frac{1}{\bar{r}_n}\right)^2 \exp\left(-\frac{r}{\bar{r}_n}\right) \quad (29.b)$$

- La distribución de S-F es la más común en la ciencia de los polímeros.
- En el caso de radicales libres se obtiene en:
 - RTAC (en EE);
 - “Batch” (instantáneamente).

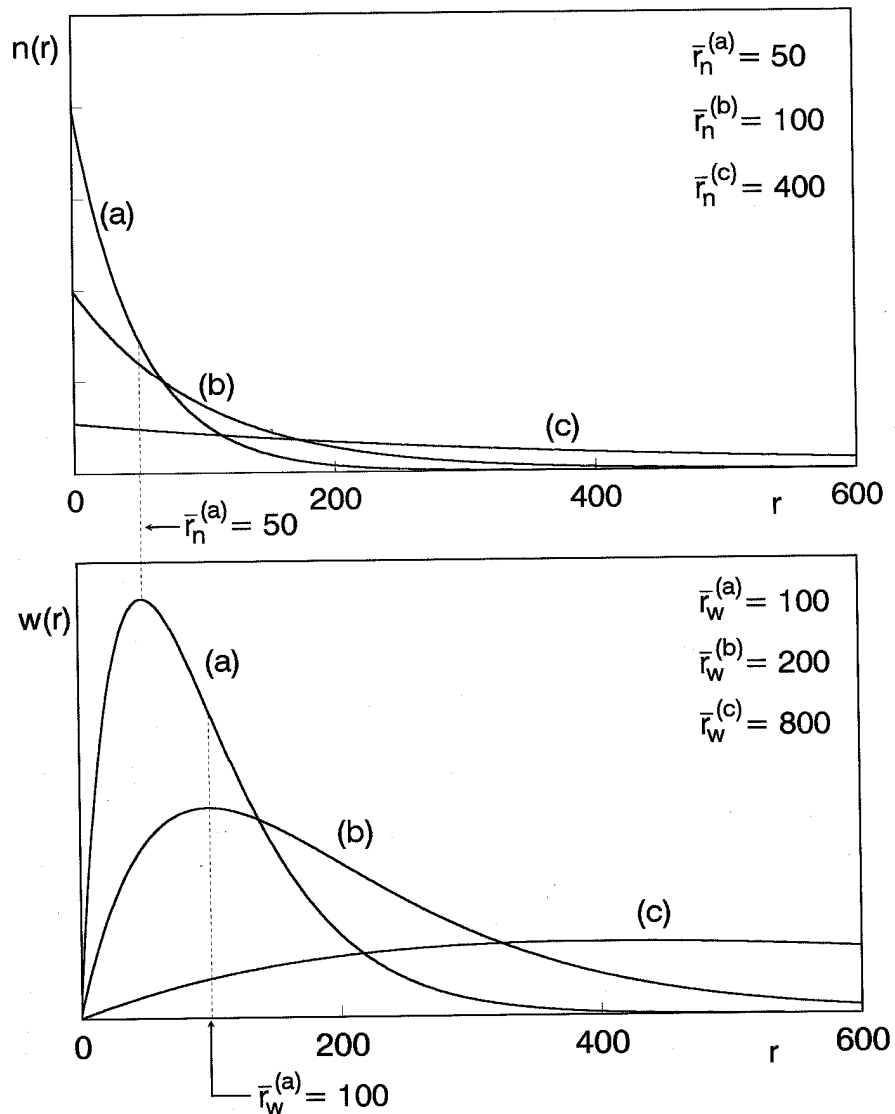


Figura 3: Distribuciones de Schulz- Flory en número y en peso.

Para encontrar el máximo de $w(r)$ hacemos:

$$\frac{dw(r)}{dr} = \frac{1}{\bar{r}_n^2} \left\{ r \left[-\frac{1}{\bar{r}_n} \exp\left(-\frac{r}{\bar{r}_n}\right) \right] + \exp\left(-\frac{r}{\bar{r}_n}\right) \right\} = 0$$

$$\frac{dw(r)}{dr} = \frac{1}{\bar{r}_n^2} \exp\left(-\frac{r}{\bar{r}_n}\right) \left[1 - \frac{r}{\bar{r}_n} \right] = 0$$

$$\frac{r}{\bar{r}_n} = 1 \Rightarrow r = \bar{r}_n$$

El máximo en $w(r)$ se produce en $r = \bar{r}_n$.

Recordemos que:

$$\tau = \frac{k_{td} R_p}{k_p^2 [M]^2} + \frac{k_{fi} [I]}{k_p [M]} + \frac{k_{fM}}{k_p} + \frac{k_{fS} [S]}{k_p [M]} + \frac{k_f [RSH]}{k_p [M]}$$

Existen algunos casos particulares de $\beta = 0$:

i) Control por transferencia al monómero

$$\frac{k_{fM}}{k_p} \cong \tau \gg \frac{k_{td} R_p}{k_p [M]^2} + \frac{k_{fi} [I]}{k_p [M]} + \frac{k_{fS} [S]}{k_p [M]} + \frac{k_f [RSH]}{k_p [M]} \quad (20)$$

Si además $T = \text{cte.} \Rightarrow \tau = \text{cte.}$, independiente de t ó $x \Rightarrow \underline{\text{cumDPM=S-F}} = \text{DPM instantánea} \Rightarrow D_n = 2$ en el producto final.

Ejemplo: PVC (Control DPM por transferencia al monómero)

$$\frac{k_{fM}}{k_p} \text{ depende de } T \ ; \ E_a > 0 \text{ ó sea } \underline{E_a^{k_{fM}} > E_a^{k_p}}$$

$$\text{si } \downarrow T \Rightarrow \frac{k_{fM}}{k_p} \downarrow \Rightarrow \bar{r}_n \uparrow$$

En consecuencia para producir PVC de alto PM se debe bajar T .

En la producción de PVC con $I = \text{AIBN}$ a 50°C , grandes cambios en la $[I]$ no tienen efecto sobre la DPM.

Si se quiere bajar \bar{r}_n , existen las siguientes posibilidades:

- Aumentar $[I] \Rightarrow \uparrow R_p = f([I]^{1/2}) \Rightarrow \uparrow \frac{k_{td} R_p}{k_p^2 [M]^2}$. Aún así sigue siendo $\frac{k_{fm}}{k_p}$ dominante. Además con AIBN el término $\frac{k_{fi}[I]}{k_p[M]}$ es despreciable.
- Usar un agente de transferencia, de tal manera que $\frac{k_f[\text{RSH}]}{k_p[M]}$ sea dominante (ó para solución un solvente con el que $\frac{k_{fs}[S]}{k_p[M]}$ sea grande).
- Aumentar T.

ii) Control por terminación por desproporción

$$\tau \cong \frac{k_{td} R_p}{k_p^2 [M]^2} \quad (31)$$

En este caso τ depende de la conversión (varía a lo largo de la reacción).

Ejemplo: polimerización en masa de MMA sin agentes de transferencia

$$\tau = \frac{k_{td}}{k_p^2 [M]^2} \left(\frac{2 f k_d k_p^2}{k_{td}} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

$$\tau = \left(\frac{k_{td}}{k_p^2} \right)^{1/2} \frac{1}{[M]} (2 f k_d [I])^{1/2} \quad (32)$$

Si $k_{td} \neq f(x) \Rightarrow$ los PM_s medios deberían disminuir con el avance de la reacción porque:

- $[I]$ baja muy poco con x (reacciona sólo el 10% en 1 hora).
- $[M]$ cambia mucho

En esas condiciones τ aumenta con $x \Rightarrow \bar{r}_n$ y \bar{r}_w bajan. Sin embargo, debido al efecto gel que se produce en la polimerización en masa, k_{td} puede bajar 10^4 veces entre 0 y 90% de conversión $\Rightarrow \tau$ se reduce entre 5 y 10 veces en ese rango de x .

Efecto de x sobre la DPM^2

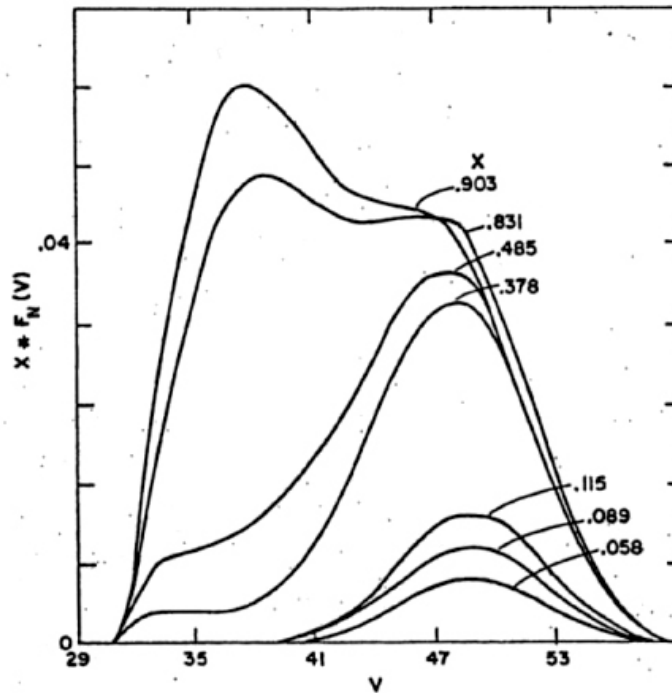


Figura 4: Cromatogramas medidos a distintas conversiones, $T = 70^\circ\text{C}$, $I = 0.3\%$ (AIBN). (Áreas proporcionales a x).

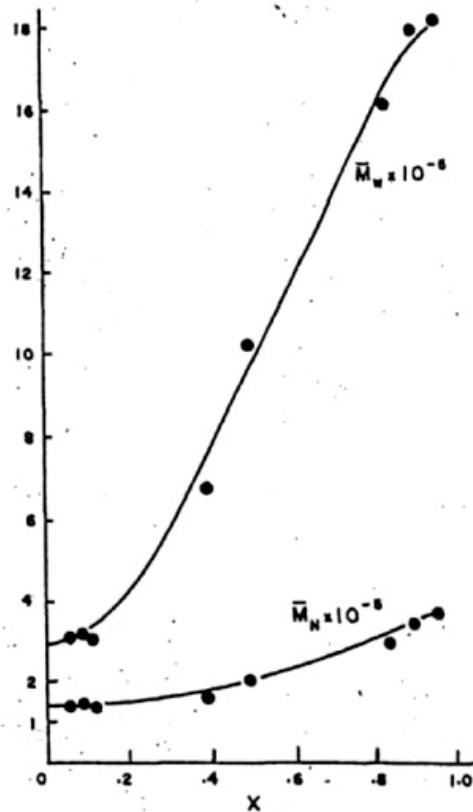


Figura 5: Evolución de los pesos moleculares medios.

² S.T. Balke, A.E. Hamielec, J. Appl. Polym. Sci., 17, 905 (1973).

Las DPM's pueden ser bimodales. A $x > \approx 35\%$ se comienza a formar una "cola" de alto PM. Aumentan \bar{M}_n y \bar{M}_w . Este último en forma "explosiva".

B) Terminación por desproporción despreciable

$$\tau = \frac{k_{fi}[I]}{k_p[M]} + \frac{k_{fM}}{k_p} + \frac{k_{fi}[I]}{k_p[M]} + \frac{k_f[RSH]}{k_p[M]} \quad (33)$$

$$\beta = \frac{k_{tc}R_p}{k_p^2[M]^2} \quad (34)$$

Ejemplo: polimerización en masa (o solución) de St entre 50-200°C

- $T > 100^\circ\text{C}$: transferencia al monómero dominante.
- $T \cong 60^\circ\text{C}$: \nexists reacción de transferencia al monómero, \therefore si no hay agente de transferencia y k_{fS} , k_{fi} son despreciables $\Rightarrow \tau \cong 0$.

Caso particular

i) $\tau = 0$

$$n(r, x) = \frac{\beta^3}{2} r e^{-\beta r} \quad (35)$$

$$w(r, x) = \frac{\beta^3}{2} r^2 e^{-\beta r} \quad (36)$$

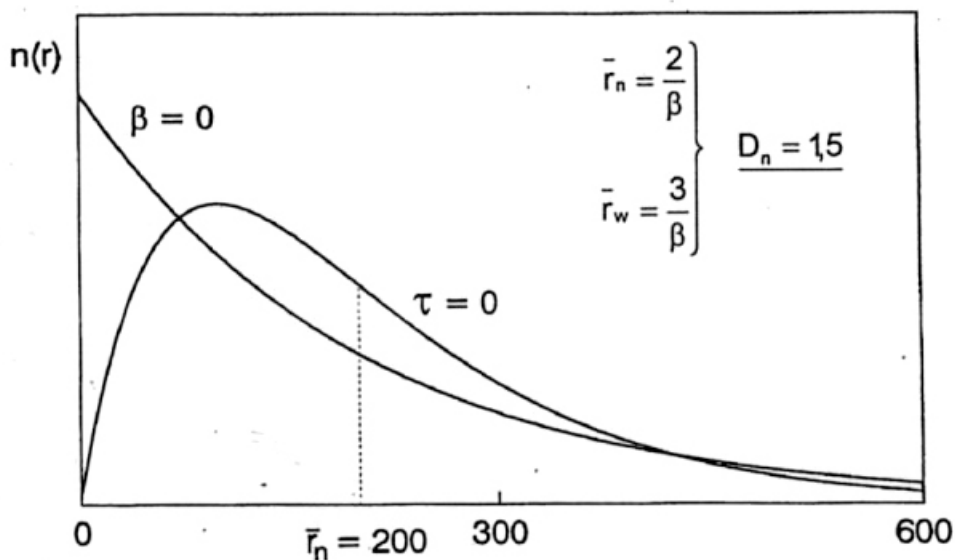
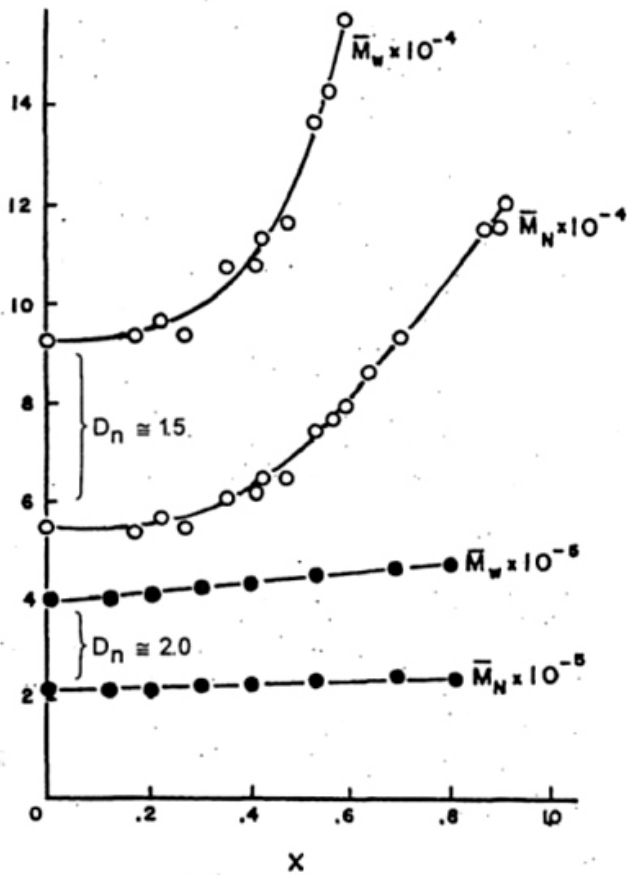


Figura 6: Comparación de DLCN obtenidas para $\beta = 0$ y para $\tau = 0$.

Polimerización en masa del estireno



$T = 60^{\circ}\text{C}^3 \rightarrow$ No hay transferencia al monómero: \bar{M}_n , \bar{M}_w varían mucho con x (control difusivo de la terminación).

$T = 120^{\circ}\text{C}^4 \rightarrow$ Control por transferencia al monómero: \bar{M}_n , \bar{M}_w varían muy poco con x

Figura 7: Evolución de los pesos moleculares medios.

Algunos Valores de Constantes Cinéticas

a) Transferencia al Monómero

$$C_M = k_{fM} / k_p$$

TABLE 3-4 Monomer Chain-Transfer Constants^a

Monomer	$C_M \times 10^4$
Acrylamide	0.6, 0.12 ^b
Acrylonitrile	0.26–0.3
Ethylene	0.4–4.2
Methyl acrylate	0.036–0.325
Methyl methacrylate	0.07–0.10
Styrene	0.60–0.92 ^c
Vinyl acetate	1.75–2.8
Vinyl chloride	10.8–12.8

^a All C_M are for 60°C except where otherwise noted.

^b Value at 25°C.

^c Data from Braks and Huang [1978]; all other data from Brandrup et al. [1999].

³ J. Braks, Tesis de Ph.D, Univ. de Waterloo (1973).

⁴ A.W.T. Hui, A.E. Hamielec, J. Polym. Sci., C167 (1968).
A.W.T. Hui, A.E. Hamielec, J. Appl. Sci., 16, 749 (1972).

b) Transferencia al Iniciador

$$C_I = k_{fi} / k_p$$

TABLE 3-5 Initiator Chain-Transfer Constants^{a,b}

Initiator	C_I for Polymerization of		
	Styrene	Methyl Methacrylate	Acrylamide
2,2-Azobisisobutyronitrile ^c	0.091–0.14	0	—
<i>t</i> -Butyl peroxide	0.0003–0.00086	—	—
Lauroyl peroxide (70°C)	0.024	—	—
Benzoyl peroxide	0.048–0.10	0–0.02	—
<i>t</i> -Butyl hydroperoxide	0.035	—	—
Cumyl hydroperoxide	0.063	0.33	—
Persulfate (40°C)	—	—	0.0028

^a Data from Brandrup et al. [1999].

^b All C_I values are for 60°C except where otherwise noted.

^c Ayrey and Haynes [1974]; Braks and Huang [1978].

c) Transferencia al Solvente y Agente de Transferencia

$$C_S = k_{fS} / k_p$$

TABLE 3-6 Transfer Constants for Chain-Transfer Agents^{a,b}

Transfer Agent	$C_S \times 10^4$ for Polymerization of	
	Styrene	Vinyl Acetate
Benzene	0.023	1.2
Cyclohexane	0.031	7.0
Heptane	0.42	17.0 (50°C)
Toluene	0.125	21.6
Ethylbenzene	0.67	55.2
Isopropylbenzene	0.82	89.9
<i>t</i> -Butylbenzene	0.06	3.6
<i>n</i> -Butyl chloride	0.04	10
<i>n</i> -Butyl bromide	0.06	50
2-Chlorobutane	1.2	—
Acetone	4.1	11.7
Acetic acid	2.0 (40°C)	1.1
<i>n</i> -Butyl alcohol	1.6	20
Ethyl ether	5.6	45.3
Chloroform	3.4	150
<i>n</i> -Butyl iodide	1.85	800
Butylamine	7.0	—
Triethylamine	7.1	370
Di- <i>n</i> -butyl sulfide	22	260
Di- <i>n</i> -butyl disulfide	24	10,000
Carbon tetrachloride	110	10,700
Carbon tetrabromide	22,000	28,700 (70°C)
1-Butanethiol	210,000	480,000

^a Data from Brandrup et al. [1999] and Eastmond [1976a,b,c].

^b All values are for 60°C unless otherwise noted.

- Las ctes. de transferencia dependen fuertemente del monómero polimerizado. Por la mayor reactividad del radical propagante del VAc, sus ctes. de transferencia son mayores.

- Los tioles son los que presentan mayores constantes de transferencia debido a la debilidad de las uniones S – H.

Inhibición y Retardo

La adición de ciertas sustancias, la presencia de *impurezas* o de moléculas casi inevitables como el *oxígeno*, pueden tener efectos notables sobre la polimerización, llegando hasta la supresión de la misma.

En función del efecto causado, estas sustancias se clasifican como:

- *Inhibidores*: son capaces de *destruir* rápida y eficientemente las especies iniciadoras o propagantes, impidiendo la progresión de las mismas. Son sustancias que *detienen la polimerización* hasta que son totalmente consumidos.
- *Retardadores*: son moléculas que al reaccionar con las especies propagantes, generan radicales con una reactividad menor frente al monómero. Los retardadores son menos eficientes que los inhibidores y consumen sólo una porción de los radicales (la polimerización ocurre pero a menor velocidad).

Los *inhibidores* producen un *período de inducción* donde el consumo de monómero es nulo o indetectable. Una vez que el inhibidor ha desaparecido (por reacción con los radicales que se van generando), el sistema recupera la velocidad de polimerización propia del mismo. Se los suele utilizar como *estabilizadores* de los monómeros comerciales, para evitar que polimericen durante su almacenamiento. (Esto hace que, para utilizar los monómeros posteriormente, se requiera eliminar los estabilizadores mediante lavados con álcalis o ácidos. A nivel de laboratorio también se los suele destilar previo a su uso).

Los inhibidores se utilizan también como método de detención rápida de la reacción (“shortstop”), mediante la adición de un exceso de los mismos al sistema. Los más comunes son las quinonas, hidroquinonas y sus derivados.

Los *retardadores* producen velocidades de polimerización inferiores a las que tendrían lugar en su ausencia. Los retardadores presentan en general mecanismos complicados y de naturaleza diversa.

La inhibición y el retardo son la causa de la irreproducibilidad de las polimerizaciones normalmente observada cuando se utilizan monómeros que no han sido adecuadamente purificados. (Las impurezas presentes en los monómeros pueden actuar como inhibidores o retardadores).

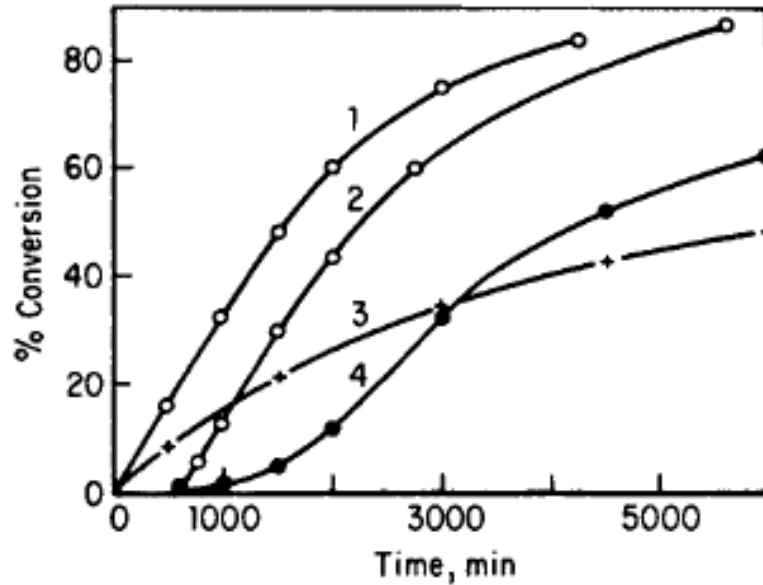


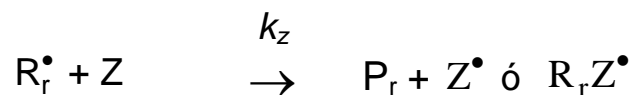
Fig. 3-9 Inhibition and retardation in the thermal, self-initiated polymerization of styrene at 100°C. Plot 1, no inhibitor; plot 2, 0.1% benzoquinone; plot 3, 0.5% nitrobenzene; plot 4, 0.2% nitrosobenzene. After Schulz [1947] (by permission of Verlag Chemie GmbH and Wiley-VCH, Weinheim).

La benzoquinona es un inhibidor típico que detiene totalmente la polimerización, generando un período de inducción. Una vez consumida la benzoquinona, la polimerización procede a la misma velocidad que en ausencia del inhibidor.

El nitrobenceno es un retardador que reduce la velocidad de polimerización, sin período de inducción.

El nitrosobenceno tiene un comportamiento más complejo. Inicialmente es un inhibidor, que se convierte a un producto que actúa como retardador después del período de inducción.

Las reacciones de inhibición o retardo se pueden escribir en términos generales, como:



Se define la relación de constantes $z = k_z/k_p$

d) Inhibición / Retardo

$$z = k_z / k_p$$

TABLE 3-8 Inhibitor Constants^a

Inhibitor	Monomer ^b	$z = k_z/k_p$
Nitrobenzene	Methyl acrylate	0.00464
	Styrene	0.326
	Vinyl acetate	11.2
1,3,5-Trinitrobenzene	Methyl acrylate	0.204
	Styrene	64.2
	Vinyl acetate	404
<i>p</i> -Benzoquinone	Acrylonitrile	0.91
	Methyl methacrylate	5.5 (44°C)
	Styrene	518
Chloranil	Methyl methacrylate (44°C)	0.26
	Styrene	2,040
DPPH	Methyl methacrylate (44°C)	2,000
FeCl ₃	Acrylonitrile (60°C)	3.3
	Styrene (60°C)	536
CuCl ₂	Acrylonitrile (60°C)	100
	Methyl methacrylate (60°C)	1,027
	Styrene	~11,000
Oxygen	Methyl methacrylate	33,000
	Styrene	14,600
Sulfur	Methyl methacrylate (44°C)	0.075
	Vinyl acetate (44°C)	470
Aniline	Methyl acrylate	0.0001
	Vinyl acetate	0.015
Phenol	Methyl acrylate	0.0002
	Vinyl acetate	0.012
<i>p</i> -Dihydroxybenzene	Vinyl acetate	0.7
1,2,3-Trihydroxybenzene	Vinyl acetate	5.0
2,4,6-Trimethylphenol	Vinyl acetate	0.5

^a Data from Brandrup and Immergut [1975].

^b All data are for 50°C except where otherwise noted.

Un inhibidor potente e importante es el *oxígeno* disuelto en el medio de reacción. Actúa reaccionando rápidamente con los radicales, formando otros radicales altamente estables que no prosiguen la reacción de propagación, o bien la continúan pero muy lentamente.

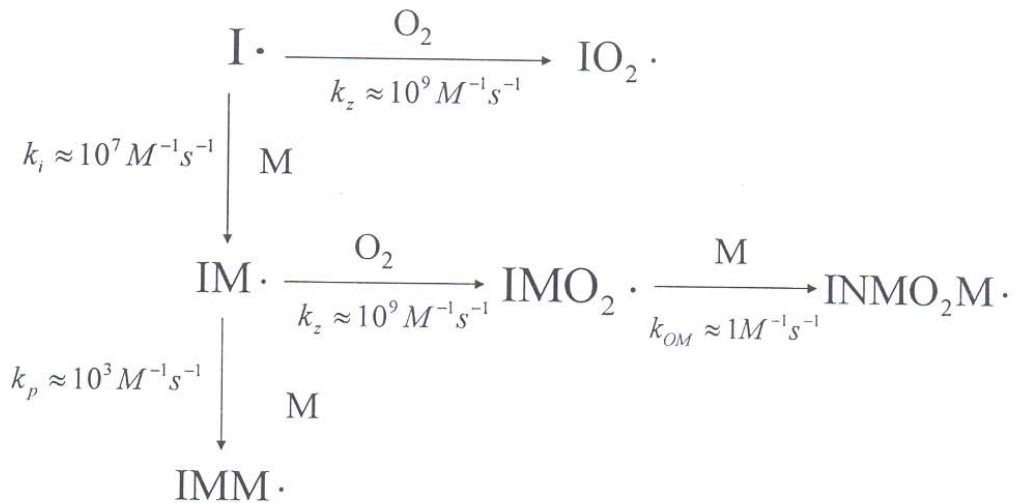


Figura 3.10. Esquema de las reacciones de inhibición del oxígeno (adaptada de Andrzejewska [2001])

El oxígeno presenta una elevada constante de reacción con los radicales, que puede ser 4 o 5 órdenes de magnitud superior a la constante de propagación. De ahí la importancia que tiene la desgasificación o eliminación de oxígeno en las polimerizaciones (por ej., mediante el paso de una corriente de gas inerte, como el nitrógeno).

¿Qué ocurre si en las reacciones de transferencia se generan radicales menos reactivos?

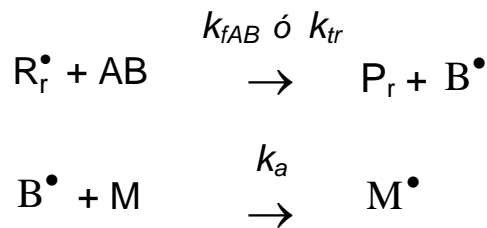


TABLE 3-3 Effect of Chain Transfer on R_p and \bar{X}_n

Case	Relative Rate Constants for Transfer, Propagation, and Reinitiation		Type of Effect	Effect on R_p	Effect on \bar{X}_n
1	$k_p \gg k_{tr}$	$k_a \simeq k_p$	Normal chain transfer	None	Decrease
2	$k_p \ll k_{tr}$	$k_a \simeq k_p$	Telomerization	None	Large decrease
3	$k_p \gg k_{tr}$	$k_a < k_p$	Retardation	Decrease	Decrease
4	$k_p \ll k_{tr}$	$k_a < k_p$	Degradative chain transfer	Large decrease	Large decrease

- Si B^\bullet tiene la misma reactividad que R_1^\bullet , entonces la reacción de transferencia no cambiará R_p . El efecto sobre la DPM dependerá de la relación k_p/k_{tr} .
- Si B^\bullet es menos reactivo que R_1^\bullet , se produce un retardado de R_p .
- Si B^\bullet fuera mas reactivo que R_1^\bullet , se produciría una aceleración de la reacción.