

SEP

SES

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



**Instituto Tecnológico de Tijuana
Centro de Graduados e Investigación en Química**

TRABAJO DE TESIS

“Estudio cinético de la polimerización del PEGMA”

Presentado por
I.B.Q. VÍCTOR ESPARZA MEDINA

Para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS EN QUÍMICA

Director de tesis:
Dr. Alejandro Ramírez Jiménez

Codirector de tesis:
Iván de Jesús Zapata González

TIJUANA, B.C.

ENERO 2022



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana, Baja California, 10/enero/2022

Oficio No. 004/CG/2022

Asunto: Se autoriza impresión de trabajo de tesis

GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Los que suscriben tienen a bien informar que el manuscrito de tesis titulado "Estudio Cinético de la Polimerización de PEGMA", presentado por el C. Victor Esparza Medina, (con número de control M20210028), cumple con los requisitos de calidad y formato para tesis de Maestría en Ciencias en Química. Por consiguiente, se aprueba y autoriza al interesado para que proceda a la impresión del mismo.

A T E N T A M E N T E

DR. ALEJANDRO RAMÍREZ JIMÉNEZ
Presidente

DR. JULIO CESAR CALVA YÁÑEZ
Secretario del Jurado

DR. IVÁN DE JESÚS ZAPATA GONZÁLEZ
Vocal del Jurado

C.p. Oficina de Titulación
C.p. Expediente
C.p. Interesado
ARJ/JCCY/IZG



Calzada del Tecnológico S/N Esq. Castillo de Chapultepec y calle Cusuhtemotzin,
Fracc. Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400
Est. 101



2022 Ricardo
Flores
Magón
PRELUDER DE LA REVOLUCIÓN MEXICANA



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana, Baja California,

14/enero/2022

OFICIO No. 008/DEPI/2022

Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

MARIBEL GUERRERO LUIS
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES
PRESENTE

En lo referente al trabajo de tesis, "Estudio Cinético de la Polimerización de PEGMA".
Presentado por C. **Victor Esparza Medina**, alumno de la Maestría en Ciencias en Química con
numero de control **M20210028**; informo a usted que a solicitud del comité de tutorial, tengo
a bien **Autorizar la impresión de Tesis**, atendiendo las disposiciones de los Lineamientos
para la Operación de Estudios de Posgrado del Tecnológico Nacional de México.

Sin más por el momento le envié un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
Excelencia en Educación Tecnológica.



GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO
JEFE DE DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ccp. Archivo

GHE/lap



Calzada del Tecnológico S/N Esq. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin,
Fracc. Tomás Aquino C.P. 22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400
Ext. 101

e-mail: dir_tijuana@tecnm.mx | tecnm.mx | Tijuana.tecnm.mx



2022 Flores
Año de Magón
GOBIERNO DE LA BAHÍA DE CALIFORNIA

“Año de Flores Magón, precursor de la Revolución Mexicana”

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de Tijuana, B. C. del 14 de enero del 2021, el C. Victor Esparza Medina alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Química con numero de control M20210028, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del Dr. Alejandro Ramírez Jiménez y codirección del Dr. Iván de Jesús Zapata González y ceden los derechos del trabajo titulado **“Estudio cinético de la polimerización del PEGMA”** al Tecnológico Nacional de México / IT Tijuana para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, figuras, graficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del director de trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico: alejandro.ramirezj@tectijuana.edu.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y cita la fuente del mismo.



Víctor Esparza Medina



* Dedicatorias personales

Dedico este trabajo de tesis a mi amada familia: mi esposa Connie y mi hijo Noah.

* Índice

* Carta de liberación de tesis.....	ii
* Carta de autorización de impresión emitida por la DEPI.....	iii
* Carta de cesión de derechos.....	iv
* Dedicatorias personales.....	v
* Índice.....	vi
* Índice de figuras.....	viii
* Índice de tablas.....	xii
* Agradecimientos.....	xiii
* RESUMEN.....	xiv
1 INTRODUCCIÓN.....	1
2 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	1
2.1 Justificación.....	1
2.2 Objetivo general.....	1
2.3 Objetivos específicos.....	1
3 TEORÍA GENERAL.....	2
3.1 Polímeros tipo cepillo.....	2
3.1.1 Generalidades.....	2
3.1.2 Síntesis de polímeros tipo cepillo.....	3
3.1.3 Propiedades fisicoquímicas.....	4
3.1.4 Aplicaciones.....	5
3.2 Metacrilato de poli(etilenglicol) metil éter (PEGMA).....	6
3.2.1 Generalidades.....	6
3.2.2 Estudios cinéticos del PEGMA.....	7
3.2.3 Aplicaciones del PEGMA.....	17
3.3 Modelado cinético.....	19
3.3.1 Predici.....	19
3.3.2 Coeficientes cinéticos dependientes de la difusión.....	20
3.3.3 Modelos cinéticos para la polimerización del PEGMA.....	27
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
4.1 Polimerización de PPEGMA ₅₀₀	29

4.2	Simulaciones para la polimerización de PEGMA ₃₀₀	34
4.2.1	Validación del modelo.....	34
4.2.2	Comportamiento cinético de las concentraciones de las especies	38
4.2.3	Análisis de pesos moleculares.....	39
4.2.4	Sensibilidad paramétrica	42
4.3	Simulaciones para la polimerización de PEGMA ₅₀₀	50
5	EXPERIMENTAL.....	59
5.1	Reactivos, solventes y gases	59
5.1.1	Reactivos.....	59
5.1.2	Solventes.....	59
5.1.3	Gases	60
5.2	Equipos	60
5.3	Síntesis de PEGMA ₅₀₀	60
5.3.1	Purificación	61
5.4	Estimación del coeficiente <i>kpkt</i> _{1/2}	61
5.5	Caracterización de polímeros.....	62
5.5.1	Resonancia magnética nuclear de hidrogeno.....	62
5.5.2	Cromatografía de Permeación en Gel	62
6	MODELADO CINÉTICO.....	64
6.1	Modelo por PREDICI.....	64
6.1.1	Mecanismo reacción.....	64
7	CONCLUSIONES.....	68
8	REFERENCIAS.....	69
9	ANEXOS	76

* Índice de figuras

Figura 1. Esquema de polímero tipo cepillo .	2
Figura 2. Técnicas de síntesis de polímeros tipo cepillo	3
Figura 3. Esquema de las estructuras moleculares de varios metacrilatos con cadenas laterales de PEG. Las regiones hidrofóbicas e hidrofílicas están indicadas en color rojo y azul, respectivamente.....	4
Figura 4. Estructura molecular del PEG lineal estándar y análogos del PEG construidos con macromonómeros de oligo(etilenglicol).	7
Figura 5. Estructuras del metacrilato de etoxi etilo (EEMA) y metacrilato de poli(etilenglicol) etil éter (PEEGEMA).....	8
Figura 6. a) Dependencia de la temperatura de k_p de EEMA para las polimerizaciones en masa, en 80 vol.-% tolueno y 80 vol.-% THF. b) Dependencia de la temperatura de k_p de PEGEEMA(=PEGMA) para las polimerizaciones en masa, en 80 %vol tolueno y 80 %vol.....	9
Figura 7. Coeficiente de terminación promedio $\langle k_t \rangle$ para homopolimerizaciones iniciadas químicamente de EEMA y PEGMA ₃₀₀ en masa a 60 °C con 0.06 mol*L ⁻¹ de AIBN.....	11
Figura 8. Dependencia de la temperatura de k_p de PEGMA ₅₀₀ para las polimerizaciones en masa, en 50 wt% y 30 wt%.....	12
Figura 9. Variación de A por la concentración de PEGMA.....	13
Figura 10. Gráfica de $-\Delta H_p$ y $-\Delta S_p^o$ contra el cuadrado la diferencia de los parámetros solubilidad de Hansen del solvente y del poli(etilenglicol). Los símbolos sólidos y abiertos indican $-\Delta H_p$ y $-\Delta S_p^o$ respectivamente.....	16
Figura 11. Esquema de la polimerización mediante grafting-through realizada en un solvente pobre (A) colapsara los macromonómeros y los polímeros tipo cepillo y puede dirigir a la agregación en condiciones concentradas; Por el contrario, la polimerización	

en un buen solvente (B) hinchara todos los componentes y minimizara la agregación.	17
Figura 12. Estructura del modelo esquemático que muestra el parámetro de entrada (naranja), el espacio de balance de masa (violeta) y los scripts implementados (marco de puntos). Los guiones se dividen en guiones de balance de calor (rojo) y guiones de apoyo (azul). Las flechas indican cómo se utilizan y se transfieren las variables y los parámetros entre los scripts	20
Figura 13. Diagrama esquemático ilustrando el fenómeno de propagación (a), terminación (b) e iniciación (c) controlados por difusión.....	20
Figura 15. Resultados indicativos de la velocidad de polimerización (R_p), conversión (X) y $-\ln(1 - X)$ contra tiempo de la polimerización de MMA a 80 °C con AIBN 0.03 mol L ⁻¹ , presentando la clasificación de reacción en cuatro regímenes.	23
Figura 16. Variación de k_t contra X para la polimerización del MMA	24
Figura 17. Diagrama esquemático que ilustra el movimiento implícito del macroradical y eventualmente la terminación por el mecanismo de difusión de reacción	25
Figura 18. Resultados cualitativos sobre la variación sobre la variación de k_p , la eficiencia del iniciador contra la conversión fraccional del monómero	26
Figura 19. Espectro RMN- ¹ H de la polimerización de PEGMA ₅₀₀ a 30 min en etanol a 70 °C, con 20 %vol de monómero	30
Figura 20. Comparación de los espectros de RMN- ¹ H de la polimerización de PEGMA ₅₀₀ en etanol a 70 °C, con 20 %vol de monómero a diferentes tiempos	31
Figura 21. Evolución de la polimerización de PEGMA ₅₀₀ en EtOH a 70 ° C, con las diferentes relaciones molares monómero:iniciador, a 4% de monómero en EtOH a) Perfiles de conversión, b) Gráfica de <i>pseudo</i> -primer orden	32
Figura 22. Evolución de la polimerización de PEGMA ₅₀₀ en EtOH a 70 ° C, con las diferentes relaciones molares monómero:iniciador, a 20% de monómero en EtOH a) Perfiles de conversión y b) Gráfica de <i>pseudo</i> -primer orden.....	33

Figura 24. Efecto de la temperatura en los coeficientes de cinéticos de velocidad. a) Coeficiente cinético de propagación contra conversión a diferentes temperaturas. b) Coeficiente cinético de terminación contra conversión a diferentes temperaturas. ...	37
Figura 25. Gráfica de concentración de iniciador contra la conversión a diferentes temperaturas.	38
Figura 26. Gráfica de concentración contra el tiempo a diferentes temperaturas de a) cadenas muertas y b) cadenas propagantes.....	39
Figura 27. a) Simulación del peso molecular promedio en número contra conversión del PEGMA ₃₀₀ a diferentes temperaturas. b) Simulación del peso molecular promedio en peso contra conversión del PEGMA ₃₀₀ a diferentes temperaturas.	40
Figura 28. Evolución de la dispersidad contra conversión del PEGMA ₃₀₀ a diferentes temperaturas	41
Figura 29. a) Distribución de pesos moleculares del PEGMA ₃₀₀ a diferentes temperaturas. b) Distribución de pesos moleculares del PEGMA ₃₀₀ a 80 °C y diferentes porcentajes de conversión.....	42
Figura 30. Simulación de la conversión contra el tiempo del PEGMA ₃₀₀ con diferentes valores de k_{dp}	43
Figura 31. En las dos graficas se muestra a) la variación de los coeficientes cinéticos de propagación b) y terminación contra el tiempo, variando el coeficiente cinético de despropagación.....	44
Figura 32. a) Simulación de la variación de los pesos moleculares promedios en número del PEGMA ₃₀₀ contra la conversión al cambiar los valores de la despropagación. b) Distribución de pesos moleculares del PEGMA ₃₀₀ al variar el valor del coeficiente de despropagación a 100% de conversión.....	45
Figura 33. Simulación de la dispersidad contra la conversión de la polimerización del PEGMA ₃₀₀ al variar la despropagación.....	46

Figura 34. Simulación de la variación de la conversión de la polimerización del PEGMA ₃₀₀ variando el valor de C_M	48
Figura 36. Simulación de la variación de los pesos moleculares promedio en número (A) y en peso (B) contra la conversión de la polimerización del PEGMA ₃₀₀ variando el valor de C_M	49
Figura 37. Simulación de la variación de la DPM de la polimerización del PEGMA ₃₀₀ variando el valor de C_M	50
Figura 38. Gráfica de $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ versus $[I]_0$ a) 4% de monómero en solución y b) 20% de monomero en solución	51
Figura 39. Comparación de la simulación por PREDICI y los datos experimentales. a) 4 %vol de monómero, b) 20 %vol de monómero.....	53
Figura 41. Comparación de la concentración de cadenas muertas totales para la serie de 4%.	55
Figura 42. Comparación de M_n y M_w de la serie de 4%.	55
Figura 43. Comparación de las dispersidades para la serie de 4%......	56
Figura 45. Comparación de la concentración de cadenas muertas totales de la relación 100:1 de las dos series (4 y 20%).	57
Figura 46. Comparación de las dispersidades de la relación 100:1 de las dos series (4 y 20%).	58
Figura 47. Comparación de las dispersidades de la relación 100:1 de las dos series (4 y 20%).	58
Figura 48. Estructuras químicas de los reactivos utilizados en la síntesis de los homopolímeros	59

* Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades de solubilidad de polímeros preparados con metacrilatos de poli(etilen glicol) (PPEGMA _x , x= grado de polimerización) de diferentes longitudes...	5
Tabla 2. Factores preexponenciales A y energías de activación E_a , valores de k_p , N , intervalo de temperatura, T , y valores de k_p a 25°C para la polimerización de EEMA y PEGEMA en masa y en 80 vol.-% tolueno o THF	10
Tabla 3. Parámetros termodinámicos para la polimerización por radicales de macromonómeros de OEOMA en diferentes solventes	15
Tabla 4. Experimentos para la polimerización de PEGMA ₅₀₀ a 70°C, usando ACVA.	29
Tabla 5. Valores de $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ para los diferentes experimentos realizados.....	34
Tabla 6. Parámetros utilizados para realizar los modelos en PREDICI de las dos series (4% y 20% v/v monómero solvente) para todas las relaciones monómero:iniciador.	52
Tabla 7. Concentraciones iniciales de monómero e iniciador y volumen total de las dos series (4% y 20% v/v monómero solvente) para todas las relaciones monómero:iniciador	53
Tabla 8. Resumen de mecanismo cinético utilizado en el modelo de la polimerización del PEGMA ₅₀₀	67
Tabla 9. Conversión a los diferentes tiempos de los experimentos realizados al 4% vol. de monómero.	76
Tabla 10. Conversión a los diferentes tiempos de los experimentos realizados al 20% vol. de monómero.....	77

* Agradecimientos

Agradezco primeramente a Dios Padre y Dios Madre que me permitieron finalizar este proyecto.

Agradezco también a las instituciones que me apoyaron para realizar este proyecto: a Conacyt por la beca brindada; Tecnológico Nacional de México, al Instituto Tecnológico de Tijuana y al Centro de Graduados en Investigación en Química por permitirme el uso de las instalaciones para el desarrollo del proyecto; al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por la asesoría brindada; a mi director de tesis el Dr. Alejandro Ramírez por su apoyo en mi proceso de titulación; a mis compañeros de generación y de laboratorio por su apoyo, en especial a la Mtra. Prisilla Quiñonez por su guía en el laboratorio durante todo el proyecto y desde luego al Dr. Iván Zapata que fue un gran guía en todo el recorrido de la maestría.

No puedo finalizar esta sección sin agradecer a mi amada familia, mi esposa Connie y mi hijo Noah por su apoyo incondicional, que fueron en gran parte la inspiración para continuar adelante con este proyecto.

* RESUMEN

“Estudio cinético de la polimerización del PEGMA”

por

Victor Esparza Medina

Maestro en Ciencias en Química
Instituto Tecnológico de Tijuana, 2022

Dr. Alejandro Ramírez Jiménez

Director de tesis

Iván de Jesús Zapata González

Codirector de tesis

El metacrilato de poli(etilenglicol) metil éter (PEGMA) es un polímero de alto interés de estudio por las diferentes aplicaciones en sistemas de entrega de fármacos, recubrimiento de biosensores y agentes para imagen y floculantes de remoción de contaminantes. Sin embargo, la cinética de polimerización del PEGMA con $M_n = 500 \text{ g mol}^{-1}$ (PEGMA₅₀₀) ha sido poca estudiada debido a la complejidad mecanística del proceso que involucra pasos de propagación y terminación controlados por difusión, equilibrio químico y formación de sistemas colapsados. En el presente proyecto se desarrolló un modelo matemático basado en datos cinéticos de la literatura en el que se considera la despropagación y los parámetros de difusión de los que dependen los coeficientes cinéticos de terminación y propagación. Dicho modelo se ajustó a los datos experimentales de la cinética polimerización del PEGMA resultando en una buena predicción. Los datos experimentales fueron obtenidos variando la relación de monómero e

iniciador (100:0.1, 100:1 y 100:10) y la relación volumen-volumen entre el solvente y el monómero (4%, 20% y 50% (v/v)), todos llevados a cabo en etanol a 70 °C. Finalmente, se estudió teóricamente las características globales como los pesos moleculares promedio, la dispersidad y la distribución de pesos moleculares.

1 INTRODUCCIÓN

Actualmente, los polímeros tipo cepillo presentan un amplio campo de aplicación, debido a su estructura, pueden unirse a numerosos sustratos y alterarlos ante los estímulos ambientales, por lo cual son empleados para diseñar materiales inteligentes. Dentro de los diferentes monómeros para preparar los polímeros tipo cepillo, encontramos el metacrilato de poli(etilen glicol) metil éter (PEGMA).

Al realizar una extensa búsqueda en la literatura científica, se puede encontrar un gran número de publicaciones relacionados con el PEGMA. Lo anterior demuestra que, en la actualidad existe un interés muy grande de la comunidad por el PEGMA. Entonces, ¿a qué se debela gran atención a este macromonómero? De acuerdo a Lutz¹, los compuestos de esta familia son muy versátiles en el diseño bien definido de bloques que constituyen materiales inteligentes con relevancia biológica, que pudieran ser utilizados para la generación de una cantidad de materiales avanzados como: biosensores, tejidos artificiales, geles inteligentes para cromatografía y acarreadores de fármacos; la aplicación del PEGMA en la formulación de materiales con propiedades avanzadas parece ilimitada.²

A pesar del interés que existe en la actualidad por este macromonómero, se le ha prestado muy poca atención a la información de su cinética de polimerización, es decir al mecanismo de reacción y la estimación de constantes de velocidad. En el presente proyecto se propondrá un mecanismo cinético basado en reportes literarios del PEGMA y datos experimentales propios. Se desarrollará un modelo matemático y se validará contra datos disponibles. Todo esto con el fin de conocer características cinéticas poco accesibles experimentalmente.

2 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2.1 Justificación

Un conocimiento más profundo de la cinética de polimerización de éste versátil macromonómero, ayudaría a mejorar su síntesis, evitar reacciones laterales no deseadas, el escalamiento en reactores de volumen mediano, industrial y finalmente, permitiría la optimización del proceso completo.

2.2 Objetivo general

Desarrollar un modelo matemático, basado en los fundamentos de cinética, que resulte en una adecuada predicción de los datos experimentales del PEGMA de 300 y/o 500 g mol⁻¹ (PEGMA₃₀₀ o PEGMA₅₀₀, respectivamente) y estudiar sus propiedades estructurales.

2.3 Objetivos específicos

- a) Proponer un mecanismo cinético para el PEGMA_{300/500}, fundamentado en literatura científica.
- b) Desarrollar un modelo matemático cinético por medio del software PREDICI.
- c) Validar el modelo obtenido por PREDICI con los datos de literatura o datos experimentales propios.
- d) Estudiar la sensibilidad paramétrica de las constantes cinéticas del modelo obtenido por PREDICI, no reportadas en la literatura.

3 TEORÍA GENERAL

3.1 Polímeros tipo cepillo

3.1.1 Generalidades

Entre la gran cantidad de arquitecturas moleculares que pueden ser sintetizadas por reacciones de polimerización, aquellas conocidas como tipo cepillo (Figura 1) han llamado la atención de manera notable recientemente. Una molécula tipo cepillo está constituida de una larga columna polimérica densamente injertada con cadenas laterales más cortas de naturaleza química igual o diferente a la columna. Esta arquitectura molecular dota a los materiales poliméricos con dos características que gobiernan sus propiedades únicas:

- 1) Concentración alta de cadenas laterales poliméricas.
- 2) Esqueleto polimérico estirado debido a la repulsión estérica entre cadenas laterales.

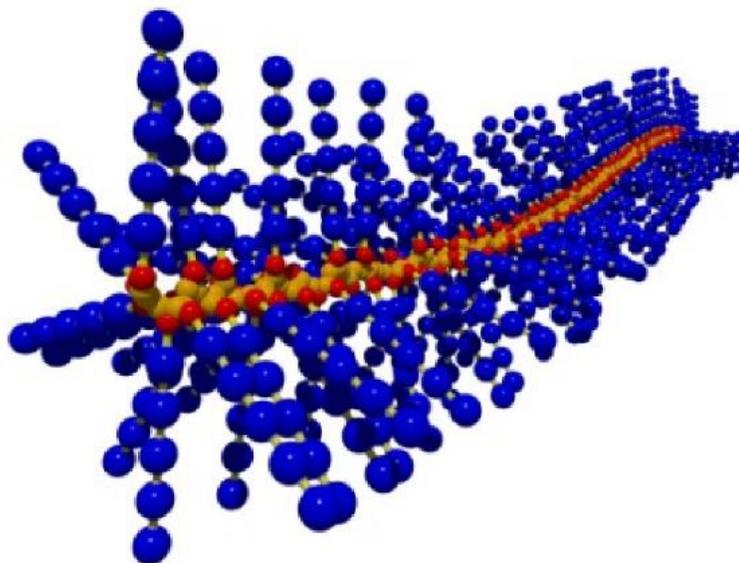


Figura 1. Esquema de polímero tipo cepillo.³

Las características presentes en los polímeros tipo cepillo han abierto el camino hacia aplicaciones novedosas que no eran posibles cuando solo se conocían polímeros lineales. En gran parte, se ha logrado obtener las características de estos polímeros por el desarrollo de las técnicas para sintetizarlos, las cuales permiten tener control en diferentes parámetros arquitectónicos, incluida la longitud de la cadena lateral y la densidad de injerto.⁴

3.1.2 Síntesis de polímeros tipo cepillo

Actualmente existen tres estrategias sintéticas generales para preparar moléculas tipo cepillo⁵ (Figura 2):

- 1) Injerto a (Grafting to)
- 2) Injerto desde (Grafting from)
- 3) Injerto atreves (Grafting through)

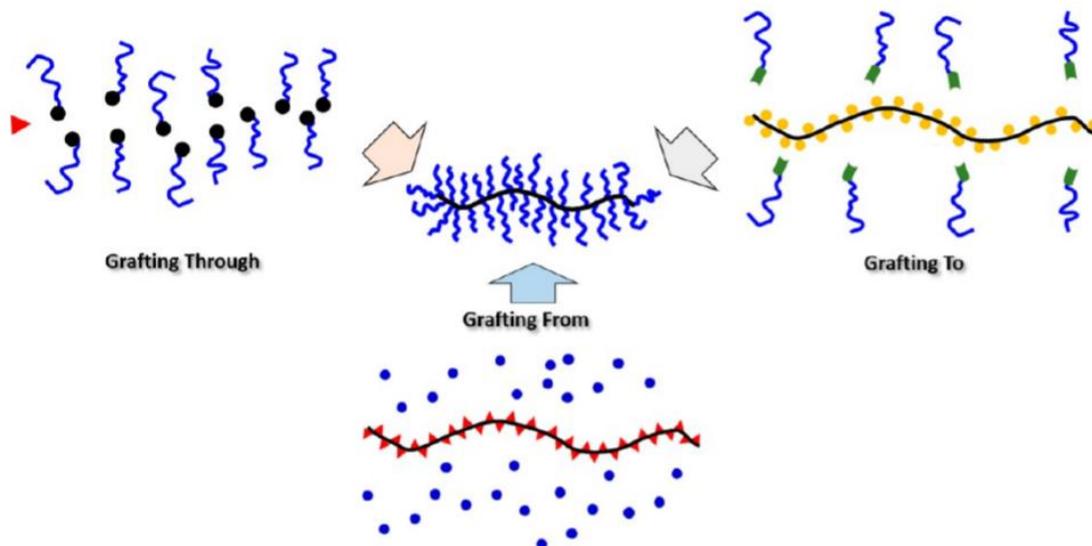


Figura 2. Técnicas de síntesis de polímeros tipo cepillo⁴

El método de "grafting to" implica unir cadenas laterales a la columna vertebral mediante una reacción complementaria. El método de "grafting from" implica la polimerización de pequeños monómeros a partir de un esqueleto de macroiniciador multifuncional. Por último, el método de "grafting through" implica la polimerización de

macromonómeros.⁵ Los polímeros tipo cepillo preparados mediante este último método, también se denominan polimacromonómeros. La polimerización aniónica por metátesis con apertura de anillo (ROMP), y polimerización convencional por radicales libres (FRP) se utilizan para preparar estos polímeros mediante la técnica “grafting through”.⁴

3.1.3 Propiedades fisicoquímicas

Las propiedades fisicoquímicas de los polímeros lineales de poli(etilenglicol) (PEG), cambian significativamente en comparación de los polímeros tipos cepillos. Por ejemplo, la hidrofobicidad aumenta con el aumento de la cadena lateral, como se muestra en la Figura 3.

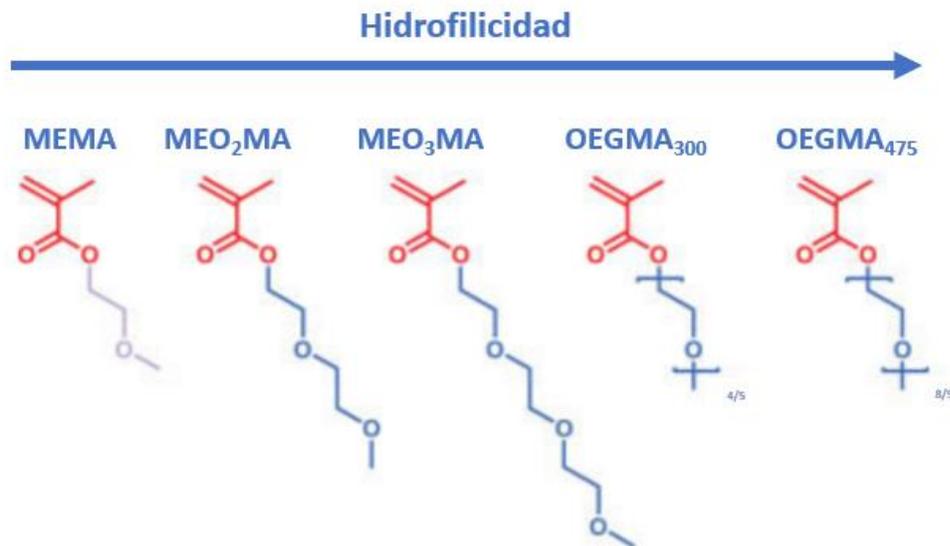


Figura 3. Esquema de las estructuras moleculares de varios metacrilatos con cadenas laterales de PEG. Las regiones hidrofóbicas e hidrofílicas están indicadas en color rojo y azul, respectivamente.¹

Además del cambio en la hidrofobicidad, existe un cambio en la temperatura crítica en solución inferior (LCST) que puede ser ajustada dependiendo la longitud de las cadenas laterales de las estructuras poliméricas, como es mostrado en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de solubilidad de polímeros preparados con metacrilatos de poli(etilen glicol) (PPEGMA_x, x= grado de polimerización) de diferentes longitudes.

Polímero	Propiedades en medio acuoso
PMMA	Hidrofóbico
PMEMA	Ligeramente higroscópico
PMEO ₂ MA	LCST ~ 26 °C ^a
PMEO ₃ MA	LCST ~ 52 °C ^a
PPEGMA ₃₀₀	LCST ~ 64 °C ^a
PPEGMA ₄₇₅	LCST ~ 90 °C ^a

^a Estos valores de LCST dependen de la concentración y del peso molecular.¹

3.1.4 Aplicaciones

Una de las aplicaciones más frecuentes para polímeros tipo cepillo es en recubrimientos de materiales,^{6,7} para una gran cantidad de procesos químicos y físicos. En civilizaciones antiguas de China, Egipto, Grecia, Roma y otras utilizaron materiales como la laca y la cera de abeja para recubrir objetos y así evitar su desgaste. Hasta hoy en día, se utilizan materiales para recubrir otros y así evitar su deterioro o interacción con el ambiente que los rodea,⁶ desde chips de computadora⁸, elaboración de discos duros,⁹ hasta el uso en recubrimientos especiales en aplicaciones biomédicas y aeronáuticas.¹⁰ Las propiedades generales como la estructura y la composición de sus superficies determinan el rendimiento de los procesos.

3.2 Metacrilato de poli(etilenglicol) metil éter (PEGMA).

3.2.1 Generalidades

El campo de aplicaciones de los materiales poliméricos sintéticos ha aumentado considerablemente en las últimas décadas debido, principalmente, al incremento de mercados emergentes que requieren este tipo de materiales, como los son la nanoelectrónica, los sistemas de almacenamiento de datos, cosméticos, cuidado de la salud, biotecnología, por mencionar algunos.¹

En los casos de la biomedicina, biociencias y biotecnología, el uso del PEG ha sido explotado ampliamente en la bioseparación, estudios diagnósticos, entrega controlada de fármacos.^{1,6,12,16} Algunas de las razones del alto interés en este polímero, es su solubilidad en una gran cantidad de solventes, incluido el agua.¹¹ Otra razón es la citocompatibilidad que se ha demostrado en diversos estudios y debido a múltiples características es aprobado por la Administración de Drogas y Alimentos de Estados Unidos (FDA) para ser usado en diferentes dispositivos médicos.¹²

Los polímeros preparados a partir de macromonómeros que contienen cadenas laterales de PEG, como el metacrilato de poli(etilenglicol) metil éter (PEGMA) (no lineales) cuya estructura se muestra en la Figura 4, presentan en la mayoría de los casos las características de solubilidad y la biocompatibilidad del PEG, que se cree, es debido a que estos polímeros están compuestos en gran proporción por PEG (arriba del 85% del peso).¹ Además, estas macromoléculas pueden exhibir propiedades de respuesta ante ciertos estímulos, que típicamente no son alcanzables con PEG lineal.

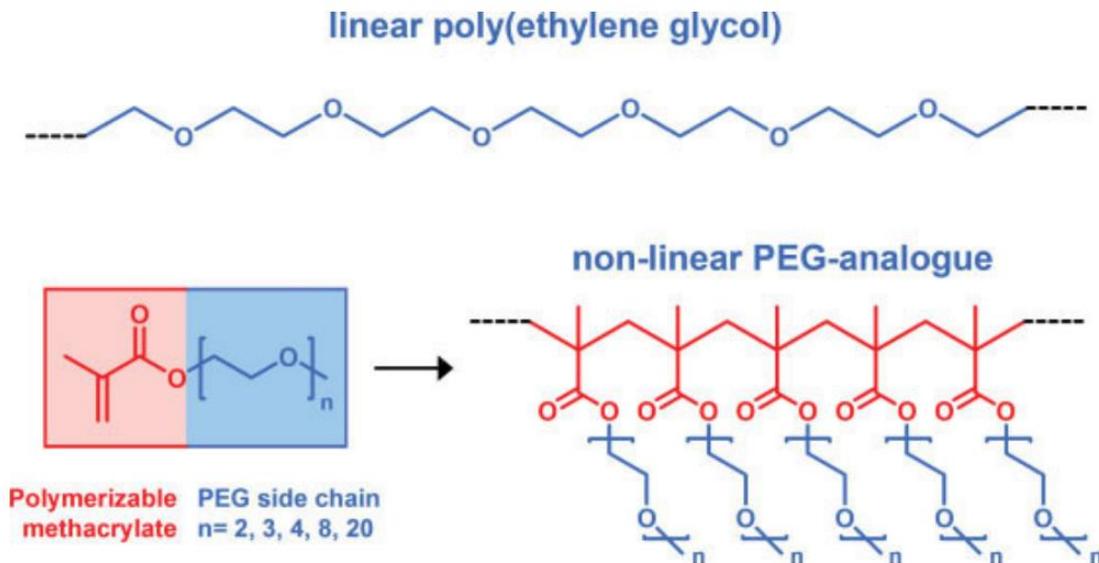


Figura 4. Estructura molecular del PEG lineal estándar y análogos del PEG contruidos con macromonómeros de oligo(etilenglicol).¹

3.2.2 Estudios cinéticos del PEGMA

A pesar de la importancia creciente de la aplicación de este tipo de polímeros, no existe un amplio conocimiento de su cinética de polimerización. Los polímeros de diseño bien definido que contienen uno o más bloques PEGilados, depende en gran medida del conocimiento de los coeficientes de velocidad cinética, pero se han reportado pocas estimaciones de los coeficientes cinéticos para los metacrilatos PEGilados.^{2,13}

Siegmann *et al.*² estimaron el coeficiente de velocidad de propagación (k_p), para metacrilato de etoxietilo (EEMA) y metacrilato de poli(etilenglicol) etil eter (PEEGEMA) (Figura 5) a través de la técnica de polimerización por láser pulsado^{14,15} y cromatografía de exclusión de tamaño (PLP-SEC),¹⁶ la cual es la técnica más correcta de estimación de acuerdo a la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

estimado. La polimerización de metacrilato de 2-etoxietilo (EEMA) y metacrilato de poli(etilenglicol) etil éter se realizó por la técnica de PLP-SEC, monitoreado por FT-NIR, en diferentes solventes (en masa, 80 %vol THF y 80 %vol tolueno). Ellos determinaron la energía de activación (E_a) y el factor pre-exponencial (A), mediante la ecuación de Arrhenius linealizada (Ecuación (2)). Las gráficas de las Figura 6 muestran esta información.

$$\ln k_p = \ln A - E_a * R^{-1} * T^{-1} \quad (2)$$

R^{-1} indica la constante de los gases y T^{-1} la temperatura.

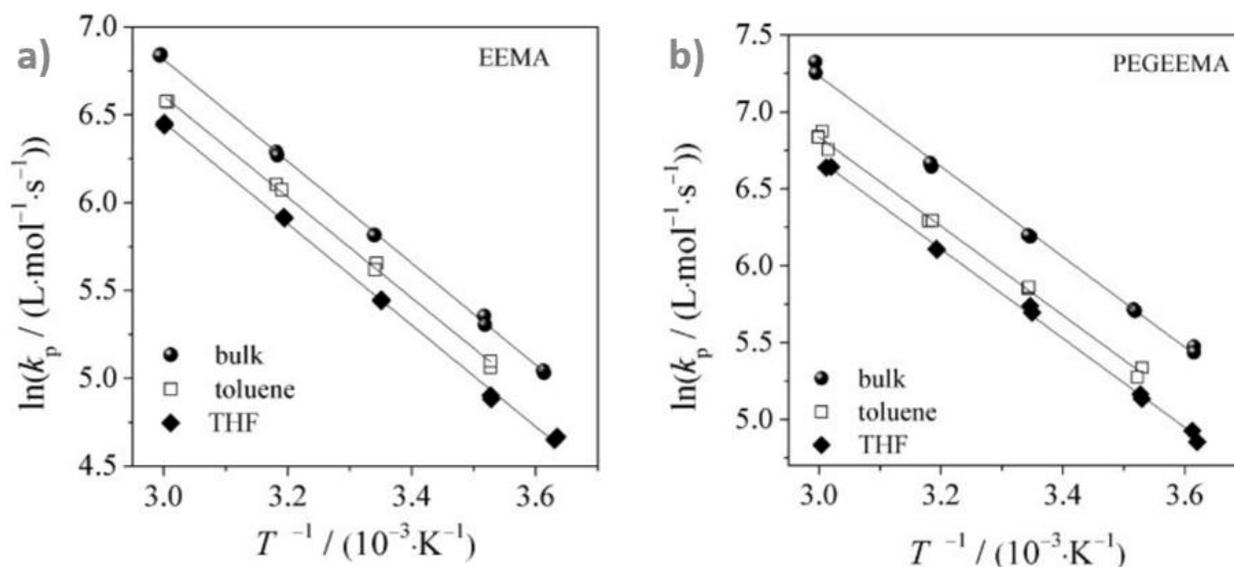


Figura 6. a) Dependencia de la temperatura de k_p de EEMA para las polimerizaciones en masa, en 80 vol.-% tolueno y 80 vol.-% THF. b) Dependencia de la temperatura de k_p de PEGEEMA(=PEGMA) para las polimerizaciones en masa, en 80 %vol tolueno y 80 %vol.²

De las gráficas anteriores (Figura 6), se obtuvieron los factores pre-exponenciales y las energías de activación de los diferentes sistemas. En la Tabla 2 se muestran los parámetros estimados.

Se concluyó que las energías de activación E_a no se afectó significativamente por el tamaño del grupo éster. El factor pre-exponencial, cambió significativamente con el aumento de tamaño del grupo éster, mientras que k_p aumentó con el tamaño del grupo anteriormente mencionado. Esto se debe que, al aumentar el tamaño de las cadenas laterales, provocan que la cadena principal (“backbone”) se mantenga estirada debido a impedimento estérico con la cadena vecina de PEG y en consecuencia se mejora la movilidad del extremo de la cadena propagante y los grados de libertad de rotación que determinan el factor preexponencial se ven menos obstaculizados.

Tabla 2. Factores preexponenciales A y energías de activación E_a , valores de k_p , N , intervalo de temperatura, T , y valores de k_p a 25°C para la polimerización de EEMA y PEGEMA en masa y en 80 vol.-% tolueno o THF.²

Monómero/ solvente	N	T (°C)	E_a (kJ mol ⁻¹)	$A \cdot 10^{-6}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	k_p (25 °C) (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
EEMA/ masa	10	3.6-60.9	24.1	5.4	327
EEMA/tolueno	8	10.4-59.8	23.9	4.0	268
EEMA/THF	10	2.0-60.1	24.0	3.7	229
PEGEMA/masa	10	3.5-60.9	24.4	9.3	489
PEGEMA/tolueno	10	10.2-60.4	24.1	5.6	334
PEGEMA/THF	10	3.1-58.5	24.1	4.8	228
MMA	16	10.3-64.0	24.1	4.8	288

De la Figura 7 se observa como $\langle k_t \rangle$ para PEGMA se mantiene constante hasta aproximadamente el 15% de conversión, mientras que para EEMA $\langle k_t \rangle$ se mantiene constante hasta el 35% de conversión. Esto debido a que se presentan efectos difusivos fuertes a las conversiones mencionadas para EEMA y PEGEEMA, presentándose más rápidamente a conversiones menores en el macromonómero con cadena lateral más larga. Otra conclusión importante de este reporte es que al llevar a

cabo la polimerización de EEMA en solución de tolueno (20% de sólidos) el coeficiente $\langle k_t \rangle$ presenta un decremento más ligero a través de la conversión, en comparación que con el sistema en masa.

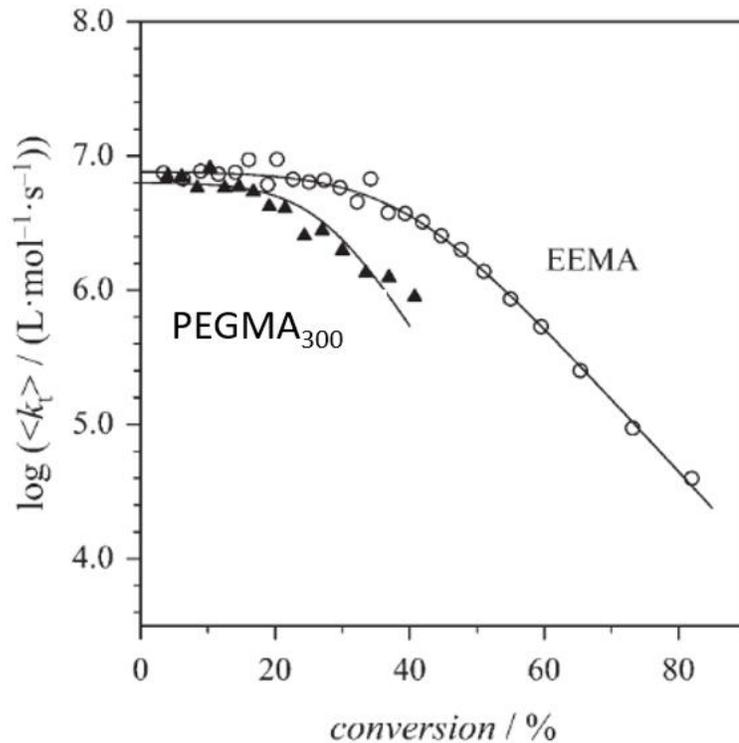


Figura 7. Coeficiente de terminación promedio $\langle k_t \rangle$ para homopolimerizaciones iniciadas químicamente de EEMA y PEGMA₃₀₀ en masa a 60 °C con 0.06 mol*L⁻¹ de AIBN.²

Utilizando la misma técnica de PLP-SEC, Smolne *et al.*¹³ calcularon k_p del PEGMA₅₀₀ en solución acuosa entre 5% en peso de monómero hasta 100% (polimerización en masa) en un intervalo de temperaturas de 22 a 77 ° C. Como se observa en la Figura 8, al graficar el logaritmo natural de k_p contra el inverso de la temperatura, aumenta el valor de k_p al aumentar el contenido de agua y al aumentar la temperatura. La E_a calculada a partir de los datos presentados, es muy cercana a aquella estimada para los metacrilatos.

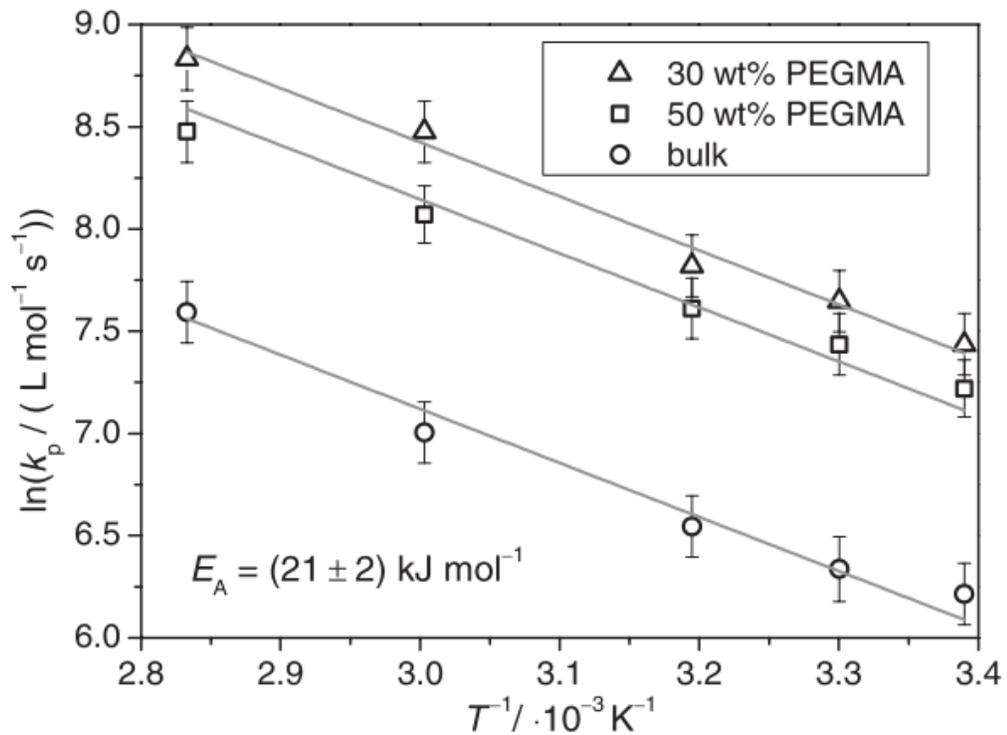


Figura 8. Dependencia de la temperatura de k_p de PEGMA₅₀₀ para las polimerizaciones en masa, en 50 wt% y 30 wt%.¹³

El valor de k_p aumenta cuando se usa una concentración menor de monómeros polares en solución acuosa, como lo evidencian la Figura 9. Lo anterior es resultado de la acción fluidificante del medio acuoso, que se acompaña de un aumento del parámetro de A . El impacto del contenido de agua en el A de la polimerización de PEGMA se ilustra en la Figura 9.

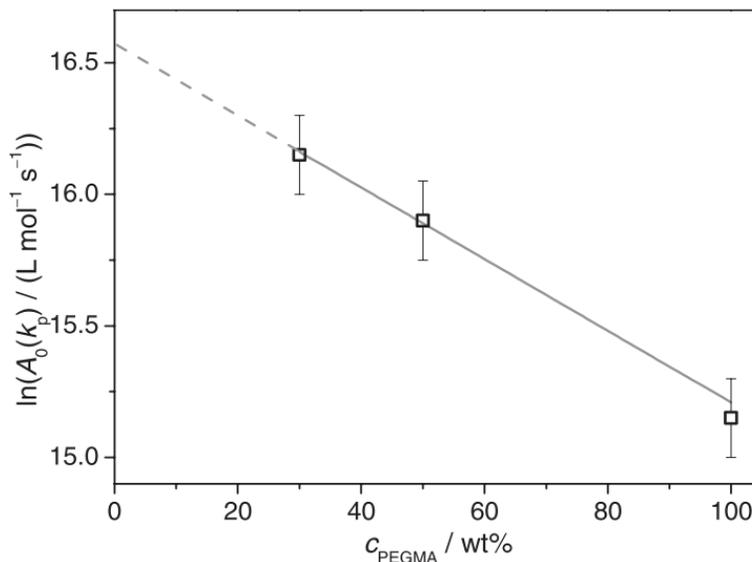


Figura 9. Variación de A por la concentración de PEGMA¹³

La correlación casi lineal de A con el contenido de agua permite la representación mediante la Ecuación (3) de k_p de PEGMA en solución acuosa como una función de temperatura y concentración de monómero.

$$\ln(k_p) = 16.58 - \frac{2.1 \cdot 10^4}{8.3144 \cdot T/K} - 1.86 \cdot 10^{-2} \cdot C_{\text{PEGMA}}/\text{wt}\% \quad (3)$$

En conclusión, al aumentar la concentración en del solvente, en este caso agua, aumenta el valor de k_p .

Por otro lado, Martínez et al.⁵ llevaron a cabo un estudio interesante de despropagación en polímeros de tipo cepillo de PEGMA de 1100 gr mol^{-1} (PEGMA₁₁₀₀), donde el paso de propagación y despropagación fue descrito en la Ecuación (4) y (5), respectivamente:





donde P_n denota una cadena propagante con n unidades repetitivas y M el macromonómero. Como es bien conocido, los macromonómeros impedidos estrictamente tienen entalpías de polimerización (ΔH_p) bajas y entropías de polimerización (ΔS_p) desfavorables, dando como resultado una pequeña ganancia de la energía libre de polimerización (ΔG_p), una concentración alta de monómero en el equilibrio ($[M]_{eq}$), y una temperatura de techo T_c relativamente baja.²⁴ A la T_c , y cuando $[M] = [M]_{eq}$, la velocidad de propagación es igual a la velocidad de despropagación²⁵ y la T esta relacionada con $[M]_{eq}$ por la Ecuación (6),

$$\ln ([M]_{eq}) = \frac{\Delta H_p}{RT} - \frac{\Delta S_p^o}{R} \quad (6)$$

donde ΔS_p^o es la entropía estándar de polimerización que puede ser sustituida por ΔS_p usando $\Delta S_p = \Delta S_p^o + R \ln\left(\frac{[M]_0}{c}\right)$, donde c es la concentración estándar.

Para disminuir la $[M]_{eq}$, se propuso aumentar la concentración de monómero y bajar la temperatura, además de usar diferentes solventes que favorecieron la polimerización. Es bien conocido que la termodinámica de la polimerización está relacionada con un equilibrio de mezcla en solución.^{26,27} Un importante factor termodinámico en una mezcla de tres componentes es la diferencia de interacciones entre monómero-solvente y polímero-solvente. Sin embargo, el macromonómero y poli-(macromonómero) son químicamente similares, por lo que se prestó atención en las interacciones entre el solvente con las cadenas laterales y su efecto en la termodinámica de la polimerización.

Al llevar a cabo las polimerizaciones, se estimó la $[M]_{eq}$ por espectroscopia de resonancia magnética nuclear ($^1\text{H-RMN}$) y GPC, resultando en una concentración alta

de $[M]_{eq}$ y valores bajos de $-\Delta H_p$ para el anisol y un valor bajo de $[M]_{eq}$ y valores altos de $-\Delta H_p$ para la solución salina de fosfatos (PBS), como es mostrado en la Tabla 3. Lo cual significa que la polimerización se ve favorecida en anisol, pero resultan en un pronto equilibrio, dando como resultado bajas conversiones de monómero.

Tabla 3. Parámetros termodinámicos para la polimerización por radicales de macromonómeros de OEOMA en diferentes solventes.⁵

Monómero	$[M]_0$ (mM)	Solvente	$[M]_{eq@70oC}$ (mM)	$-\Delta H_p$ (kJ/mol)	$-\Delta S^o_p$ (J/mol K)	R^2
PEGMA ₁₉	100	1,4-dioxano	26	43±2	95±5	-
PEGMA ₁₉	150	Anisol	54	9.2±1	2.5±2	0.99
PEGMA ₁₉	150	Anisol	48±0.4	32.9±1.0	70.8±3	0.99
PEGMA ₁₉	150	Tolueno	33±0.4	47.8±3	111±9	0.99
PEGMA ₁₉	150	DMF	28±1	59.8±6	141±18	0.99
PEGMA ₁₉	150	1xPBS	11	68.3±8	161±23	0.99

Además, se observó que la polimerización presentó un mayor rendimiento en un solvente considerado como pobre por los parámetros de solubilidad de Hansen.²⁸ Esto fue atribuido a que los macromonómeros y los polímeros tipo cepillo adoptan una estructura colapsada en este tipo de solventes, lo cual favorece la agregación de las cadenas propagantes, si se encuentran en una concentración lo suficientemente alta.

En la Figura 10 se observa como a una menor diferencia del parámetro de Hansen entre el solvente y el polímero, existe mejor solubilidad y si la diferencia es mayor, la solubilidad baja. Además, se relaciona la solubilidad con $-\Delta H_p$. Cuando el polímero presenta buena solubilidad en el solvente, no se ve favorecida la polimerización, mientras que si presenta menor solubilidad, la polimerización se ve favorecida. Por lo tanto, de acuerdo a la información presentada, el agua, que resultó ser un solvente pobre, favorece la polimerización y el anisol que es un mejor solvente, no favorece la polimerización.

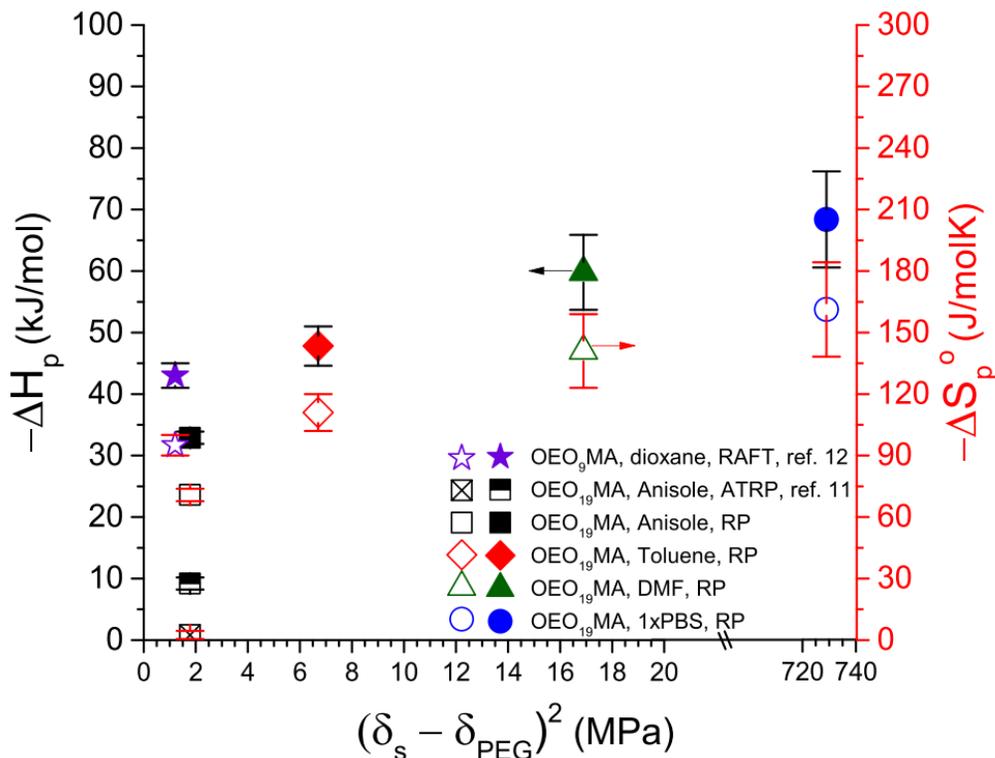


Figura 10. Gráfica de $-\Delta H_p$ y $-\Delta S_p^o$ contra el cuadrado de la diferencia de los parámetros solubilidad de Hansen del solvente y del poli(etilenglicol). Los símbolos sólidos y abiertos indican $-\Delta H_p$ y $-\Delta S_p^o$ respectivamente.⁵

Los resultados anteriores se relacionan con lo presentado en la Figura 11, que muestra el comportamiento de los polímeros en los solventes. Los polímeros tipo cepillo y los macromonómeros en buenos solventes se encuentran hinchados y adoptan una conformación extendida de la columna vertebral y de las cadenas laterales, mientras que en un solvente pobre, adoptan una conformación colapsada, con los sitios activos impedidos estéricamente y las cadenas laterales enrolladas como se puede observar en la Figura 11.

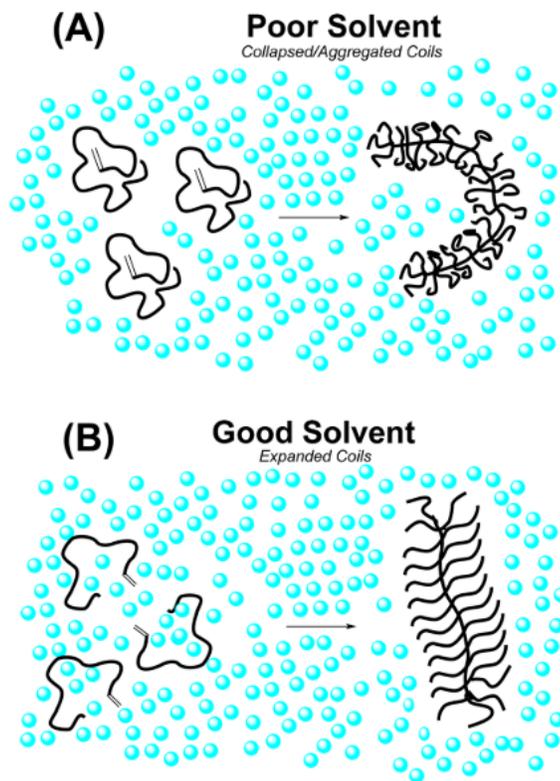


Figura 11. Esquema de la polimerización mediante grafting-through realizada en un solvente pobre a) colapsara los macromonómeros y los polímeros tipo cepillo y puede dirigir a la agregación en condiciones concentradas; Por el contrario, la polimerización en un buen solvente b) hinchara todos los componentes y minimizara la agregación.⁵

3.2.3 Aplicaciones del PEGMA

3.2.3.1 Liberación de fármacos

Ya que el PEG es soluble en agua, biocompatible y aprobado por la FDA, como excipiente ampliamente utilizado en sustancias farmacéuticas, hoy en día es utilizado en gran medida para la liberación de fármacos. Generalmente, las nanopartículas de núcleo-capa con alta densidad de PEG en la superficie dan como resultado varios

beneficios; tales como alta estabilidad en el suero sanguíneo, agregación reducida, aumento del tiempo en el torrente sanguíneo y disminución de la captura por parte de las células fagocíticas.²⁹ Ryan *et al.* conjugaron la calcitonina de salmón a través de su cisteína N-terminal a un extremo con poli (poli (etilenglicol) metil éter metacrilato), con lo que, afirman, el alto potencial de estos compuestos para mejorar los perfiles farmacocinéticos de péptidos inyectados.^{6 30 31}

3.2.3.2 *Recubrimiento bio compatible como agente contrastante para tomografías por resonancias magnéticas*

Lutz *et al.*³ estudiaron el copolímero poli(oligo(etilenglicol) metacrilato-co-ácido metacrílico) poli(OEGMA-co-MAA) como un nuevo recubrimiento biocompatible soluble en agua para nanopartículas de óxido de hierro super paramagnéticas. Este polímero poli(OEGMA-co-MAA), se utilizó directamente como estabilizador polimérico en la síntesis de nanopartículas. Se prepararon cuatro lotes de nanopartículas de magnetita PEGilada ultra pequeñas (es decir, con un diámetro medio inferior a 30 nm) mediante coprecipitación acuosa de sales de hierro en presencia de cantidades variables de poli(OEGMA-co-MAA). Además, los ferrofluidos PEGilados formados exhibieron una estabilidad coloidal a largo plazo en tampón fisiológico y, por lo tanto, podrían estudiarse *in vivo* mediante imágenes de resonancia magnética. La inyección intravenosa en ratas no mostró señal en el hígado dentro de las primeras 2 h. La acumulación máxima en el hígado se encontró después de 6 h, lo que sugiere una circulación prolongada de las nanopartículas en el torrente sanguíneo en comparación con los agentes de contraste de imágenes por resonancia magnética convencionales.³

1

De una manera similar Xiao *et al.*³² prepararon nanopartículas super magnéticas que han sido usadas como agentes contrastantes para tomografías por resonancias magnéticas cubiertas con dos tipos de polímeros para un buen contraste y sean de baja toxicidad. Los dos tipos de polímeros utilizados fueron un polímero con bloques

lineales de poli (etilenglicol) (PEG) y un polímero que contiene bloques de PEG cepillado.

3.3 Modelado cinético

3.3.1 Predici

El modelado y la simulación son herramientas muy importantes en el desarrollo de procesos químicos ya que pueden ayudar al desarrollo de tecnologías en diferentes áreas como pueden ser las propiedades del producto, hasta el comportamiento de transferencia de calor, la transferencia de masa y la cinética. Esta última es la que determina las velocidades de reacción y la selectividad del producto. Por ejemplo, si una reacción es exotérmica, la cinética está directamente relacionada con la tasa de generación de calor, que es uno de los factores de seguridad más importantes y como todas las reacciones poliméricas importantes son exotérmicas, a menudo van acompañadas de un fuerte aumento de la temperatura de reacción, especialmente en el caso de la polimerización de monómeros vinílicos como acrilatos, dieno o estireno. Se utilizan muchos programas y herramientas diferentes para el modelado y la simulación en la investigación y la industria. Una de estas herramientas de simulación comercial es el programa Predici, que fue desarrollado por M. Wulkow y se introdujo por primera vez a principios de la década de 1990 para el modelado de la cinética de polimerización. El software utiliza el método discreto de Galerkin para calcular las distribuciones de peso molar de los polímeros y se amplió mediante un enfoque híbrido de Monte Carlo, así como funciones para la estimación de parámetros y la optimización de procesos. El programa Predici se utilizó con éxito en el pasado para modelar reacciones de polimerización que van desde la polimerización de radicales libres realizada en masa, en solución, suspensión o emulsión; polimerizaciones radicales controladas; aniónicas vivas; polimerizaciones de crecimiento por pasos.³³ En la Figura 12 se muestra el modelo esquemático del software Predici.

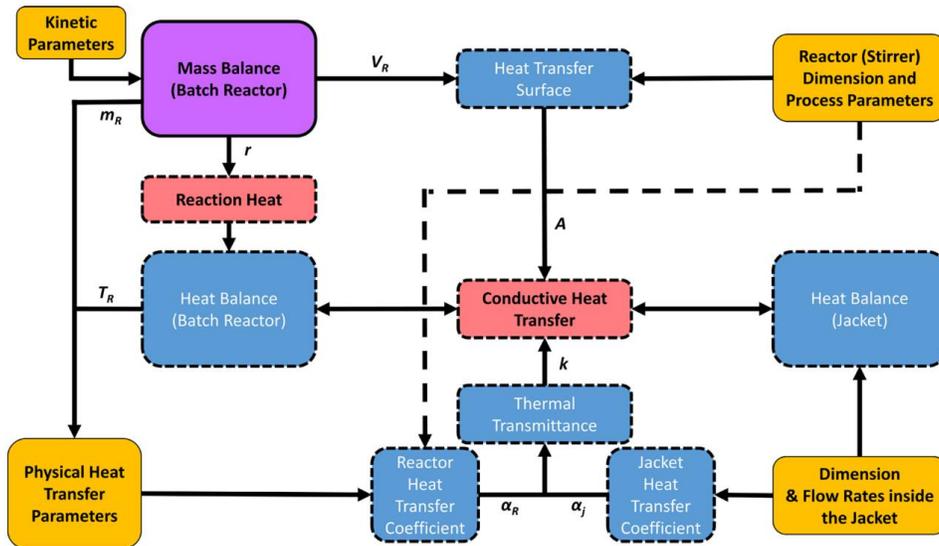


Figura 12. Estructura del modelo esquemático que muestra el parámetro de entrada (naranja), el espacio de balance de masa (violeta) y los scripts implementados (marco de puntos). Los guiones se dividen en guiones de balance de calor (rojo) y guiones de apoyo (azul). Las flechas indican cómo se utilizan y se transfieren las variables y los parámetros entre los scripts. ³³

3.3.2 Coeficientes cinéticos dependientes de la difusión

En esta sección se analizarán los coeficientes cinéticos dependientes de difusión. En la Figura 13 se muestran el esquema que ilustra el fenómeno de a) propagación, b) terminación y c) iniciación controlados por difusión.

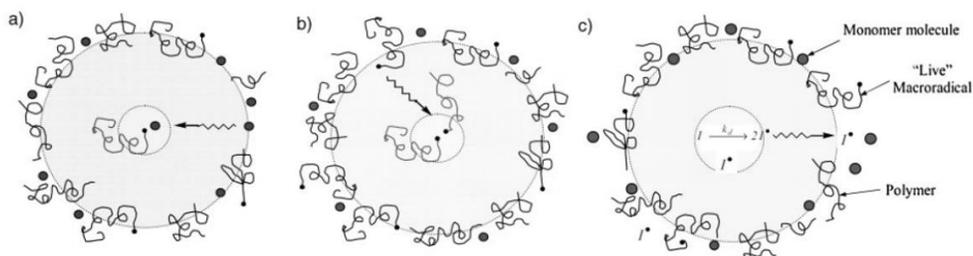


Figura 13. Diagrama esquemático ilustrando el fenómeno de propagación (a), terminación (b) e iniciación (c) controlados por difusión.

3.3.2.1 Coeficientes de terminación dependientes de la difusión

En las reacciones de polimerización, no solo la cinética química convencional asociada con el mecanismo de polimerización tiene un papel importante, sino también los fenómenos físicos relacionados con la difusión. En las polimerizaciones por radicales libres, a medida que la conversión avanza, la viscosidad aumenta en varios ordenes de magnitud (no se aplica a la cinética clásica de radicales libres). En estos sistemas, la velocidad de auto aceleración inicia aproximadamente entre el 30-50% de conversión, causada por la caída en el coeficiente cinético de terminación (k_t) debido a los efectos difusivos que se hacen presentes en el sistema. Otras reacciones también se controlan por difusión a medida que la fase del polímero se acerca a su temperatura de transición vítrea. En la actualidad se han desarrollado una gran cantidad de modelos que cuantifican los efectos de los fenómenos controlados por difusión en las reacciones de polimerización.^{34 35 36 34}

Actualmente, se considera que la k_t está controlada por difusión desde el comienzo de la polimerización, incluso en disolventes con muy baja viscosidad ya que en polimerización por radicales libres implica la reacción de dos macroradicales. La consecuencia es que los valores de k_t no solo dependen de la temperatura y la presión como todos los coeficientes de velocidad, sino también de muchos otros parámetros que pueden ejercer un efecto sobre el movimiento de difusión de los radicales poliméricos que se encuentran para reaccionar y formar una cadena muerta. Estos parámetros incluyen la fracción de peso del polímero, la viscosidad del solvente, las interacciones polímero-monomero-solvente, las longitudes de cadena de los macroradicales involucrados en la reacción de terminación, la flexibilidad de la cadena, la dinámica de los entrelazamientos y la distribución de pesos moleculares (DPM) del polímero circundante, a través del cual un extremo de un radical debe difundirse para encontrar otro extremo radical.³⁷

En la Figura 14 se describe la reacción de terminación biomolecular controlada por difusión de una manera mecánica que cuenta de tres etapas. Este esquema sugiere que para que se produzca la terminación, primero deben entrar en contacto dos bobinas de polímero como resultado del centro de masa o de la difusión traslacional (paso 1). Una vez que se ha hecho este contacto, debe ocurrir una reorientación segmentaria de los dos macroradicales (paso 2) para acercar ambos extremos de la cadena reactiva (es decir, dentro de un radio de captura) para formar un par de encuentro radical-radical. El tercer y último paso comprende la propia reacción de terminación, en la que se aniquilan las dos funcionalidades radicales. La descripción anterior es una buena aproximación cuando la concentración está diluida y se pueden identificar bobinas individuales. A medida que aumenta la conversión, las cadenas poliméricas y los macroradicales comienzan a formar entrelazamientos y la difusión tanto traslacional como segmentaria se retardan significativamente.^{38,39} Además la descripción del comportamiento de difusión de las bobinas poliméricas en propagación puede complicarse aún más por otros modos de difusión, como la difusión por reacción. Ya que los diferentes modos de difusión no son de igual de importantes a lo largo de la conversión por lo tanto, la polimerización se divide en tres o, a veces, cuatro regímenes de conversión como se muestra en la Figura 15.⁴⁰

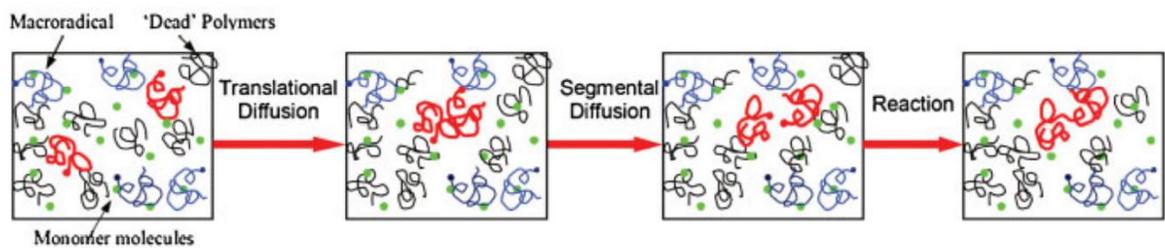


Figura 14. Difusión y pasos de reacción durante la terminación de dos macroradicales.⁴¹

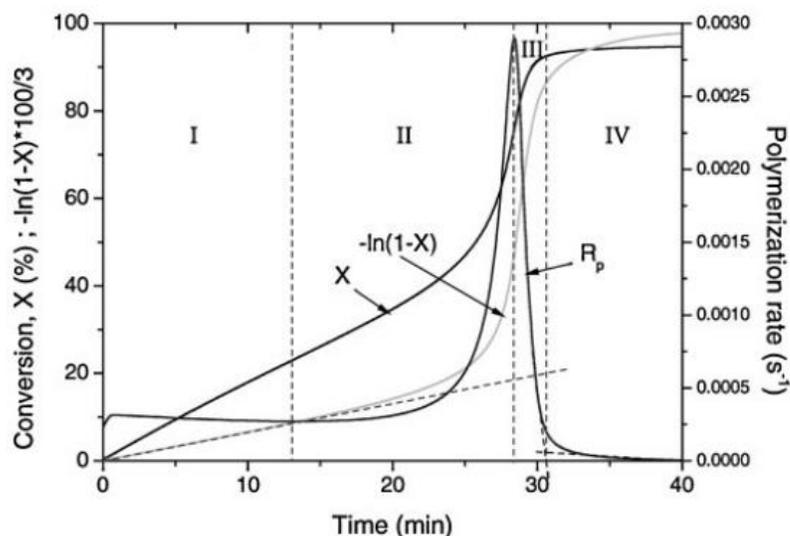


Figura 15. Resultados indicativos de la velocidad de polimerización (R_p), conversión (X) y $-\ln(1-X)$ contra tiempo de la polimerización de MMA a 80 °C con AIBN 0.03 mol L⁻¹, presentando la clasificación de reacción en cuatro regímenes.⁴¹

Como se ha sido estudiado,⁴⁰ en la primera etapa de polimerización (baja conversión), el perfil de conversión, así como R_p , frente al tiempo, siguen una cinética de radicales libres 'clásica' y todos los coeficientes de velocidad cinética permanecen constantes. Una gráfica de $-\ln(1-X)$ contra tiempo es casi lineal. El cruce entre el régimen I y II denota el inicio del efecto gel y corresponde a una conversión del 10-40%. El régimen II se caracteriza por un fuerte aumento en la velocidad de polimerización seguido de un aumento en la conversión. El máximo en la curva de R_p contra t marca el cruce entre los regímenes II y III. En el régimen III, la velocidad de reacción cae significativamente y cambia la curvatura de la conversión frente al tiempo. Finalmente, a conversiones muy altas, más allá del 80-90%, la velocidad de reacción tiende asintóticamente a cero y la reacción casi se detiene antes del consumo total del monómero (régimen IV). Este comportamiento bastante peculiar durante la polimerización podría explicarse en gran medida siguiendo el cambio de k_t con la conversión. Buback *et al.*^{37,42,43} llevaron a cabo la polimerización del metacrilato de

metilo (MMA), estimando la variación de k_t contra la conversión del monómero como se muestra en la Figura 16.

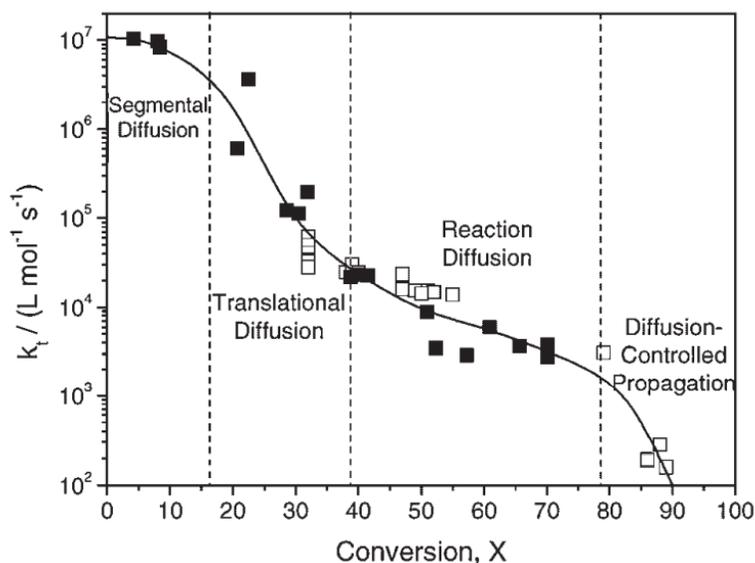


Figura 16. Variación de k_t contra X para la polimerización del MMA.⁴¹

Los datos de la Figura 16 se describen de la siguiente manera: a baja conversión se observa una "región de meseta" y k_t permanece relativamente constante durante aproximadamente un 15-20% de conversión. Este rango de conversión se ha asignado al control de la tasa de terminación por difusión segmentaria y depende del tipo de monómero que se analiza, ya que de acuerdo a Buback *et al.* el tamaño de la cadena lateral del monómero extiende la región de meseta inicial hacia mayores conversiones, cuando comparamos acrilato de dodecilo y metacrilato de dodecilo con MMA o estireno.^{44,45,46} A medida que aumenta la conversión, más allá de aproximadamente el 15%, la difusión del centro de masa de los macroradicales se convierte en el paso determinante de la velocidad y k_t disminuye a medida que aumenta la viscosidad del sistema. Esto provoca un aumento en la concentración total de macroradicales y finalmente un aumento en la velocidad de polimerización. En el intervalo de conversión de aproximadamente el 40% al 80% (régimen III de la Figura 13), la disminución observada en k_t no es tan abrupta sino solo gradual. En esta etapa, el movimiento del

centro de masa de las cadenas de radicales se vuelve muy lento y cualquier movimiento del sitio del radical en crecimiento se atribuye a la adición de moléculas de monómero en el extremo de la cadena (Figura 17). Este mecanismo de difusión adicional se denomina "difusión de reacción".

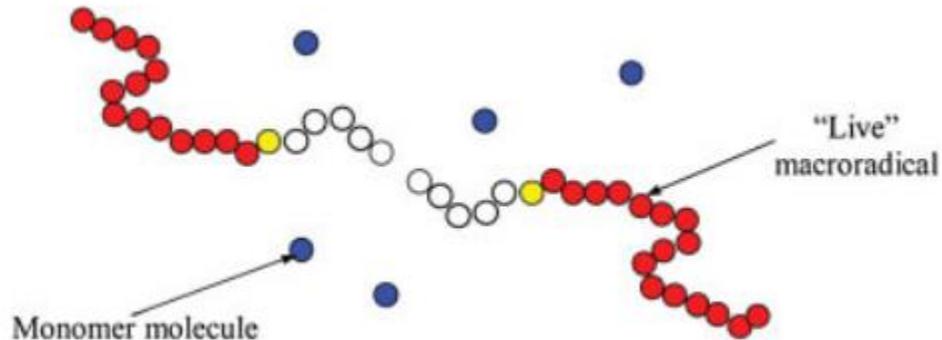


Figura 17. Diagrama esquemático que ilustra el movimiento implícito del macroradical y eventualmente la terminación por el mecanismo de difusión de reacción.⁴¹

Finalmente, después de aproximadamente un 80-90% de conversión, k_t vuelve a disminuir marcadamente con la conversión que sigue a la disminución del coeficiente de velocidad de propagación (efecto vítreo).

3.3.2.2 Coeficientes de propagación dependientes de la difusión

En la propagación reaccionan moléculas pequeñas de monómero y solo un radical propagante, por lo que se ve mucho menos obstaculizada durante la reacción que el proceso descrito de terminación bimolecular, por lo que k_p permanece relativamente inalterado hasta conversiones muy altas. En conversiones superiores al 80-90%, la velocidad de reacción tiende asintóticamente a cero y la reacción casi se detiene, "congelándose" antes del consumo total del monómero. Esto aparece en

polimerizaciones por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero y está relacionado con el conocido efecto vítreo. En este punto, incluso la movilidad de moléculas pequeñas, como los monómeros, está restringida y, como resultado, se supone que la reacción de propagación está controlada por fenómenos de difusión y disminuye con la conversión.

En esta etapa, debido a que k_t ahora está determinado por el mecanismo de reacción-difusión y es proporcional tanto al k_p como a la concentración de monómero, también indica una caída rápida. En la conversión límite, la temperatura de transición vítrea de la mezcla de monómero-polímero se vuelve igual a la temperatura de reacción. Es difícil medir con precisión la disminución de k_p y a menudo se confunde con una disminución en la eficiencia del iniciador. Shen *et al.*,⁴⁷ Zhu *et al.*⁴⁸ y Carswell *et al.*⁴⁹ no observaron ninguna disminución con la conversión en los niveles de conversión bajo e intermedio para MMA, pero cerca del punto transición vítrea el valor de k_p comenzó a descender rápidamente, como se muestra en la Figura 18.⁴⁰

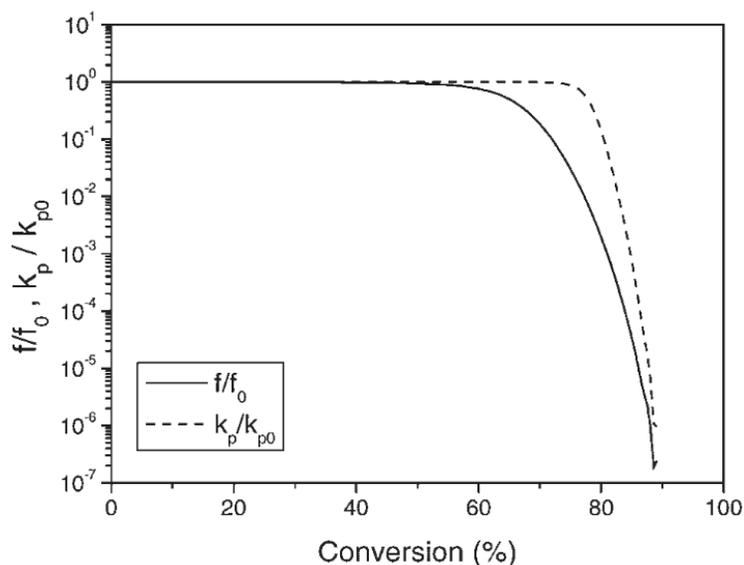


Figura 18. Resultados cualitativos sobre la variación de k_p , la eficiencia del iniciador contra la conversión fraccional del monómero.

3.3.3 Modelos cinéticos para la polimerización del PEGMA

En la actualidad, existen diversos grupos tratando de encontrar un modelo cinético que prediga el comportamiento de la polimerización del PEGMA. De la literatura, podemos encontrar el trabajo de Siddiqui *et al.*⁵⁰ que consideran los efectos difusivos en el cálculo de la constante cinética de propagación y terminación. Ellos llevaron a cabo la polimerización por radicales libres en masa del metacrilato de oligo(etilen glicol) metil eter (OEGMA)₃₀₀ [PEGMA₃₀₀], metacrilato de poli(metacrilato de 2-hidroxi etil) (PHEMA) y metacrilato de oligo(etilen glicol) hidroxi etilo (OEGHEMA) monitoreadas por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los coeficientes cinéticos generalmente dependen solo de la temperatura, como se puede observar en la ecuación de Arrhenius. Sin embargo, en las reacciones de polimerización por radicales llevadas a cabo en masa, los fenómenos controlados por difusión juegan un papel importante durante todo el intervalo de conversión. Por tanto, los coeficientes k_p y k_t se consideran controlados por difusión, asociados con el efecto vítreo y gel, respectivamente. Siddiqui *et al.* se fundamentan en los trabajos de Achilias y Sideridou,⁵¹ que se basan en teorías de difusión teóricamente sólidas y no requieren un número significativo de parámetros, ya que los datos experimentales a simular son bastante limitados. Ellos proponen las siguientes ecuaciones para determinar los coeficientes k_p y k_t .

$$\frac{1}{k_{te}} = \frac{1}{k_{t0}} + \frac{1}{4\pi N_A r_t D_p} \quad (7)$$

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p0}} + \frac{1}{4\pi N_A r_p D_m} \quad (8)$$

El último término de la Ecuación 7 y 8, $\frac{1}{4\pi N_A r_p D_m}$, es la conocida fórmula simple de Smoluchowski para la reacción de difusión controlada entre dos partículas esféricas sólidas,⁴¹ donde k_{t0} y k_{p0} son los coeficientes cinéticos intrínsecos de terminación y propagación; r_t y r_p representan radios de reacción efectivos para terminación y

propagación; y finalmente, D_p y D_m denotan los coeficientes de auto difusión del radical propagante y del monómero, respectivamente.

Las ecuaciones que se utilizaron para el cálculo de k_p y k_t , fueron las siguientes. (Ecuaciones 9 y 10)

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p0}} + \frac{1}{k_{p0} e^{[-A_p(1/V_f - 1/V_{f,cp})]}} \quad (9)$$

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t0}} + \frac{1}{k_{t,res} + k_{t0} e^{[-A_t(1/V_f - 1/V_{f,ct})]}} \quad (10)$$

donde $V_{f,cp}$ es un umbral del volumen crítico, donde los fenómenos controlados por difusión en las reacciones de propagación y terminación son significativos, $k_{t,res}$ denota la contribución del término reacción-difusión sobre la constante de velocidad de terminación, estimada a partir de la Ecuación (11)

$$k_{t,res} = Rkp[M] = Rk_p[M]_0(1 - X) \quad (11)$$

V_f es el volumen libre fraccional del sistema, calculado de la Ecuación (12)

$$V_f = 0.025 + \alpha(T - T_g) \quad (12)$$

Con T_g cómo (Ecuación (13))

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_{g,m}} + X \left(\frac{1}{T_{g,p}} + \frac{1}{T_{g,m}} \right) \quad (13)$$

donde, α denota el coeficiente de expansión; T_g la temperatura de transición vítrea; y los subíndices m y p están asociados con el monómero y el polímero, respectivamente

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados son presentados en tres secciones para mejor comprensión del lector. En la sección 4.1 se presentan los datos experimentales y las estimaciones de la relación de $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$. En la sección 4.2 se presenta la implementación del modelo reportado por Siddiqui *et al.*⁵⁰ para la polimerización de PEGMA₃₀₀ en masa a 70 °C, extendiendo el estudio a predicción de la distribución de los pesos moleculares. Finalmente, en la sección 4.3 se comparan los datos experimentales de la sección 4.1 con el modelo propuesto de la sección 4.2, adoptándolo para una polimerización de PEGMA₅₀₀.

4.1 Polimerización de PPEGMA₅₀₀

Primeramente, se llevaron a cabo las polimerizaciones del PEGMA₅₀₀ por radicales libres en diferentes relaciones monómero/solvente de 4 %vol y 20 %vol y diferentes relaciones monómero:iniciador (M:I): 100:1, 100:5 y 100:10 para 4 %vol y 100:0.1, 100:1, 100:10 y 100:15 para 20 %vol. Se tomaron muestras a distintos tiempos para analizar la conversión y distribución de pesos moleculares, Tabla 4. El objetivo de incrementar la relación monómero y el solvente de 4 a 20 %vol es estudiar el efecto de la polimerización en polimerizaciones más concentradas.

Tabla 4. Experimentos para la polimerización de PEGMA₅₀₀ a 70 °C, usando ACVA.

Experimento	% vol	Relación M:I	M (mM)	I (mM)
VE5	4	100:1	5	0.05
VE21	4	100:5	5	0.25
VE15	4	100:10	5	0.5
VE8	20	100:0.1	30	0.03
VE9	20	100:10	30	3
VE10	20	100:1	30	0.3
VE20	20	100:15	30	4.5

En la Figura 19 se muestra el espectro de RMN-¹H para la mezcla de monómero-polímero de la polimerización llevada a cabo con una relación M:I = 100:10, 20% vol de monómero a 30 minutos de reacción. La asignación de las señales están representadas por letras tanto en la estructura química como en las señales correspondientes en el espectro, en la cual se cuantifica la conversión de monómero por el cambio de la señal correspondiente al grupo oxicarbonilo (-CO)-O-CH₂-) del monómero (*H_e*) y del polímero (*H_e*). Las señales a 6.10 y 5.55 ppm corresponden a los hidrógenos vinílicos del monómero restante, que se van reduciendo conforme va avanzando los tiempos de polimerización por la reducción de la concentración en el sistema.

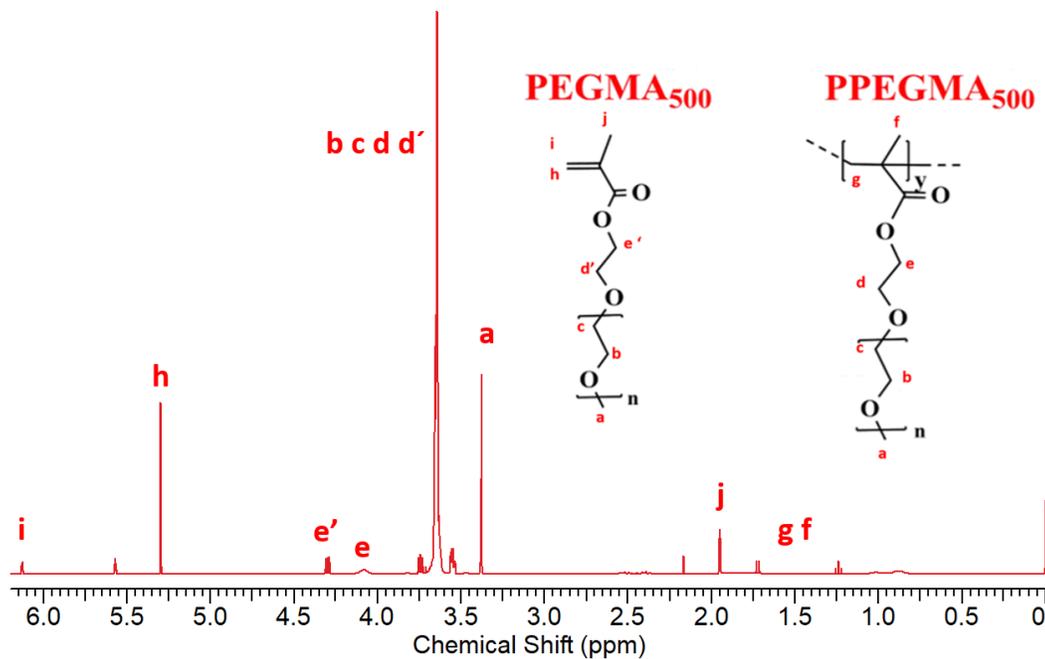


Figura 19. Espectro RMN-¹H de la polimerización de PEGMA₅₀₀ a 30 min en etanol a 70 °C, con 20 %vol de monómero.

La conversión de monómero se calculó de acuerdo con la relación (Ecuación 14)

$$\text{Conversión} = \int H_e / (\int H_{e'} + \int H_e) \quad (14)$$

para cada tiempo de reacción, donde las señales e' corresponden al monómero y las señales e corresponden al polímero. En la Figura 20 se muestran los espectros de resonancia apilados correspondientes a diversos tiempos, visualizando el decremento en las señales correspondientes a los vinilos (5.6 y 6.1 ppm) a mayor tiempo (consumo de monómero) y el incremento de la señal 4.2 ppm correspondiente a H_e del polímero (generación de polímero).

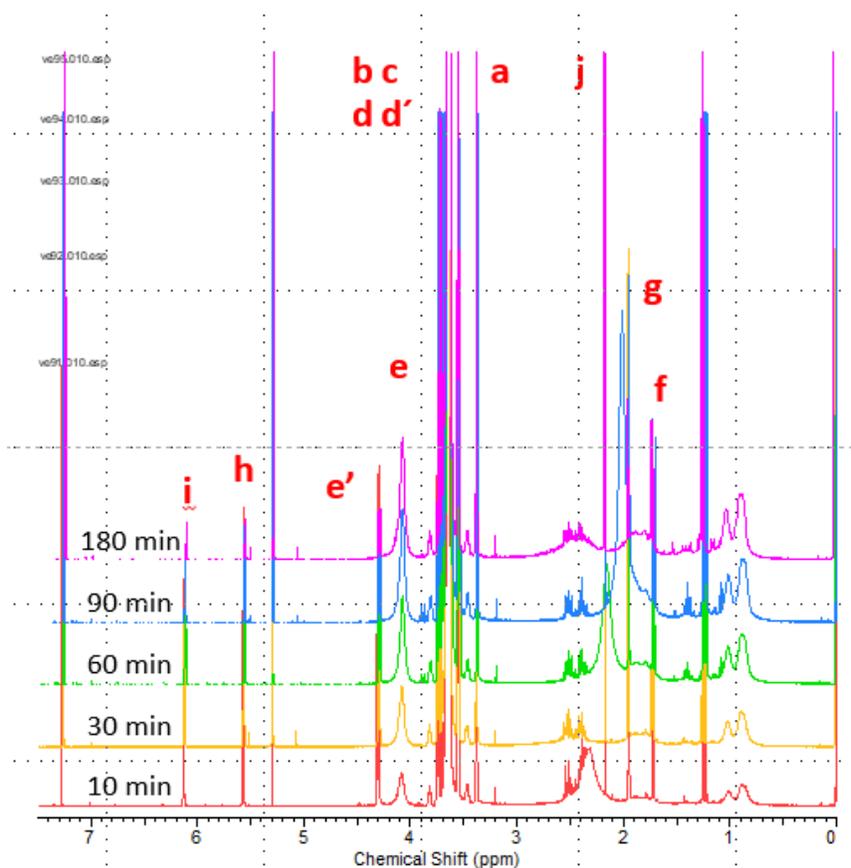


Figura 20. Comparación de los espectros de RMN- ^1H de la polimerización de PEGMA $_{500}$ en etanol a 70 °C, con 20 %vol de monómero a diferentes tiempos.

Con los datos estimados de conversión para cada relación de M: I se construyen los perfiles de conversión de monómero mostrados en la Figura 21 y 22 para el porcentaje de monómero en la solución de 4 y 20 %vol, respectivamente. Los datos numéricos de las polimerizaciones a 4 % vol y 20 %vol se muestran en la Tablas 1A y 2 B de la sección de los Anexos, respectivamente.

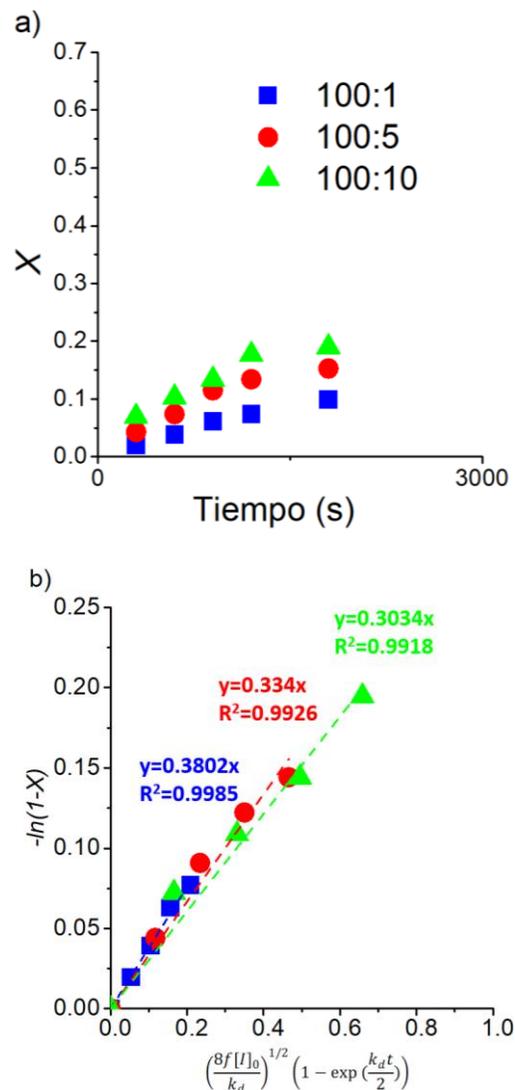


Figura 21. Evolución de la polimerización de PEGMA₅₀₀ en EtOH a 70 ° C, con las diferentes relaciones molares monómero:iniciador, a 4% de monómero en EtOH a) Perfiles de conversión, b) Gráfica de *pseudo*-primer orden.⁵²

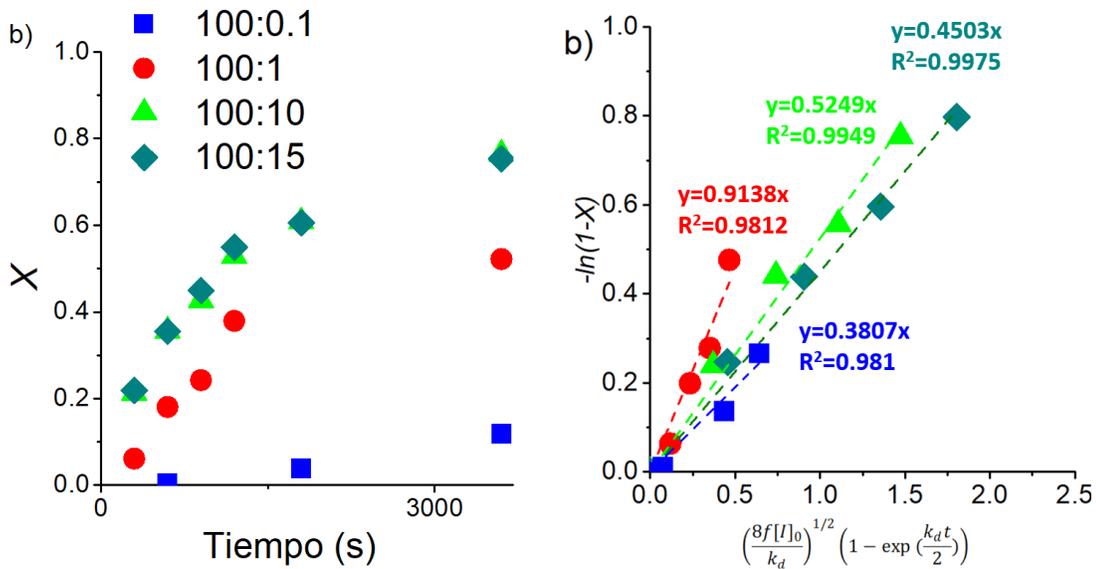


Figura 22. Evolución de la polimerización de PEGMA₅₀₀ en EtOH a 70 ° C, con las diferentes relaciones molares monómero:iniciador, a 20% de monómero en EtOH
 a) Perfiles de conversión y b) Gráfica de *pseudo*-primer orden.⁵²

De acuerdo a lo mostrado en la Figura 21 y 22 se observa en ambos casos un aumento de la conversión al aumentar $[In]_0$, lo cual era de esperar, ya que aumenta la cantidad de radicales primarios y por ende la cantidad de cadenas propagantes.

Xiao *et al.*⁵² estimaron los valores de $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ sustituyendo los valores de la conversión en la Ecuación 15, que se muestra a continuación

$$-\ln(1 - X) = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \left(\frac{8f[I]_0}{k_d} \right)^{1/2} \left(1 - \exp\left(-\frac{k_d t}{2}\right) \right) \quad (15)$$

Donde X es la conversión molar, k_d es la constante de disociación del iniciador y el valor utilizado es $3.20 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ estimado por Quiñones *et al.*²⁹ para una polimerización usando ACVA a 70 °C, f es el factor de eficiencia del iniciador y se uso un valor promedio de 0.60 tomado de literatura previa⁵³, t denota tiempo en segundos y $[I]_0$ la concentración de iniciador inicial.

Basados en la Ecuación (13), de las pendientes en las gráficas de la Figura 21b y 22b se puede estimar el valor de $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ para cada uno de los experimentos con muy buenos coeficientes de determinación (R^2). Las regresiones lineales también se adicionan como información en las gráficas correspondientes y se puede apreciar que a medida que se incrementa el iniciador el valor de $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ decrementa. Además, los valores de $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ son mayores cuando la polimerización se lleva a cabo en sistema de mayor concentración monomérica, (Tabla 5). Comparar con el artículo de Xiao.

Tabla 5. Valores de $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ para los diferentes experimentos realizados.

Experimento	% vol de PEGMA ₅₀₀	Relación M:I	$\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ (L ^{1/2} mol ^{-1/2} s ^{-1/2})	R^2
VE5		100:1	0.380	0.998
VE21	4	100:5	0.334	0.992
VE15		100:10	0.303	0.992
VE8		100:0.1	0.381	0.981
VE9	20	100:10	0.914	0.997
VE10		100:1	0.525	0.995
VE20		100:15	0.450	0.981

4.2 Simulaciones para la polimerización de PEGMA₃₀₀

4.2.1 Validación del modelo

Con el fin de validar el modelo desarrollado en Predici, éste se compara con los datos experimentales que han sido reportados por Siddiqui *et al.*⁵⁰ para la polimerización de PEGMA₃₀₀ en masa. En estas secciones no se consideran los

efectos de la despropagación y la transferencia a monómero (es decir $k_{dp} = 0$ y $k_{tr}^M = 0$). En la Figura 23a se presentan los perfiles de conversión para tres temperaturas: 70, 80 y 90 °C, las líneas continuas representan el modelo y los símbolos son los datos experimentales. Para las temperaturas de 80 y 90 °C se puede observar que los datos experimentales se traslapan con las curvas predichas por el modelo 1. Además, es posible apreciar que la velocidad de polimerización incrementa directamente con la temperatura como era esperado.

En la Figura 23b se muestra la evolución de los coeficientes cinéticos k_p y k_t en conversión para la polimerización de POEGHEMA, PHEMA y PEGMA₃₀₀ predichos por el modelo de Siddiqui et al.⁵⁰ en líneas continuas POEGHEMA, línea punteada para PHEMA y punto línea para PEGMA₃₀₀. La predicción de modelo 1 para los coeficientes k_p y k_t mediante Predici se representan con la línea naranja y azul respectivamente. Ambas predicciones están perfectamente traslapadas para el caso de PEGMA₃₀₀ a 80°C, indicando que el modelo de Predici resulta en los mismos comportamientos que los propuestos por el modelo de Siddiqui et al. Adicionalmente, se debe notar que la k_p para PEGMA₃₀₀ se estiman valores menores que para los otros dos sistemas, debido a las interacciones del hidrogeno del grupo hidroxilo del POEGHEMA y del PHEMA, con el oxígeno del grupo carbonilo del metacrilato, lo que da como resultado una disminución en la densidad electrónica del doble enlace vinílico y aumenta con ello la reactividad para aquellos sistemas.

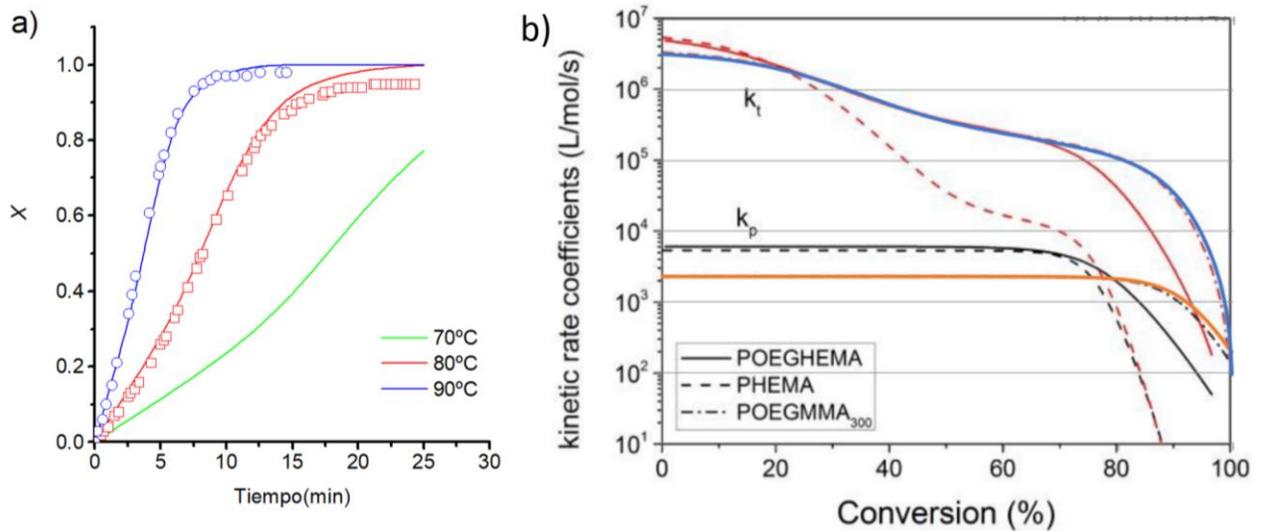


Figura 23. a) Conversión del PEGMA₃₀₀ a diferentes temperaturas, los símbolos son los datos experimentales reportados con Siddiqui *et al.*⁵⁰ b) Evolución de los coeficientes cinéticos k_p y k_t contra conversión para las polimerizaciones de POEGHEMA, PHEMA y PEGMA₃₀₀.⁵⁰

En la Figura 24a se muestra el comportamiento de los coeficientes cinéticos de propagación y 24b de terminación para el modelo de polimerización de PEGMA₃₀₀ con respecto a la conversión. Para el caso del coeficiente de propagación, es muy visible un comportamiento constante hasta aproximadamente el 80% de conversión y después tiene una fuerte caída. Se asume que este comportamiento se debe a que en las primeras etapas de la polimerización es controlada por la reacción química, pero al llegar al 80%, se hacen presentes los efectos difusivos y estos empiezan a controlar la polimerización, que también es correspondiente al incremento de viscosidad. En el caso de la terminación, se logran observar los comportamientos para k_t que se muestran en la Figura 16 de la sección 3.3.2.1. A bajas conversiones k_t permanece relativamente constante. Esto equivale a la terminación controlada por difusión segmentaria. Seguido de decrementos a 15%, 40% y 90% por la difusión traslacional, difusión de reacción y difusión controlada por propagación respectivamente.⁴¹

Claramente, en el sistema de polimerización bajo las condiciones estudiadas se presenta un efecto Trommsdorff, también conocido como autoaceleración.⁵⁴

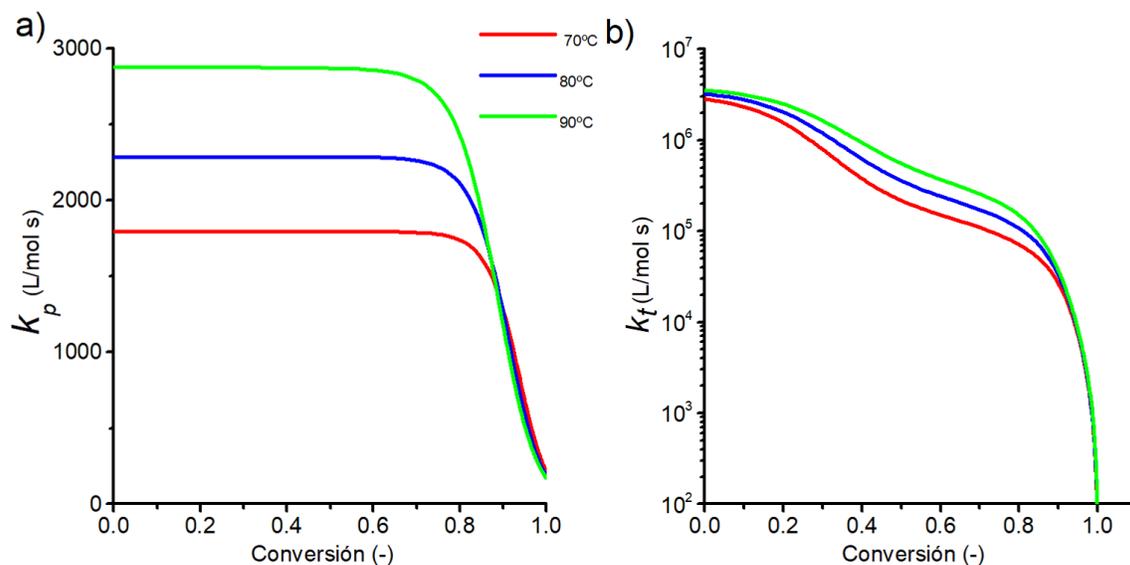


Figura 24. Efecto de la temperatura en los coeficientes de cinéticos de velocidad. a) Coeficiente cinético de propagación contra conversión a diferentes temperaturas. b) Coeficiente cinético de terminación contra conversión a diferentes temperaturas.

4.2.2 Comportamiento cinético de las concentraciones de las especies

En la Figura 25 se observa el cambio de la concentración del iniciador contra la conversión. En el caso del iniciador, al aumentar la temperatura, se presenta una mayor descomposición del mismo, generando con ello una mayor concentración de radicales primarios.

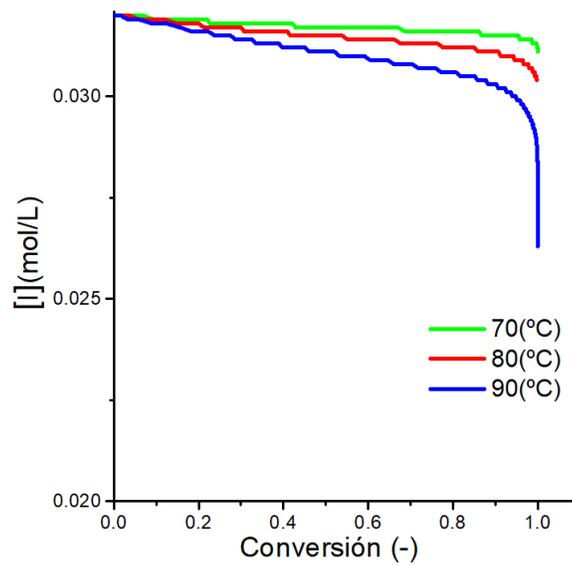


Figura 25. Gráfica de concentración de iniciador contra la conversión a diferentes temperaturas.

Por otro lado, al aumentar la temperatura se puede apreciar un aumento considerable en la concentración total de cadenas muertas (D), Figura 26a, y de los radicales propagantes (P^*_{Tot}), Figura 26b. Se puede apreciar que sobre 80% de conversión es cuando se presentan los cambios más fuertes y como ha sido explicado, es debido al incremento de viscosidad del medio.

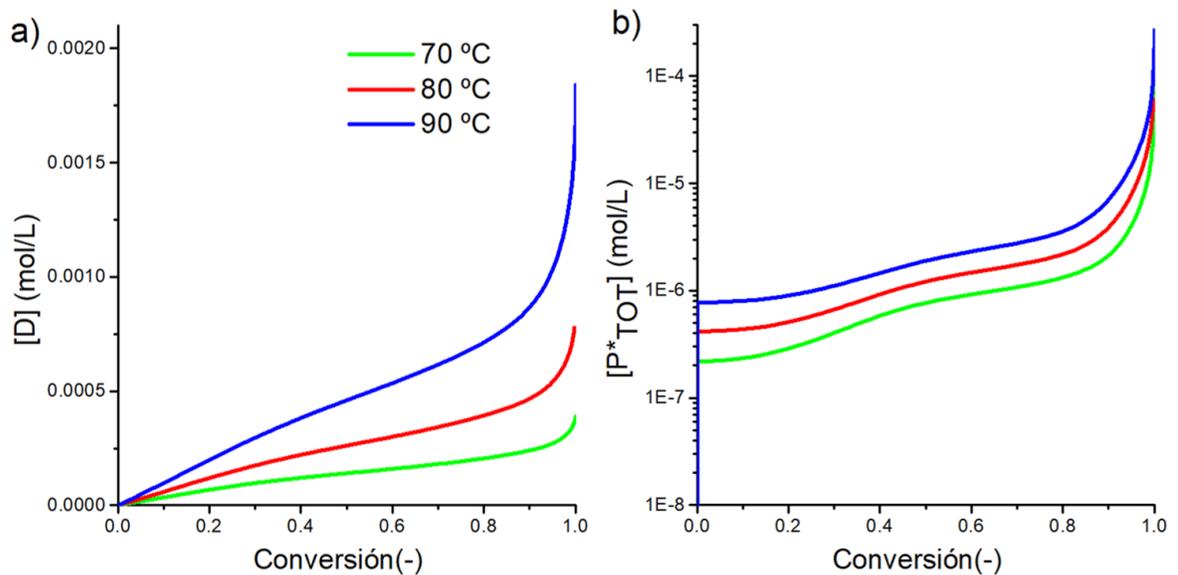


Figura 26. Gráfica de concentración contra el tiempo a diferentes temperaturas de a) cadenas muertas y b) cadenas propagantes.

4.2.3 Análisis de pesos moleculares

4.2.3.1 M_n , M_w , dispersidad

Cabe mencionar que el modelo de Siddiqui et al. no abarca la predicción de los pesos moleculares y no se presentaron en sus reportes las mediciones de M_n , M_w o dispersidad, por lo que la discusión siguiente es con base en el fundamento teórico.

La Figura 27 muestra la variación de los pesos moleculares promedio en número 27a y en peso 27b con respecto a la conversión. Se asume que el decremento de los pesos moleculares al aumentar la temperatura se debe a una generación mayor de radicales primarios en el sistema (Figura 25) y con ellos se forman un número mayor de cadenas propagantes, es decir se reparte la misma cantidad de moléculas de monómero totales en un número mayor de cadenas propagantes. El aumento presentado en cada temperatura, aproximadamente a 40% de conversión, es debido a la caída del coeficiente cinético de terminación, como es mostrado en la Figura 24b.

Después de 80 % de conversión, la caída de los pesos moleculares se debe principalmente a la caída del coeficiente cinético de propagación, lo que impide el crecimiento de las cadenas aunado a la constante generación de radicales primarios.

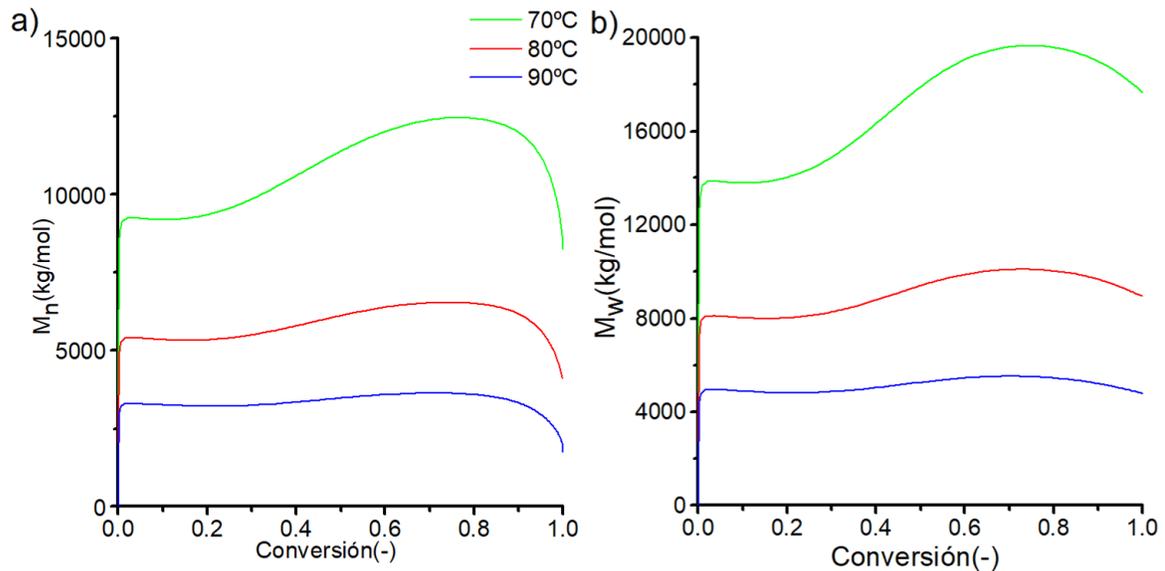


Figura 27. (A) Simulación del peso molecular promedio en número contra conversión del PEGMA₃₀₀ a diferentes temperaturas. (B) Simulación del peso molecular promedio en peso contra conversión del PEGMA₃₀₀ a diferentes temperaturas.

En el caso de la Figura 28 se observa la dispersidad contra la conversión del PEGMA₃₀₀. Después del 40% existe un ligero aumento en la dispersidad, pero al 90% de conversión, se presenta un aumento significativo. El aumento que se presenta al 40% está relacionado con el aumento de los pesos moleculares a la misma conversión que, como se analizó previamente, se debe al decremento a la misma conversión del k_t . El aumento de la dispersidad que se presenta al 90% de conversión se debe a la fuerte caída de los coeficientes cinéticos, principalmente el de terminación que tiene una caída muy pronunciada al 90% generando con ello una gran variación de los pesos moleculares. Esto se puede validar al hacer un análisis de los pesos moleculares a diferentes conversiones y una misma temperatura para observar el cambio de los pesos moleculares en las etapas finales de la conversión, como se muestra en la Figura 29b, en la que se observa cómo hasta el 80% de conversión el ancho de la base

de la curva se mantiene relativamente constante, pero al pasar al 100% de conversión (línea naranja) hay un aumento considerable en la anchura de la DPM.

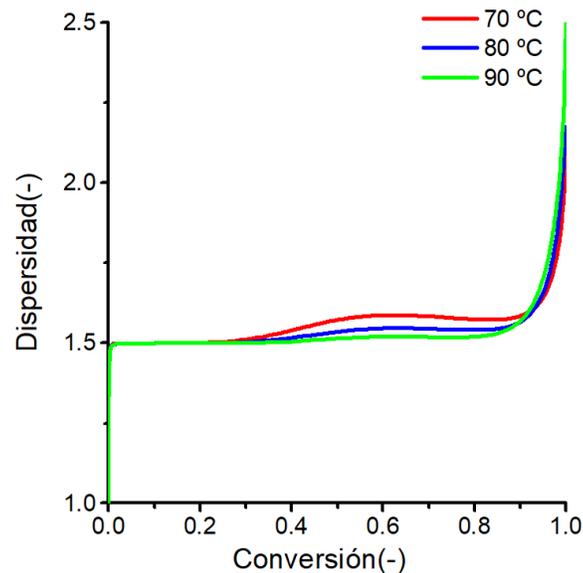


Figura 28. Evolución de la dispersidad contra conversión del PEGMA₃₀₀ a diferentes temperaturas.

4.2.3.2 Distribución de pesos moleculares (DPM)

En la Figura 29a se analiza el efecto de la temperatura en la distribución de pesos moleculares y, como se analizó en la Figura 27, al aumentar la temperatura hay un decremento en los pesos moleculares promedio en número y en peso, siendo el aumento de la velocidad de descomposición del iniciador el principal fundamento del efecto sobre la DPM al momento de aumentar la temperatura. Todas las DPM corresponden a una distribución de Schulz-Flory, esperada para polimerizaciones por radicales libres. En la Figura 29b se muestran las DPM correspondientes a una polimerización a 80 °C a diferentes conversiones (20, 40, 80 y 100%), siendo notable que arriba del 80% de conversión crece una cola de bajos pesos moleculares

provenientes de la continua generación de radicales primarios y la baja velocidad de propagación.

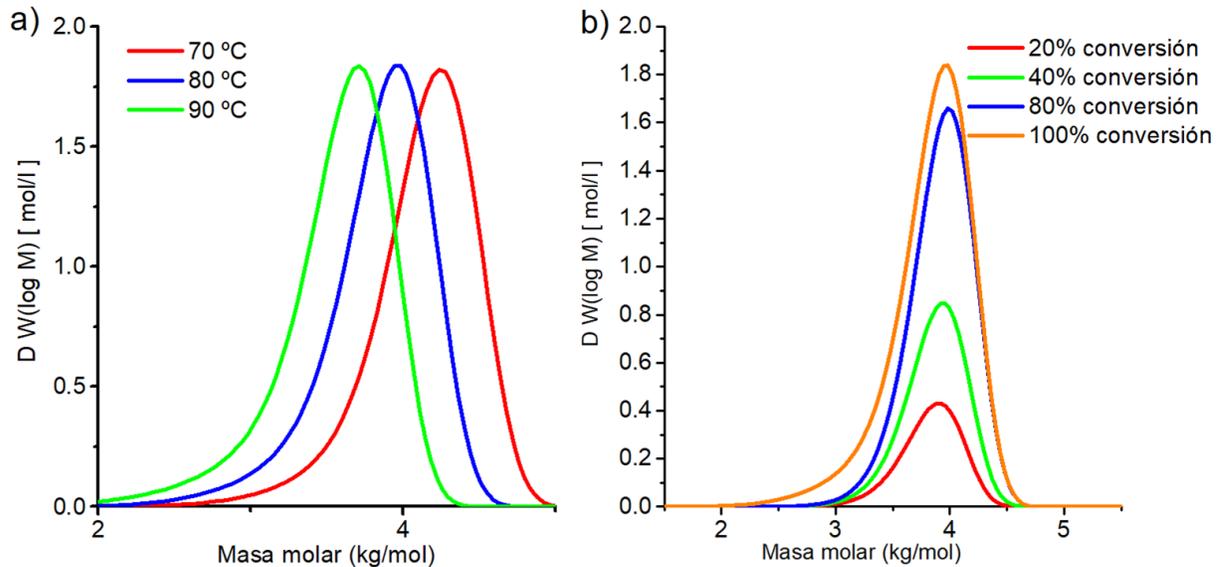


Figura 29. a) Distribución de pesos moleculares del PEGMA₃₀₀ a diferentes temperaturas. b) Distribución de pesos moleculares del PEGMA₃₀₀ a 80 °C y diferentes porcentajes de conversión.

4.2.4 Sensibilidad paramétrica

Para realizar un mejor análisis del modelo presentado, se consideraron los coeficientes cinéticos de despropagación y transferencia a monómero y se llevaron a cabo variaciones en dichos coeficientes, con el fin de observar su efecto sobre los coeficientes cinéticos de propagación, terminación, de la distribución de pesos moleculares, del peso molecular promedio en número, del peso molecular promedio en masa y de la dispersidad.

4.2.4.1 Variación de k_{dp}

Al variar el coeficiente cinético k_{dp} en el modelo de polimerización de PEGMA₃₀₀, manteniendo $k_{tr}^M = 0$, se observa en la Figura 30 que la simulación se ajusta

perfectamente a los datos experimentales reportados por Siddiqui y colaboradores a altas conversiones con el valor de $k_{dp} = 100 \text{ s}^{-1}$. Por lo tanto, se asume que se alcanza un equilibrio químico de propagación/despropagación en aproximadamente el 90% de conversión para el caso de 80°C . Las predicciones usando valores más altos o bajos presentan grandes diferencias con respecto a los datos experimentales.

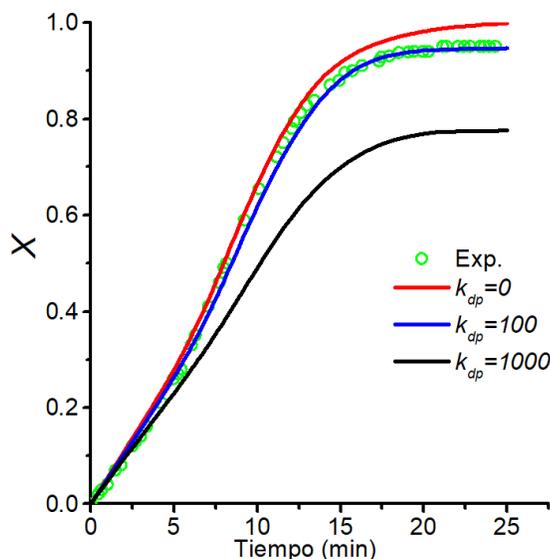


Figura 30. Simulación de la conversión contra el tiempo del PEGMA₃₀₀ con diferentes valores de k_{dp} .

Para el caso de las líneas roja y negra de la Figura 30, se puede observar el efecto que tiene la variación de la constante de despropagación. Sin considerar la despropagación se alcanzan mayores conversiones, pero al aumentar su valor se alcanza el equilibrio más rápidamente en esta simulación. Ya que este coeficiente afecta la conversión y como se ha visto para estos modelos, los coeficientes cinéticos de propagación y terminación dependen de la conversión, se presenta una variación de estos coeficientes cinéticos además de los pesos moleculares promedio, la dispersidad y la distribución de pesos moleculares.

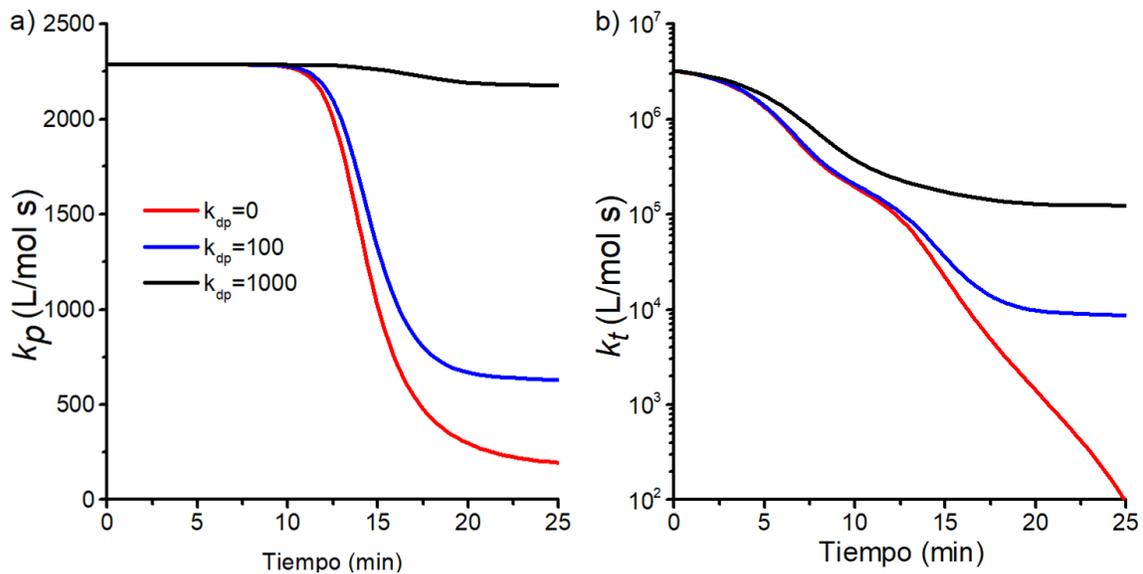


Figura 31. En las dos graficas se muestra a) la variación de los coeficientes cinéticos de propagación b) y terminación contra el tiempo, variando el coeficiente cinético de despropagación.

La Figura 31 muestra el efecto del coeficiente de despropagación en los coeficientes cinéticos de propagación y terminación, Figura 31a y b, respectivamente. Se observa que al aumentar la despropagación, se alcanza el equilibrio a conversión más baja (aprox. 70 %), es de esperarse que el coeficiente de propagación mantenga un comportamiento constante hasta esa conversión. Esto es debido a que no alcanzan los efectos difusivos presentados en conversiones altas (viscosidad alta), los cuales repercuten en disminución del valor de k_p . Este mismo análisis aplica para el comportamiento del coeficiente cinético de terminación.

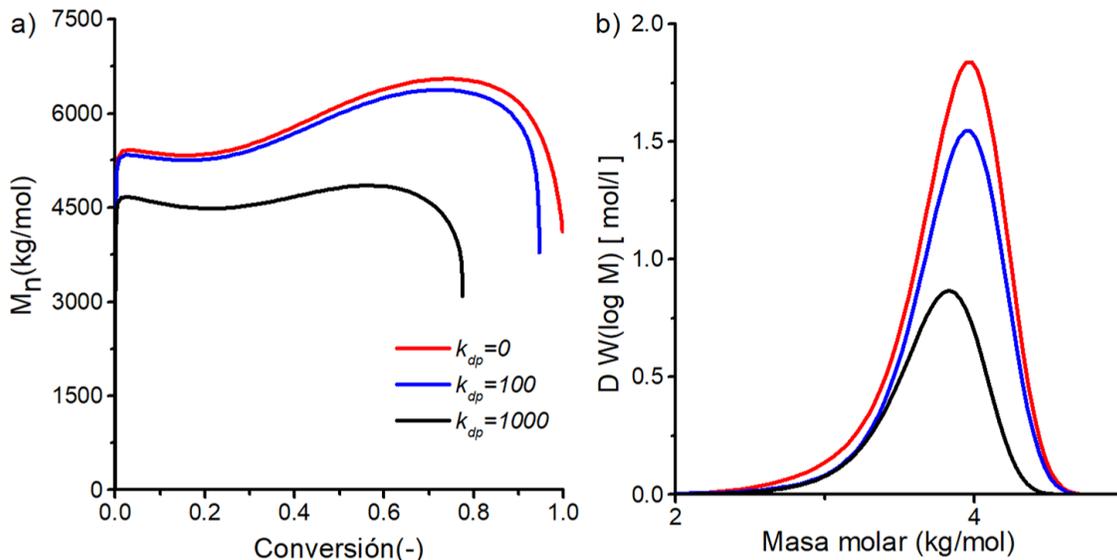


Figura 32. a) Simulación de la variación de los pesos moleculares promedio en número del PEGMA₃₀₀ contra la conversión al cambiar los valores de la despropagación. b) Distribución de pesos moleculares del PEGMA₃₀₀ al variar el valor del coeficiente de despropagación a 100% de conversión.

En la Figura 30 se observa como en el caso de aumentar la k_{dp} hasta un valor 1000 s^{-1} se alcanza el equilibrio al 70% de la conversión y comparándolo con lo que se muestra en la Figura 32a, es al 70% donde existe una fuerte caída en los pesos moleculares promedio en número, traduciéndose esto en que, al llegar al equilibrio, se frena con ello el crecimiento de las cadenas. Con valores más bajos de k_{dp} se alcanzan $[M]_{eq}$ más altos y las cadenas pueden incrementar su longitud, como lo mostrado en la Figura 32b.

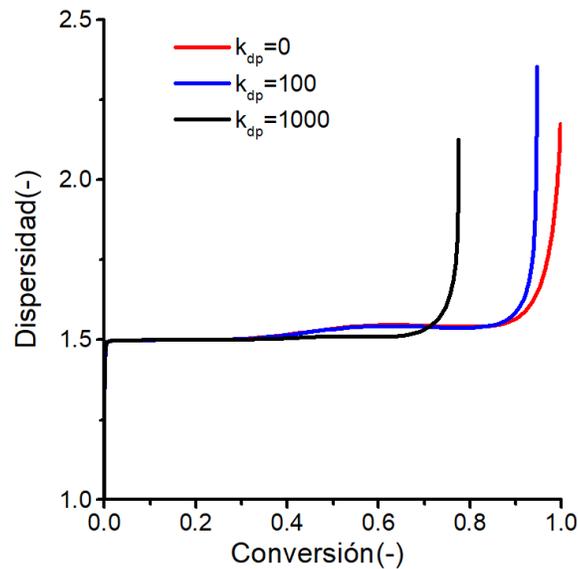


Figura 33. Simulación de la dispersidad contra la conversión de la polimerización del PEGMA₃₀₀ al variar la despropagación.

La Figura 33 muestra la dispersidad contra la conversión con diferentes valores de k_{dp} . Se puede observar que al variar la k_{dp} el porcentaje de conversión en el que la dispersidad empieza a cambiar significativamente, es diferente, siendo este cambio en la dispersidad a conversiones más bajas al ir incrementando los valores de k_{dp} . El análisis para entender este cambio en la dispersidad es el mismo que el realizado en la sección 4.2.3.2 en la Figura 29b.

4.2.4.2 Variación de k_{tr}^M

Ya que de momento no se cuenta con el valor de k_{tr}^M del PEGMA₃₀₀, se tomará el valor del metacrilato de butilo (BMA) publicado por Sangster *et al.*⁵⁵, como una primera aproximación y así poder llevar a cabo las simulaciones considerando este coeficiente cinético. Además, ya que en el modelo presentado el valor del coeficiente cinético de propagación varía con la conversión, para calcular el valor de k_{tr}^M se considerará la constante de transferencia a monómero C_M que está definida como se muestra en la Ecuación (16).

$$C_M = \frac{k_{tr}^M}{k_p} \quad (16)$$

Al hacer el despeje de k_{tr}^M nos queda la Ecuación (17)

$$k_{tr}^M = C_M \cdot k_p \quad (17)$$

Esto nos muestra que tendremos diferentes valores de k_{tr}^M a diferentes valores de k_p . Al evaluar en PREDICI, se incluyó la Ecuación (17) para hacer los cálculos y obtener así los diferentes valores de k_{tr}^M .

Sangster et al⁵⁵ proveen los valores de la ecuación de Arrhenius para obtener C_M , y se estimó para las diferentes temperaturas tomadas en cuenta durante las simulaciones.

Al considerar los diferentes valores de C_M , se observa en la Figura 34 que al graficar k_p contra el tiempo no se ve afectada la conversión. Esto debido a que, por cada cadena propagante que se convierte en una cadena muerta, se forma una cadena propagante, y así la conversión global de monómero no se ve afectada por este paso de transferencia a monómero. Y ya que al variar los valores de C_M no se ve afectada la conversión, se asume que no afectara la propagación y la terminación porque estos coeficientes dependen de la conversión, como se muestra en la Ecuaciones (9) y (10).

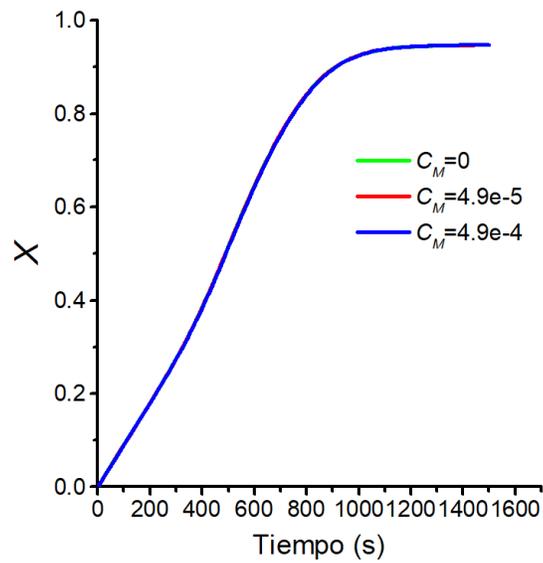


Figura 34. Simulación de la variación de la conversión de la polimerización del PEGMA₃₀₀ variando el valor de C_M .

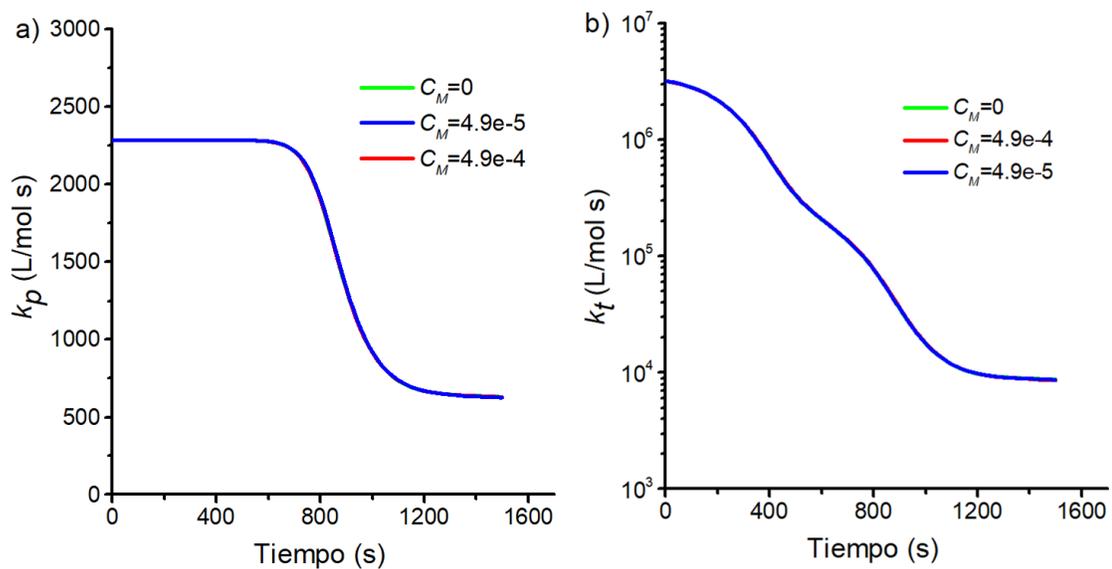


Figura 35. En las dos graficas se muestra la variación de los coeficientes cinéticos de propagación a) y terminación b) contra el tiempo, variando C_M .

La Figura 35 muestra lo que se había analizado en los párrafos anteriores que, al no variar la conversión al considerar los diferentes valores de C_M , los valores de propagación y terminación tampoco varían.

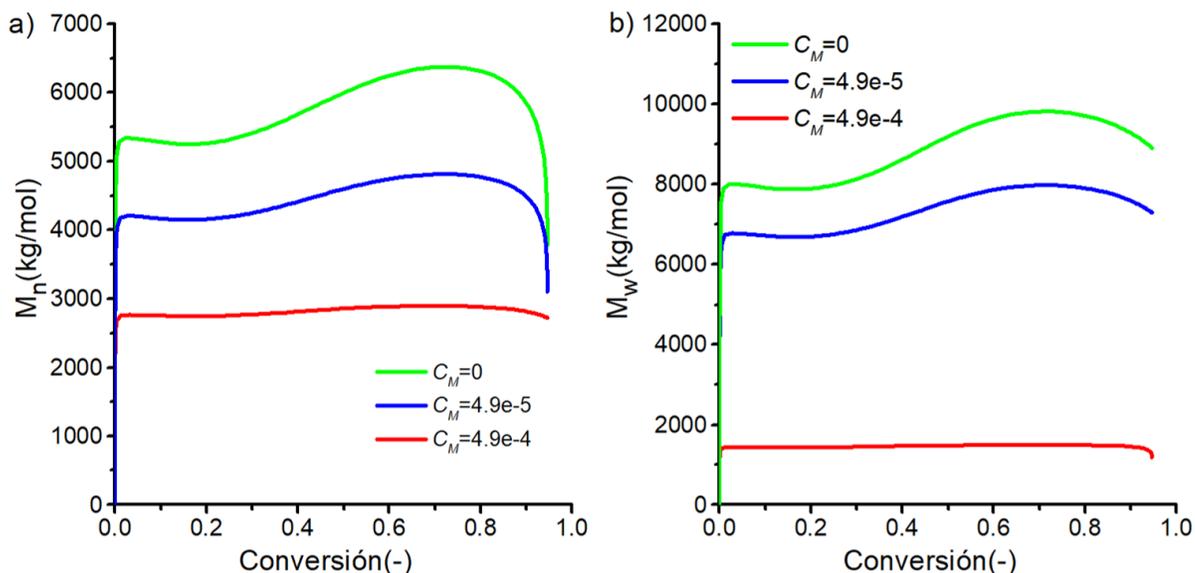


Figura 36. Simulación de la variación de los pesos moleculares promedio en número (A) y en peso (B) contra la conversión de la polimerización del PEGMA₃₀₀ variando el valor de C_M .

La Figura 36 muestra el cambio de M_n y M_w conforme avanza la conversión para la variación de los valores de C_M . Al aumentar la C_M , se observa un decremento en los pesos moleculares. Esto debido a que las cadenas propagantes que se están formando se transforman en cadenas muertas con mayor frecuencia al aumentar el valor de la transferencia a monómero.

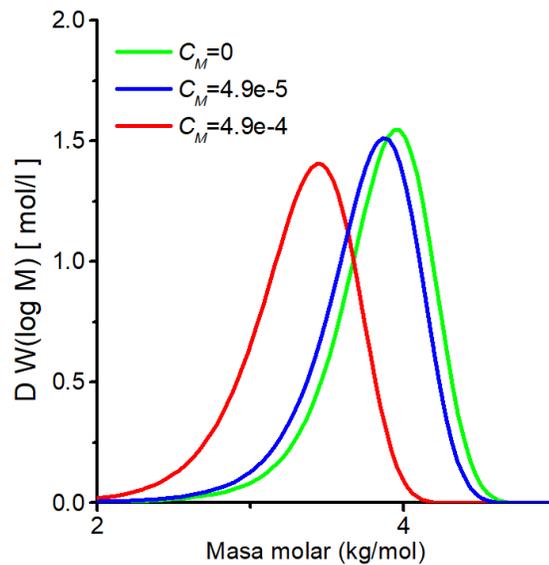


Figura 37. Simulación de la variación de la DPM de la polimerización del PEGMA₃₀₀ variando el valor de C_M .

La Figura 37 muestra la DPM al variar el valor de C_M . Se observa un efecto análogo al de aumentar la concentración de radicales primarios en el sistema aumentando la temperatura de la Figura 20, pues aumentar k_{tr}^M se presenta un decremento en los pesos moleculares promedio en número y en peso (Figura 36). En este caso un valor de k_{tr}^M más alto da lugar a una cantidad más alta de eventos de transferencia de cadena, por lo cual se crean cadenas más cortas.

4.3 Simulaciones para la polimerización de PEGMA₅₀₀

De los valores de $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ obtenidos en la sección 4.1, se graficaron contra $[In]_0$ de las dos diferentes series con el fin de estudiar su comportamiento, Figura 38a y b para 4% vol. y 20% vol., respectivamente.

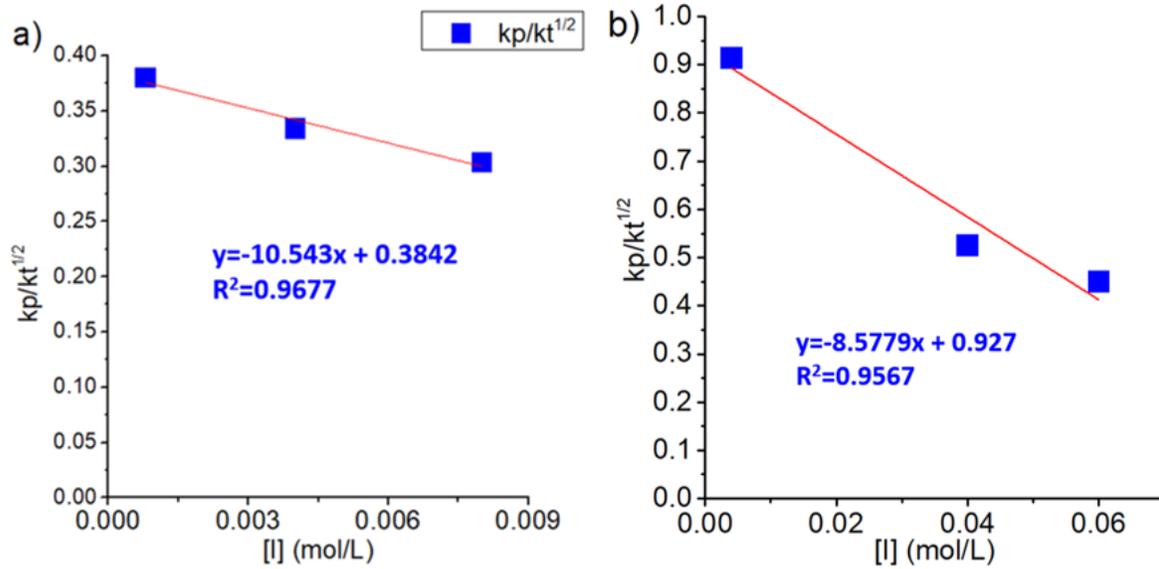


Figura 38. Gráfica de $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ versus $[I]_0$ a) 4% de monómero en solución y b) 20% de monómero en solución.

Con estas ecuaciones lineales obtenidas de cada regresión lineal para ambas series, se obtiene que para el 4% vol. de monómero en solución, Ecuación (18):

$$\left\{ \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \right\}_{Reg} = -10.543[In]_0 + 0.3842 \quad (18)$$

y para el 20 % vol. de monómero en solución, Ecuación (19):

$$\left\{ \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \right\}_{Reg} = -8.5779[In]_0 + 0.927 \quad (19)$$

Al sustituir los valores de $[In]_0$ en las Ecuaciones 18 y 19 se obtuvieron los valores de $\left\{ \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \right\}_{Reg}$, al despejar k_t de esa expresión queda la siguiente ecuación:

$$k_t = \left(\frac{k_p}{\left\{ \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \right\}_{Reg}} \right)^2 \quad (20)$$

La Ecuación 20 fue utilizada para los modelos de PREDICI. El modelo se realizó, utilizando como primera aproximación, los parámetros utilizados en el modelo de Sidiqi *et al.*⁵⁰ para la cinética de polimerización del PEGMA₃₀₀ a 70 ° C, con excepción del coeficiente de terminación, el cual fue estimado por la Ecuación (20). En la Tabla 6 y 7 se muestran todos los parámetros utilizados.

Tabla 6. Parámetros utilizados para realizar los modelos en PREDICI de las dos series (4% y 20% v/v monómero solvente) para todas las relaciones monómero:iniciador.

Parámetros											
T (°C)	T_{gm} (K)	T_{gp} (K)	R	A_p	A_t	V_{fcp}	V_{fct}	$k_d \times 10^{-5}$	k_{p0}	$k_{dp} \times 10^2$	$C_M \times 10^{-5}$
70	150	208	65	7	7	0.092	0.114	3.2	1795	1	4.57

Parámetros	
T (°C)	70
T_{gm} (K)	150
T_{gp} (K)	208
R	65
A_p	6.6
A_t	6.6
V_{fcp}	0.0923
V_{fct}	0.1138
$k_d \times 10^{-5}$	3.2
k_{p0}	1795
$k_{dp} \times 10^2$	1
$C_M \times 10^{-5}$	4.57

Tabla 7. Concentraciones iniciales de monómero e iniciador y volumen total de las dos series (4% y 20% v/v monómero solvente) para todas las relaciones monómero:iniciador.

Parámetros	4%				20%		
	100:1	100:5	100:10	100:0.1	100:1	100:10	100:15
$[I]_0$ (mmol/ml)	8×10^{-4}	4×10^{-3}	8×10^{-3}	4×10^{-4}	4×10^{-3}	4×10^{-2}	6×10^{-2}
$[M]_0$ (mmol)	4×10^{-2}	4×10^{-2}	4×10^{-2}	8×10^{-1}	8×10^{-1}	8×10^{-1}	8×10^{-1}
V_{TOT} (ml)	62.5	62.5	62.5	75	75	75	75

Los modelos obtenidos para cada sistema se comparan con los datos experimentales en la Figura 39.

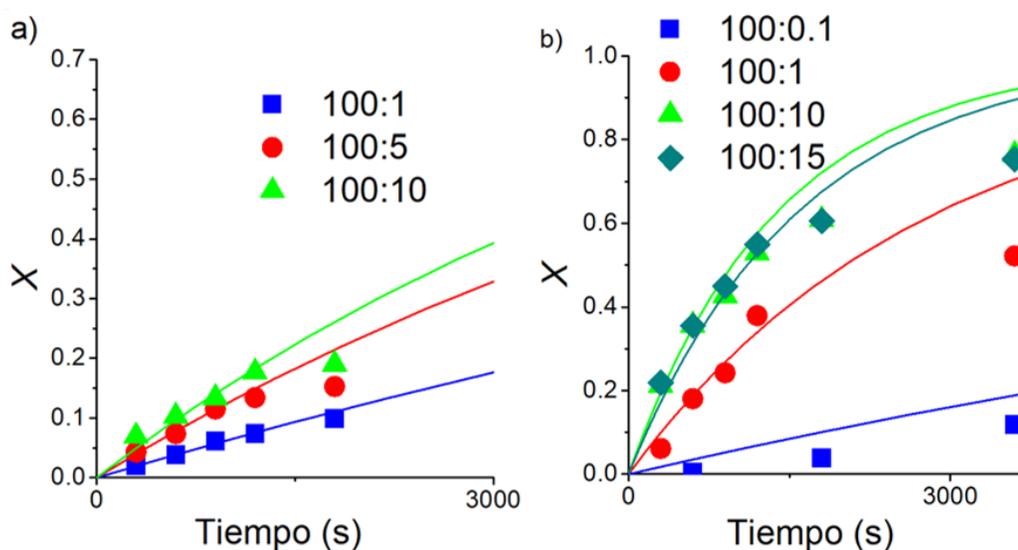


Figura 39. Comparación de la simulación por PREDICI y los datos experimentales. a) 4 %vol de monómero, b) 20 %vol de monómero.

Se puede observar en la Figura 39 que los datos experimentales se ajustan al modelo a bajas conversiones de muy buen forma. Sin embargo, debido a que el valor de la relación $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ no es constante a lo largo de la conversión el ajuste a conversiones

medias no es tan bueno. Para ajustar totalmente el modelo se deberían hacer ajustes en los parámetros presentados en el modelo de Siddiqui *et al.*⁵⁰

A continuación se presentan los comportamientos de las concentraciones totales de cadenas propagantes y muertas, las dispersidades y los pesos moleculares en peso y en número.

Al graficar la concentración de cadenas propagantes totales contra la conversión (Figura 40) (serie de 4 %vol) se puede observar que hay un aumento de la concentración al aumentar la $[In]_0$. Este aumento está relacionado con el número de radicales primarios que es mayor. Para conversiones altas (>85 %) se presenta una acumulación importante de radicales propagantes debido a la fuerte caída del coeficiente cinético de terminación.

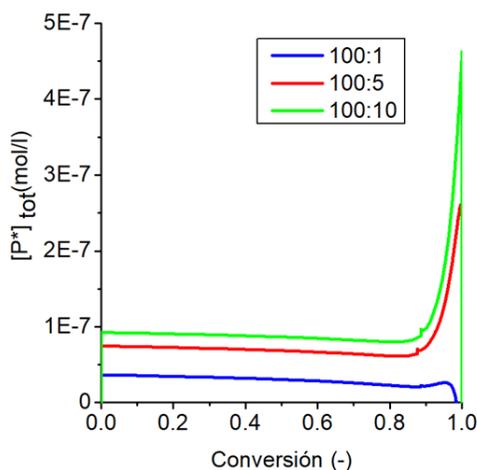


Figura 40. Comparación de la concentración de cadenas propagantes para la serie de 4 %vol.

Un comportamiento similar se observa al analizar las concentraciones de cadenas muertas totales contra la conversión (Figura 41) para la misma serie de experimentos. Esto debido a que al tener mayores concentraciones de cadenas propagantes con el aumento de $[In]_0$, son esas mismas cadenas la que se convierten

en cadenas muertas, siguiendo con ello la misma tendencia observada de la gráfica anterior.

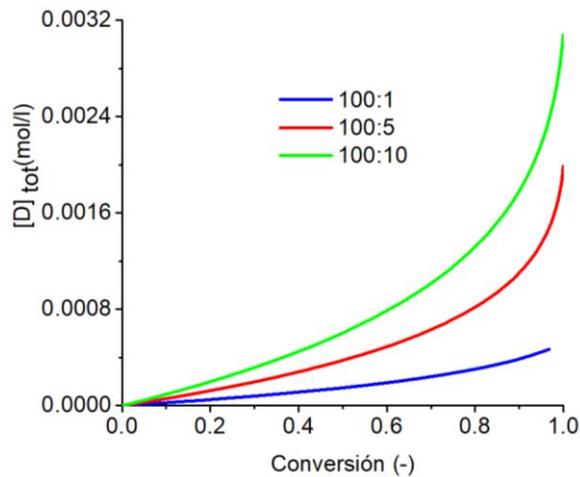


Figura 41. Comparación de la concentración de cadenas muertas totales para la serie de 4%.

Se puede observar en la Figura 42 como al aumentar la $[In]_0$ disminuyen los pesos moleculares en peso y en número, para la serie de 4 %vol en todas las relaciones monómero iniciador, debido a la mayor concentración de radicales primarios. Un efecto similar al que se presenta al aumentar la temperatura como se explicó en la sección 4.2.3.1.

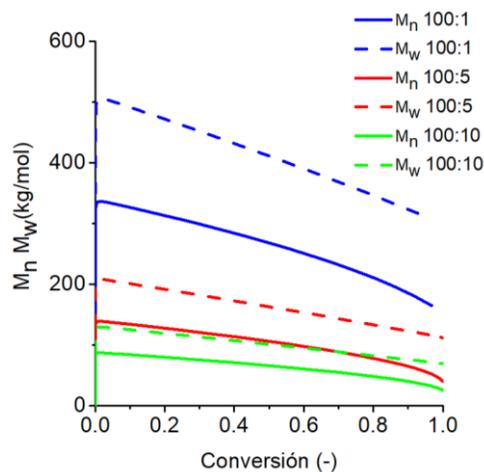


Figura 42. Comparación de M_n y M_w de la serie de 4%.

En la Figura 43, al graficar la dispersidad contra la conversión se puede observar el aumento mientras aumenta la $[In]_0$. Como se discutió en la sección 4.2.3.1 el aumento de la dispersidad a altas conversiones es debido a la caída de k_p .

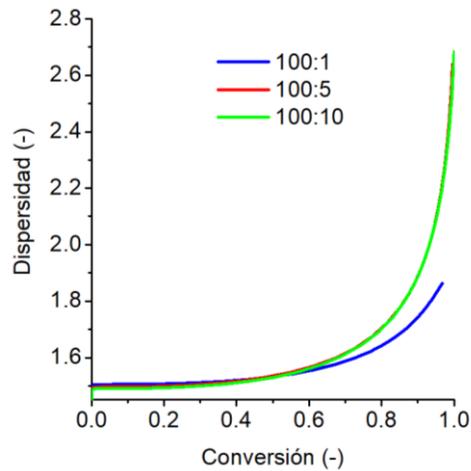


Figura 43. Comparación de las dispersidades para la serie de 4%.

Por otro lado, también se realizaron las comparaciones de la relación monómero iniciador 100:1 de las dos series, en las que se analizan los comportamientos de las concentraciones totales de cadenas propagantes y muertas, las dispersidades y los pesos moleculares en número y en peso. En la Figura 44 se graficó el cambio en la concentración de cadenas propagantes totales contra la conversión de los dos sistemas y se observa que el sistema de 4 %vol (línea azul), no presenta mucha variación en el cambio de concentración de las cadenas propagantes mientras que el sistema de 20% (línea roja) presenta un gran cambio a altas conversiones. Esto se debe a la presencia de los efectos difusivos que afectan el valor de k_p y a su vez los valores de k_t . Como se explicó en la sección 3.3.2.1 existe una última caída de k_t a altas conversiones por la caída del valor de k_p .

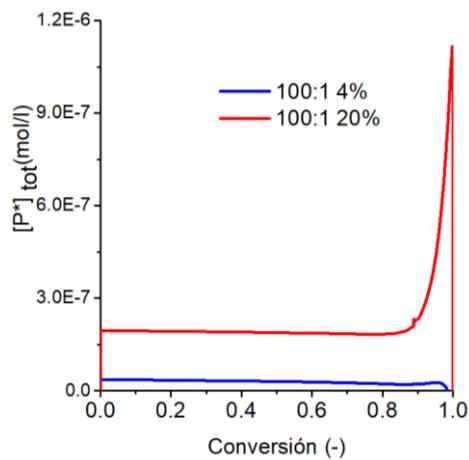


Figura 44. Comparación de la concentración de cadenas propagantes totales de la relación 100:1 de las dos series (4 y 20%).

De la Figura 45 se observa el comportamiento muy similar de las concentraciones de cadenas muertas de los dos sistemas presentados hasta la mitad de la conversión, ya después se observa una desviación.

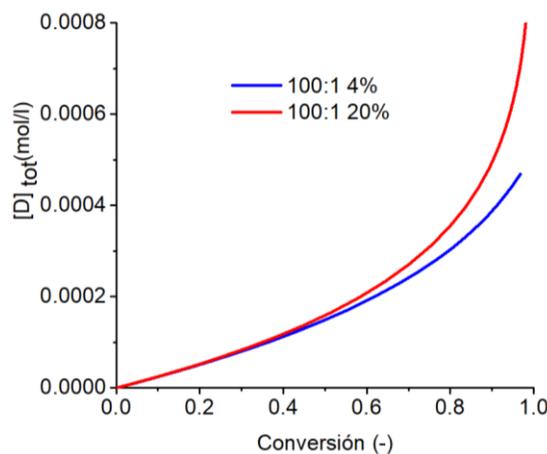


Figura 45. Comparación de la concentración de cadenas muertas totales de la relación 100:1 de las dos series (4 y 20%)

Los pesos moleculares promedio en peso y masa de los dos sistemas se comparan en Figura 46. Se presentan mayores pesos moleculares en el sistema con mayor porcentaje en volumen de monómero (línea roja), puesto que al disponer de una

mayor cantidad de monómero, este puede distribuirse de manera más abundante entre las cadenas propagantes existentes.

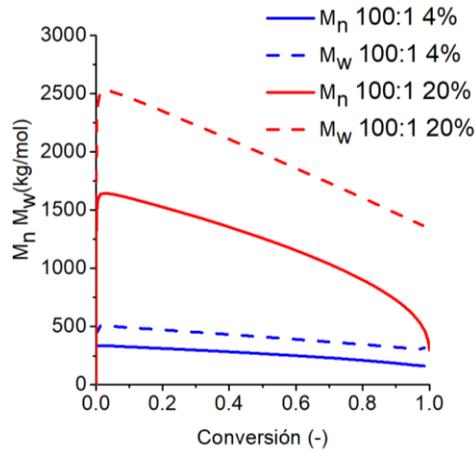


Figura 46. Comparación de las dispersidades de la relación 100:1 de las dos series (4 y 20%).

En la Figura 47 se compara las dispersidades de los dos sistemas y se observa una mayor dispersidad para el que tiene un mayor porcentaje en volumen de monómero. Esto puede estar relacionado con la variación de k_t estimada para ambos casos y la mayor concentración de monómero en el sistema.

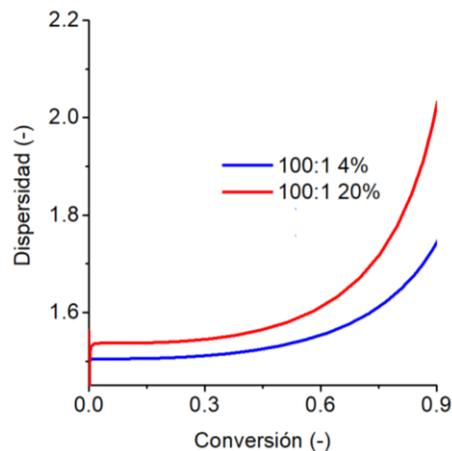


Figura 47. Comparación de las dispersidades de la relación 100:1 de las dos series (4 y 20%).

5 EXPERIMENTAL

Las estructuras químicas de los macromonómeros utilizados para la estimación de las curvas de conversión se presentan en la Figura 48.

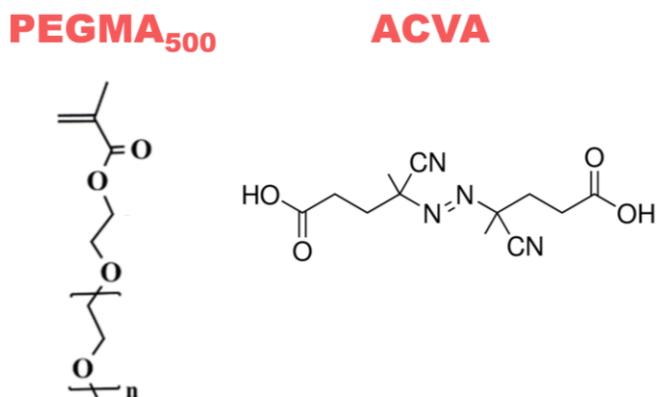


Figura 48. Estructuras químicas de los reactivos utilizados en la síntesis de los homopolímeros.

5.1 Reactivos, solventes y gases

5.1.1 Reactivos

Metacrilato de poli(etilenglicol) metil éter (PEGMA₅₀₀) de peso molecular 500 g mol⁻¹, 4,4'-Azobis (ácido cianovalerico) (ACVA) 98%, Sigma Aldrich.

5.1.2 Solventes

Acetona (99.6%, Fermont), agua desionizada, cloroformo deuterado (CDCl₃ 99.8% deuterio, Sigma Aldrich), diclorometano (99.9%, Fermont), etanol, n-hexano (Fermont), éter etílico anhidrido (99.9%, Fermont)

5.1.3 Gases

Nitrógeno (99.997% alta pureza, Infra)

5.2 Equipos

Análisis termogravimétricos (TGA, Discovery TGA, TA Instruments), calorimetría diferencial de barrido (DSC, Q2000, TA Instruments), espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (Spectrum 400 FT-IR, Perkin Elmer), espectrofotómetro Ultravioleta Visible (Cary UV-Vis 100, Agilent Technologies), espectrómetro de resonancia magnética nuclear (NMR, Bruker NanoBay 400 MHz, magneto Ascend), dispersión de luz dinámica (DLS, ZetaSizer, Nano-ZS nano series, Malvern Instruments, laser rojo de 630 nm, ángulo de dispersión a 90°), cromatógrafo de permeación de gel Waters con detector Wyan Technology.

5.3 Síntesis de PEGMA₅₀₀

Se llevó a cabo la polimerización del PEGMA₅₀₀ mediante una reacción de polimerización en solución, siguiendo una cinética por radicales libres con el fin de conocer las condiciones de polimerización óptimas para el sistema. Las síntesis se llevaron a cabo en etanol como solvente, a 70 °C con diferentes relaciones molares entre el monómero y el iniciador. A continuación, se describe a detalle el procedimiento: en un matraz de fondo redondo de tres bocas (100 ml), se adicionaron 2.5 g (5 mmol) de PEGMA₅₀₀, disueltos en un volumen total de 40 ml de etanol. Se colocó dentro de la mezcla de reacción un agitador magnético, un termómetro digital y se utilizaron tapones de hule para sellar el matraz. Se colocó la mezcla de reacción en un sistema de atmosfera inerte con burbujeo de nitrógeno, durante 30 minutos, bajo agitación moderada y constante, sumergido el matraz en baño de aceite mineral previamente calentado a 85 °C. Simultáneamente se disolvieron 0.2282 g de ACVA (1 mmol) en 20 ml de etanol y estos se adicionaron a la solución precalentada en el

matraz de fondo redondo por medio de inyección a través del tapón de hule asegurándose de no introducir aire al matraz. A partir de la adicción del iniciador a la mezcla de reactivos, se inició el conteo del tiempo de reacción, el cual fue de 180 minutos. Concluido el tiempo de reacción, el matraz se retiró del baño de aceite y se colocó en un recristalizador de vidrio con agua y hielo.

La solución obtenida de la síntesis se concentró a presión reducida por 30 minutos para retirar el exceso de solvente de la reacción y se refrigeró para su purificación.

5.3.1 Purificación

La purificación de los homopolímeros obtenidos se realizó mediante la precipitación con solventes (éter de petróleo y éter etílico en frío). La solución concentrada se dispersó con unas gotas de dicloro metano (DCM) y se vertió gota a gota en un vaso de precipitados conteniendo éter de petróleo o éter etílico frío (siendo este cinco veces el volumen de la solución de homopolímero) y manteniendo una agitación magnética vigorosa y constante durante 10 minutos. Posteriormente, el sobrenadante turbio que se tiene en el vaso de precipitado se centrifugó a 3000 rpm por un tiempo de 15 minutos. Después de centrifugar, el sobrenadante se retiró y el material precipitado se sometió a 3 ciclos más de lavado/precipitado. Finalmente el polímero puro se secó en un horno de vacío a 30 °C por 48 horas.

5.4 Estimación del coeficiente $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$

Para estimar el coeficiente $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ se usó la Ecuación (15).

$$-\ln(1 - X) = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \left(\frac{8f[I]_0}{k_d} \right)^{1/2} \left(1 - \exp\left(-\frac{k_d t}{2}\right) \right) \quad (15)$$

Donde X es la conversión molar, k_d es la constante de disociación del iniciador y el valor utilizado es $3.20 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ estimado por Quiñones et al.²⁹ para una polimerización usando ACVA a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, f es el factor de eficiencia del iniciador y se uso un valor promedio de 0.60 tomado de literatura previa⁵³, t denota tiempo en segundos y $[I]_0$ la concentración de iniciador inicial.

5.5 Caracterización de polímeros

5.5.1 Resonancia magnética nuclear de hidrogeno

Por esta técnica de caracterización fue posible calcular la conversión de los polímeros. Todos los análisis se realizaron a $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Las muestras se prepararon disolviendo de 10 a 20 mg de muestra, dependiendo de la solubilidad del material, en CDCl_3 . Las mediciones se realizaron en tubos de resonancia Wilmad de precisión para 400 MHz, conteniendo para cada análisis 0.7 mL de muestra. El desplazamiento químico de las señales se calibro mediante el patrón de tetrametilsilano (TMS).

Los espectros de hidrogeno fueron procesados con el paquete informático ACD/D+H NMR Viewer 12.01 (Advanced Chemistry Development, 2008).

5.5.2 Cromatografía de Permeación en Gel

Este método fue utilizado para obtener el peso molecular y dispersidad de los polímeros sintetizados. Los resultados reportados son los promedios de dos mediciones. El equipo utilizado para los polímeros de PEGMA₅₀₀ consta de: 1) Columnas en serie Shodex Adahipak: GF-IG 7B, GF-510 HQ, GF-310 HQ. 2) Bomba HPLC 515, Waters. 3) Desgasificador, Waters. 4) Dispersador de luz con 18 detectores

a diferentes ángulos, $\lambda = 633$ nm, Dawn DSP, Wyatt Technology, 6) Modulo de control de temperatura. II, Watters.

Las condiciones utilizadas fueron las siguientes:

Eluyente: MeOH + TEA (1 %vol.), filtrado con membranas de teflón de 0.02 μm de diámetro de poro.

Velocidad de flujo: 0.3 mL min⁻¹

Presión: 6100-6200 kPa

Tiempo de elución: 70 minutos

Factor de compresibilidad: -2%

Concentración de solución: 10 mg mL⁻¹

Volumen inyectado: 10

6 MODELADO CINÉTICO

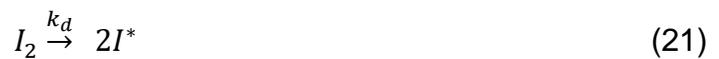
6.1 Modelo por PREDICI

Para llevar a cabo la simulación por el programa PREDICI, se definió la temperatura el tipo de reactor en el cual se llevará a cabo la simulación, la temperatura, las especies de bajo peso molecular, las especies poliméricas, los coeficientes cinéticos de velocidad y parámetros como la eficiencia. Finalmente se definen los módulos de las reacciones químicas, tomados de la biblioteca que el mismo programa ofrece. A continuación se describe el mecanismo de reacción.

6.1.1 Mecanismo reacción

6.1.1.2 Iniciación

La iniciación se lleva a cabo, primeramente con la disociación del iniciador para dar lugar a dos radicales primarios con una constante de disociación (k_d) como se observa en la Ecuación (21). Uno de estos radicales primarios reacciona con monómero, como se observa en la Ecuación (22), para formar la cadena propagante con una unidad monomérica, dando paso así a la propagación.



6.1.1.3 Propagación

La propagación tiene lugar cuando, después de la formación de una cadena propagante, reacciona con monómero para formar una cadena propagante con una unidad monomérica más en su longitud total con un coeficiente de velocidad cinética,

como se muestra en la Ecuación (23). La Ecuación (24) muestra el siguiente paso de propagación y la Ecuación (25) muestra propagación de una manera general.



6.1.1.4 Terminación

La terminación puede presentarse por dos vías: por desproporción y por combinación. En la Ecuación (26) se observa la terminación por combinación con un coeficiente de terminación por combinación (k_{tc}). En este tipo de terminación, dos cadenas propagantes de diferente o igual longitud, se combinan para dar lugar a una cadena muerta de longitud igual a la suma de las dos cadenas propagantes que le dieron origen.

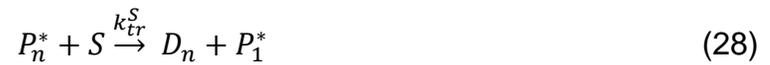


En la terminación por desproporción, dos cadenas propagantes de diferente longitud dan lugar a dos cadenas muertas de igual longitud pero una de ellas forma un enlace vinílico. El mecanismo se muestra en la Ecuación (27)



6.1.1.5 Transferencia a solvente

En la Ecuación (28) se muestra la transferencia a solvente en la que una cadena propagante, el solvente circundante y un determinado coeficiente de transferencia a solvente, dan lugar a una cadena muerta de la misma longitud a la de la cadena propagante y a una nueva cadena propagante.



6.1.1.6 Transferencia a monómero

En la Ecuación (29) se muestra la transferencia a monómero en la que una cadena propagante, con un determinado coeficiente de transferencia a monómero, da lugar a una cadena muerta de la misma longitud y a una cadena propagante con solo una unidad monomérica.



6.1.1.7 Despropagación

El paso de despropagación tiene lugar cuando una cadena propagante pierde una unidad monomérica y una cadena propagante de una longitud menor en una unidad monomérica, con un coeficiente de despropagación como se ve en la Ecuación (30)



En la Tabla 8 se resume el mecanismo cinético utilizado en el modelo de la polimerización del PEGMA₅₀₀.

Tabla 8. Resumen de mecanismo cinético utilizado en el modelo de la polimerización del PEGMA₅₀₀

Reacción	Ecuación	Modulo en Predici	Nombre en Predici	Coefficientes cinéticos
Iniciación	$I_2 \xrightarrow{k_d} 2I^*$	$I \rightarrow 2I^*, k_d$	Initiation(rad)	k_d, f
	$I^* + M \xrightarrow{k_i} P_1$	$f=f, I^*+M \rightarrow P(1)$		k_i
Propagación	$P_n^* + M \xrightarrow{k_{pn}} P_{n+1}^*$	$P(s)+M \rightarrow P(s+1), k_p$	Propagation	k_{pn}
Transferencia a monómero	$P_n^* + M \xrightarrow{k_{tr}^M} D_n + P_1^*$	$P(s)+M \rightarrow D(s)+P(1), k_{trm}$	Transfer	k_{tr}^M
Despropagación	$P_{n+1}^* \xrightarrow{k_{dp}} P_n + M$	$P(s) \rightarrow P(s-1)+M, k_{des}$	Degradation(end)	k_{dp}
Terminación	$P_n^* + P_m^* \xrightarrow{k_{tc}} D_{n+m}$	$P(s)+ P(r) \rightarrow D(s+r), k_{tc}$	Combination	k_{tc}

7 CONCLUSIONES

- El modelo se ajusta muy bien a los datos de Siddiqui *et al.*, solo desviándose a altas conversiones.
- La dispersidades no se ven fuertemente afectadas al variar los parámetros como temperatura, k_{dp} y k_{tr}^M los cambios de M_n y M_w son relativos en cada caso.
- Los pesos moleculares M_n y M_w se ven afectados al variar parámetros como temperatura, k_{dp} y k_{tr}^M , disminuyendo M_n y M_w al aumentar los valores de estos parámetros debido al aumento de la concentración de radicales primarios, se alcanza el equilibrio a menores conversiones y se aumenta la formación de cadenas muertas respectivamente.
- El coeficiente cinético de propagación (k_p) aumenta con el aumento de la temperatura debido al aumento de choques efectivos; su comportamiento es más constante con el aumento de la k_{dp} ya que no se alcanzan altos valores de M_n y M_w ; y no se ve afectada por el cambio de k_{tr}^M ya que no afecta la conversión.
- El coeficiente cinético de terminación (k_t) aumenta con el aumento de la temperatura debido al aumento de choques efectivos; su comportamiento es más constante con el aumento de la k_{dp} ya que no se alcanzan altos valores de M_n y M_w ; no se ve afectada por el cambio de k_{tr}^M ya que no afecta la conversión.
- El modelo para PEGMA₅₀₀ se ajusta muy bien a los datos experimentales a bajas conversiones y de la comparación entre las variaciones de porcentaje de monómero en solución se puede concluir que al aumentar el porcentaje en volumen de monómero aumentara con ello el valor de la relación $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ como resultado de la acción fluidificante del medio acuoso.

8 REFERENCIAS

- (1) Lutz, J. F. Polymerization of Oligo(Ethylene Glycol) (Meth)Acrylates: Toward New Generations of Smart Biocompatible Materials. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46* (11), 3459–3470. <https://doi.org/10.1002/pola.22706>.
- (2) Siegmann, R.; Jeličić, A.; Beuermann, S. Propagation and Termination Kinetics of PEGylated Methacrylate Radical Polymerizations. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211* (5), 546–562. <https://doi.org/10.1002/macp.200900527>.
- (3) Lutz, J. F.; Stiller, S.; Hoth, A.; Kaufner, L.; Pison, U.; Cartier, R. One-Pot Synthesis of PEGylated Ultrasmall Iron-Oxide Nanoparticles and Their in Vivo Evaluation as Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents. *Biomacromolecules* **2006**, *7* (11), 3132–3138. <https://doi.org/10.1021/bm0607527>.
- (4) Xie, G.; Martinez, M. R.; Olszewski, M.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski, K. Molecular Bottlebrushes as Novel Materials. *Biomacromolecules* **2019**, *20* (1), 27–54. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01171>.
- (5) Martinez, M. R.; Krys, P.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski, K. Poor Solvents Improve Yield of Grafting-Through Radical Polymerization of OEO19MA. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9* (5), 674–679. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00245>.
- (6) Rühle, J. Polymer Brushes: On the Way to Tailor-Made Surfaces. In *Polymer Brushes*; 2005; pp 1–31. <https://doi.org/10.1002/3527603824.ch0>.
- (7) Verduzco, R.; Li, X.; Pesek, S. L.; Stein, G. E. Structure, Function, Self-Assembly, and Applications of Bottlebrush Copolymers. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (8), 2405–2420. <https://doi.org/10.1039/c4cs00329b>.
- (8) Thompson, L.; Willson, C.; Bowden, M. Introduction Microlithography; American Chemical Society, 1994.
- (9) Rühle, J.; Novotny, V.; Clarke, T.; Street, G. B. Ultrathin Perfluoropolyether Films—Influence of Anchoring and Mobility of Polymers on the Tribological

- Properties. *J. Tribol.* **1996**, *118* (3), 663–668. <https://doi.org/10.1115/1.2831589>.
- (10) Tirrell, M.; Kokkoli, E.; Biesalski, M. The Role of Surface Science in Bioengineered Materials. *Surf. Sci.* **2002**, *500* (1–3), 61–83. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01548-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01548-5).
- (11) Zarrintaj, P.; Saeb, M. R.; Jafari, S. H.; Mozafari, M. *Application of Compatibilized Polymer Blends in Biomedical Fields*; Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816006-0.00018-9>.
- (12) Chandel, A. K. S.; Kumar, C. U.; Jewrajka, S. K. Effect of Polyethylene Glycol on Properties and Drug Encapsulation-Release Performance of Biodegradable/Cytocompatible Agarose-Polyethylene Glycol-Polycaprolactone Amphiphilic Co-Network Gels. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (5), 3182–3192. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10675>.
- (13) Smolne, S.; Weber, S.; Buback, M. Propagation and Termination Kinetics of Poly(Ethylene Glycol) Methyl Ether Methacrylate in Aqueous Solution. *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217* (21), 2391–2401. <https://doi.org/10.1002/macp.201600302>.
- (14) Kurt, P.; Main, F.; Olaj, O. F.; Bitai, I.; Hinkelmann, F. The Direct Determination of the Rate Constant of Chain Propagation. **1987**, *702*, 1689–1702.
- (15) Olaj, O.; Bitai, S. LASER-FLASH-INITIATED POLYMERIZATION AS A TOOL FOR EVALUATING (INDIVIDUAL) KINETIC CONSTANTS OF FREE-RADICAL POLYMERIZATION--5 . COMPLETE ANALYSIS BY MEANS OF A SINGLE EXPERIMENT. *Eur. Polym. J.* **1989**, *25* (7), 635–641.
- (16) Beuermann, S.; Buback, M.; Go, D.-. Rate Coef @ Cients of Free-Radical Polymerization Deduced from Pulsed Laser Experiments. **2002**, *27*.
- (17) Beuermann, S.; Paquet, D. A.; McMinn, J. H.; Hutchinson, R. A. Determination of Free-Radical Propagation Rate Coefficients of Butyl, 2-Ethylhexyl, and Dodecyl Acrylates by Pulsed-Laser Polymerization. *Macromolecules* **1996**, *29* (12), 4206–4215. <https://doi.org/10.1021/ma960081c>.
- (18) Buback, M.; Gilbert, R. G.; Driscollie, K. F. O.; Russello, G. T.; Schweerg, J. Critically Evaluated Rate Coefficients for Free-Radical Propagation Rate

- Coefficient for Styrene. **2006**, 3280 (1995), 3267–3280.
- (19) Beuermann, S.; Buback, M.; Davis, T. I.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Friedrich, O.; Gregory, O. Critically Evaluated Rate Coefficients for Free-Radical Propagation Rate Coefficients for Methyl Methacrylate. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198 (5), 1545–1560.
- (20) Beuermann, S.; Buback, M.; Davis, T. P.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Kajiwar, A.; Klumperman, B.; Russell, G. T. Critically Evaluated Rate Coefficients for Free-Radical Polymerization , 3 a Propagation Rate Coefficients for Alkyl Methacrylates. **2000**, 1364 (12), 1355–1364.
- (21) Beuermann, S.; Buback, M.; Davis, T. P.; Garcia, N.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Kajiwar, A.; Kamachi, M.; Lacik, I.; Russell, G. T. Critically Evaluated Rate Coefficients for Free-Radical Polymerization , 4 a , b Propagation Rate Coefficients for Methacrylates with Cyclic Ester Groups. **2003**, 204 (10), 1338–1350.
- (22) Asua, M.; Beuermann, S.; Buback, M.; Castignolles, P.; Charleux, B.; Gilbert, R. G.; Leiza, R.; Nikitin, A. N.; Vairon, J.; Herk, A. M. Van; Hutchinson, R. A. Critically Evaluated Rate Coefficients for Free-Radical Polymerization , 5 a , b Propagation Rate Coefficient for Butyl Acrylate. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205 (16), 2151–2160. <https://doi.org/10.1002/macp.200400355>.
- (23) Beuermann, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Kuchta, F.; Lacík, I.; Herk, A. SUBCOMMITTEE ON MODELING OF POLYMERIZATION KINETICS AND PROCESSES * FREE-RADICAL POLYMERIZATION PART 6 : PROPAGATION RATE COEFFICIENT OF METHACRYLIC ACID IN AQUEOUS SOLUTION ** (IUPAC Technical Report) Free-Radical Polymerization Part 6 : Propagation Ra. *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79 (8), 1463–1469. <https://doi.org/10.1351/pac200779081463>.
- (24) Odian, G. *Principles of Polymerization*, 4th ed.; Wiley-Interscience, 2004.
- (25) Dainton, F.; Ivin, K. Some Thermodynamic and Kinetic Aspects of Addition Polymerisation. *Q. Rev., Chem. Soc.* **1958**, 12 (1), 61–92.
- (26) Small, P. A. The Equilibrium between Methyl Methacrylate and Its Polymer.

- Trans. Faraday Soc.* **1953**, *49*, 441–447. <https://doi.org/10.1039/tf9534900441>.
- (27) Ivey, K. J.; Onard, J. L. The Effect of Polymer Concentration on the Equilibrium Monomer Concentration for the Anionic Polymerization of α -Methylstyrene in Tetrahydrofuran. **1970**, *6* (7), 331–341.
- (28) Hansen, C. M.; Smith, A. L. Using Hansen Solubility Parameters to Correlate Solubility of C 60 Fullerene in Organic Solvents and in Polymers. *Carbon N. Y.* **2004**, *42* (8–9), 1591–1597. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.02.011>.
- (29) Quiñonez-Angulo, P.; Ruiz-Villegas, J.; Licea-Claveríe, Á.; Ramirez-Jiménez, A.; Miranda-Soto, V.; Zapata-González, I. A Kinetic Study, Thermal Analysis and Kinetic Modeling on Homo and Copolymerization of 2-(N,N-Diethylamino)Ethyl Methacrylate and PEGMA. *Eur. Polym. J.* **2018**, *109* (October), 347–359. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.10.002>.
- (30) Ryan, S. M.; Wang, X.; Mantovani, G.; Sayers, C. T.; Haddleton, D. M.; Brayden, D. J. Conjugation of Salmon Calcitonin to a Combed-Shaped End Functionalized Poly(Poly(Ethylene Glycol) Methyl Ether Methacrylate) Yields a Bioactive Stable Conjugate. *J. Control. Release* **2009**, *135* (1), 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2008.12.014>.
- (31) González-Urías, A.; Manzanares-Guevara, L. A.; Licea-Claveríe, Á.; Ochoa-Terán, A.; Licea-Navarro, A. F.; Bernaldez-Sarabia, J.; Zapata-González, I. Stimuli Responsive Nanogels with Intrinsic Fluorescence: Promising Nanovehicles for Controlled Drug Delivery and Cell Internalization Detection in Diverse Cancer Cell Lines. *Eur. Polym. J.* **2021**, *144*, 110200. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110200>.
- (32) Xiao, W.; Legros, P.; Chevallier, P.; Lagueux, J.; Oh, J. K.; Fortin, M. A. Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Stabilized with Multidentate Block Copolymers for Optimal Vascular Contrast in T1-Weighted Magnetic Resonance Imaging. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1* (2), 894–907. <https://doi.org/10.1021/acsanm.7b00300>.
- (33) Kandelhard, F.; Georgopoulos, P. Predici as a Polymer Engineers' Tool for the Synthesis of Polymers via Anionic Polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**,

- 60 (30), 11373–11384. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01319>.
- (34) Trommsdorff, V. E.; Köhle, H.; Lagally, P. Zur Polymerisation Des Methacrylsäuremethylesters¹. *Makromol. Chem.* **1948**, *1* (3), 169–198. <https://doi.org/10.1002/macp.1948.020010301>.
- (35) Dubé, M. A.; Scares, J. B. P.; Penlidis, A.; Hamielec, A. E. Mathematical Modeling of Multicomponent Chain-Growth Polymerizations in Batch, Semibatch, and Continuous Reactors: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36* (4), 966–1015. <https://doi.org/10.1021/ie960481o>.
- (36) Mita, I.; Horie, K. Diffusion-Controlled Reactions in Polymer Systems. *J. Macromol. Sci. Part C* **1987**, *27* (1), 91–169. <https://doi.org/10.1080/07366578708078641>.
- (37) Buback, M.; Egorov, M.; Gilbert, R. G.; Kaminsky, V.; Olaj, O. F.; Russell, G. T.; Vana, P.; Zifferer, G. Critically Evaluated Termination Rate Coefficients for Free-Radical Polymerization, 1: The Current Situation. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203* (18), 2570–2582. <https://doi.org/10.1002/macp.200290041>.
- (38) Benson, S. W.; North, A. M. A Simple Dilatometric Method of Determining the Rate Constants of Chain Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1339–1345.
- (39) Benson, S. W.; North, A. M. The Kinetics of Free Radical Polymerization under Conditions of Diffusion-Controlled Termination. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (6), 935–940. <https://doi.org/10.1021/ja00865a011>.
- (40) Achillas, D. S.; Kiparissides, C. Development of a General Mathematical Framework for Modeling Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerization Reactions. *Macromolecules* **1992**, *25* (14), 3739–3750. <https://doi.org/10.1021/ma00040a021>.
- (41) Achillas, D. S. A Review of Modeling of Diffusion Controlled Polymerization Reactions. *Macromol. Theory Simulations* **2007**, *16* (4), 319–347. <https://doi.org/10.1002/mats.200700003>.
- (42) Buback, M.; Huckestein, B.; Russell, G. T. Modeling of Termination in Intermediate and High Conversion Free Radical Polymerizations. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195* (2), 539–554.

- <https://doi.org/10.1002/macp.1994.021950212>.
- (43) Buback, M. Free-radical Polymerization up to High Conversion. A General Kinetic Treatment. *Die Makromol. Chemie* **1990**, *191* (7), 1575–1587. <https://doi.org/10.1002/macp.1990.021910710>.
- (44) Buback, M.; Kowollik, C. Termination Kinetics in Free-Radical Bulk Terpolymerization the Systems Methyl Acrylate - Butyl Acrylate - Dodecyl Acrylate and Methyl Methacrylate - Butyl Methacrylate - Dodecyl Methacrylate. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200* (7), 1764–1770. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19990701\)200:7<1764::AID-MACP1764>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19990701)200:7<1764::AID-MACP1764>3.0.CO;2-F).
- (45) Zetterlund, P. B.; Yamazoe, H.; Yamada, B.; Hill, D. J. T.; Pomery, P. J. High-Conversion Free-Radical Bulk Polymerization of Styrene: Termination Kinetics Studied by Electron Spin Resonance, Fourier Transform near-Infrared Spectroscopy, and Gel Permeation Chromatography. *Macromolecules* **2001**, *34* (22), 7686–7691. <https://doi.org/10.1021/ma010560y>.
- (46) Buback, M.; Barner-Kowollik, C.; Kuelpmann, A. Dependence of Termination Kinetics in Methyl Acrylate-Dodecyl Acrylate Free-Radical Copolymerization on Comonomer Composition, Pressure, Temperature and Conversion. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203* (13), 1887–1894. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(200209\)203:13<1887::AID-MACP1887>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1521-3935(200209)203:13<1887::AID-MACP1887>3.0.CO;2-2).
- (47) Shen, J.; Tian, Y.; Wang, G.; Yang, M. Modelling and Kinetic Study on Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Bulk, 1. Propagation and Termination Rate Coefficients and Initiation Efficiency. *Macromol. Chem. Phys.* **1991**, *192* (11), 2669–2685. <https://doi.org/10.1002/macp.1991.021921113>.
- (48) Zhu, S.; Tian, Y.; Hamielec, A. E.; Eaton, D. R. Radical Concentrations in Free Radical Copolymerization of MMA/EGDMA. *Polymer (Guildf)*. **1990**, *31* (1), 154–159. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(90\)90368-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(90)90368-9).
- (49) Carswell, T. G.; Hill, D. J. T.; Londero, D. I.; O'Donnell, J. H.; Pomery, P. J.; Winzor, C. L. Kinetic Parameters for Polymerization of Methyl Methacrylate at 60°C. *Polymer (Guildf)*. **1992**, *33* (1), 137–140. <https://doi.org/10.1016/0032->

- 3861(92)90573-F.
- (50) Siddiqui, M. N.; Achilias, D. S.; Redhwi, H. H. Effect of the Side Ethylene Glycol and Hydroxyl Groups on the Polymerization Kinetics of Oligo(Ethylene Glycol Methacrylates). An Experimental and Modeling Investigation. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (22), 3732–3746. <https://doi.org/10.1039/d0py00498g>.
- (51) Achilias, D. S.; Sideridou, I. D. Kinetics of the Benzoyl Peroxide/Amine Initiated Free-Radical Polymerization of Dental Dimethacrylate Monomers: Experimental Studies and Mathematical Modeling for TEGDMA and Bis-EMA. *Macromolecules* **2004**, *37* (11), 4254–4265. <https://doi.org/10.1021/ma049803n>.
- (52) Xiao, H.; Pelton, R.; Hamielec, A. Preparation and Kinetic Characterization of Copolymers of Acrylamide and Poly(Ethylene Glycol) (Meth)Acrylate Macromonomers. *Polymer (Guildf)*. **1996**, *37* (7), 1201–1209. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)80847-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)80847-0).
- (53) Wako. Azo Polymerization Initiators Comprehensive Catalog. *Wako Cat.* **2016**, 33.
- (54) Tulig, T. J.; Tirrell, M. Toward a Molecular Theory of the Trommsdorff Effect. *Macromolecules* **1981**, *14* (5), 1501–1511. <https://doi.org/10.1021/ma50006a070>.
- (55) Sangster, D. F.; Feldthusen, J.; Strauch, J.; Fellows, C. M. Measurement of Transfer Coefficients to Monomer for N-Butyl Methacrylate by Molecular Weight Distributions from Emulsion Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209* (15), 1612–1627. <https://doi.org/10.1002/macp.200800059>.

9 ANEXOS

Tabla 9. Conversión a los diferentes tiempos de los experimentos realizados al 4% vol. de monómero.

t (s)	X					
	4% vol.					
	100:1	VE5	100:5	VE21	100:10	VE15
300	0.01961		0.04306		0.06977	
600	0.03846		0.07407		0.10314	
900	0.06103		0.11504		0.1342	
1200	0.07407		0.1342		0.17695	
1800	0.0991		0.15254		0.19028	
3600	0.22481		0.28315		0.28571	
5400	0.24812		0.34211		0.4302	
10800	0.43978		0.47781		0.50739	

Tabla 10. Conversión a los diferentes tiempos de los experimentos realizados al 20% vol. de monómero.

t (s)	X			
	20% vol.			
	100:0.1 VE8	100:1 VE9	100:10 VE10	100:15 VE20
300	-	0.06103	0.2126	0.21875
600	0.00498	0.18033	0.35691	0.35484
900	-	0.24242	0.42693	0.44904
1200	-	0.37888	0.52941	0.54955
1800	0.03846	-	0.60861	0.60552
3600	0.11894	0.52153	0.76498	0.75369
5400	0.14894	0.59267	0.84215	0.82348
10800	0.25926	0.77578	0.91886	0.90597