



**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**  
**MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

**TESIS**

**ESTUDIO CINÉTICO TEÓRICO - EXPERIMENTAL DE LA POLIMERIZACIÓN VÍA  
RADICALES LIBRES DE MMA EN PRESENCIA DE NANOCELULOSA**

Que para obtener el grado de  
**Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta

**Ing. Eder Israel Cárdenas Rangel**

**G14071519**

**No. CVU CONAHCyT 1152830**

Director de Tesis

**Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda**

**No. CVU CONAHCyT 121441**

Co-director de tesis

**Dr. David Victoria Valenzuela**

Cd. Madero, Tamaulipas

Octubre 2023



Ciudad Madero, Tamaulipas, 09/junio/2023

Oficio No.: U.081/2023

Asunto: Autorización de impresión de tesis

**C. EDER ISRAEL CÁRDENAS RANGEL**  
No. DE CONTROL G14071519  
**PRESENTE**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“ESTUDIO CINÉTICO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA POLIMERIZACIÓN VÍA RADICALES LIBRES DE MMA EN PRESENCIA DE NANOCELULOSA”**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

|                     |      |                              |
|---------------------|------|------------------------------|
| PRESIDENTE:         | DRA. | ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA   |
| SECRETARIO:         | DR.  | DAVID VICTORIA VALENZUELA    |
| VOCAL:              | DR.  | JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA     |
| SUPLENTE:           | DRA. | BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ |
| DIRECTORA DE TESIS: | DRA. | ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA   |
| CO-DIRECTOR:        | DR.  | DAVID VICTORIA VALENZUELA    |

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica.*  
*"Ver me polso y por lo bien"*

**MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA**  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE  
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo  
MACG NFDZ



## **DEDICATORIA**

A mis padres y hermano, a quienes los amo, pero nunca lo menciono, esta es una de mis maneras de expresarlo.

A Jazz (†), tu partida durante esta etapa fue un obstáculo muy grande.

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer

A la doctora Ana Beatriz Morales Cepeda y al doctor David Victoria Valenzuela, mis asesores, por tan grata estancia en mi posgrado y por su apoyo incondicional tanto profesional como personal. Este trabajo no habría podido terminarse a tiempo sin su orientación y observaciones. Gracias por no cobrarme el mantenimiento de la inyectora que averié, en nombre de la ciencia.

A la doctora Nancy Patricia Diaz Zavala por su completa disponibilidad como guía, y los doctores Beatriz Adriana Salazar Cruz y José Luis Rivera Armenta, por esperar un trabajo impecable. Al doctor Carlos Fernando Castro Guerrero por su tiempo y al doctor Hugo Eduardo de Alva Salazar por darnos inspiración e ideas para nuestros proyectos.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías por el apoyo económico a través de la beca No. 803640.

A mi gata Sandy, que sin ella probablemente habría terminado este trabajo 3 meses antes y ahora tiene que colaborar escribiendo mis agradecimientos.

# ÍNDICE

|   |           |
|---|-----------|
| <b>INTRODUCCIÓN</b> .....   | <b>1</b>  |
| <b>1. CAPÍTULO I - MARCO TEÓRICO</b> .....                            | <b>3</b>  |
| 1.1 Antecedentes.....   | 4         |
| 1.2 Polimerización vía radicales.....                                 | 15        |
| 1.3 Control químico y control difusivo .....                          | 21        |
| 1.4 Autoaceleración.....  | 23        |
| 1.5 Variaciones comunes en la velocidad de polimerización .....       | 26        |
| 1.6 Variaciones anómalas en el efecto gel.....                        | 27        |
| 1.7 Movimiento Browniano.....   | 28        |
| 1.8 Principio de Smoluchowsky .....                                   | 30        |
| 1.9 Control difusivo en el modelamiento .....                         | 31        |
| 1.10 Reforzamiento de polímeros.....                                  | 35        |
| 1.11 Tratamientos químicos y físicos de la celulosa .....             | 39        |
| 1.12 TEMPO-Oxidación.....   | 40        |
| 1.13 NFC en la polimerización vía radicales.....                      | 42        |
| <b>2. CAPÍTULO II - METODOLOGÍA</b> .....                             | <b>43</b> |
| 2.1 Esquema general .....   | 44        |
| 2.2 Materiales .....  | 44        |
| 2.3 Preparación de las NFC por TEMPO-oxidación .....                  | 45        |
| 2.4 Polimerización de MMA en presencia de NFC .....                   | 46        |
| 2.5 Gravimetría.....  | 48        |
| 2.6 Selección de los datos obtenidos .....                            | 49        |
| 2.7 Análisis cinético .....   | 49        |
| 2.8 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)..... | 50        |
| 2.9 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....                            | 51        |

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| 2.10      | Microscopía Electrónica de barrido (SEM).....                       | 51        |
| 2.11      | Microscopía óptica polarizada.....                                  | 51        |
| <b>3.</b> | <b>CAPÍTULO III - DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>                  | <b>52</b> |
| 3.1       | Evolución de las curvas de conversión contra tiempo .....           | 53        |
| 3.2       | Desarrollo de los coeficientes químicos, difusivos y globales ..... | 60        |
| 3.3       | Resultados de FTIR .....  | 66        |
| 3.4       | Resultados de SEM.....  | 69        |
| 3.5       | Resultados de microscopía óptica polarizada.....                    | 71        |
| 3.6       | Resultados de TGA.....  | 73        |
| <b>4.</b> | <b>CAPÍTULO IV - CONCLUSIONES .....</b>                             | <b>76</b> |
| 4.1       | Conclusiones.....   | 77        |
| 4.2       | Recomendaciones .....   | 78        |
|           | <b>ANEXOS .....</b>   | <b>79</b> |
|           | Anexo A .....   | 79        |
|           | Anexo B.....  | 80        |
|           | Anexo C.....  | 81        |
|           | <b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                             | <b>82</b> |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                          |           |
|--------------------------|-----------|
| <b>Figura 1.1</b> .....  | <b>5</b>  |
| <b>Figura 1.2</b> .....  | <b>6</b>  |
| <b>Figura 1.3</b> .....  | <b>7</b>  |
| <b>Figura 1.4</b> .....  | <b>11</b> |
| <b>Figura 1.5</b> .....  | <b>12</b> |
| <b>Figura 1.6</b> .....  | <b>14</b> |
| <b>Figura 1.7</b> .....  | <b>22</b> |
| <b>Figura 1.8</b> .....  | <b>24</b> |
| <b>Figura 1.9</b> .....  | <b>25</b> |
| <b>Figura 1.10</b> ..... | <b>27</b> |
| <b>Figura 1.11</b> ..... | <b>28</b> |
| <b>Figura 1.12</b> ..... | <b>30</b> |
| <b>Figura 1.13</b> ..... | <b>32</b> |
| <b>Figura 1.14</b> ..... | <b>32</b> |
| <b>Figura 1.15</b> ..... | <b>33</b> |
| <b>Figura 1.16</b> ..... | <b>35</b> |
| <b>Figura 1.17</b> ..... | <b>36</b> |
| <b>Figura 1.18</b> ..... | <b>39</b> |
| <b>Figura 1.19</b> ..... | <b>41</b> |
| <b>Figura 1.20</b> ..... | <b>42</b> |
| <b>Figura 3.1</b> .....  | <b>55</b> |
| <b>Figura 3.2</b> .....  | <b>56</b> |
| <b>Figura 3.3</b> .....  | <b>57</b> |
| <b>Figura 3.4</b> .....  | <b>59</b> |
| <b>Figura 3.5</b> .....  | <b>61</b> |
| <b>Figura 3.6</b> .....  | <b>62</b> |
| <b>Figura 3.7</b> .....  | <b>63</b> |
| <b>Figura 3.8</b> .....  | <b>64</b> |
| <b>Figura 3.9</b> .....  | <b>65</b> |
| <b>Figura 3.10</b> ..... | <b>67</b> |

|                          |           |
|--------------------------|-----------|
| <b>Figura 3.11</b> ..... | <b>68</b> |
| <b>Figura 3.12</b> ..... | <b>70</b> |
| <b>Figura 3.13</b> ..... | <b>71</b> |
| <b>Figura 3.14</b> ..... | <b>72</b> |
| <b>Figura 3.15</b> ..... | <b>73</b> |
| <b>Figura 3.16</b> ..... | <b>74</b> |
| <b>Figura 3.17</b> ..... | <b>75</b> |
| <b>Figura B.1</b> .....  | <b>82</b> |
| <b>Figura B.2</b> .....  | <b>82</b> |
| <b>Figura C.1</b> .....  | <b>83</b> |

#### **ÍNDICE DE TABLAS**

|                       |           |
|-----------------------|-----------|
| <b>Tabla A1</b> ..... | <b>81</b> |
|-----------------------|-----------|



## **RESUMEN**

Este proyecto describe el proceso de la producción de Polimetilmetacrilato mediante reacciones realizadas a 70 y 80 °C in situ, en presencia de nanofibras de celulosa obtenidas por TEMPO-oxidación, a diferentes concentraciones, así como su análisis cinético mediante curvas de conversión contra tiempo y la modelación de los datos para el análisis de la influencia de la presencia de estas nanofibras en la reacción.

En el primer capítulo se muestra un breve repaso a trabajos anteriores a éste, en los cuales se presenta la fenomenología a estudiar, y las razones por las que ha sido un foco de interés en la investigación, así como los modelos más significativos que se han planteado a lo largo de los últimos 50 años.

En el segundo capítulo se muestra la metodología utilizada y las técnicas que se utilizaron, apoyándose mediante trabajos previos para el proceso de TEMPO-oxidación de fibras de celulosa, y la polimerización con concentraciones de iniciador y monómero efectivas para la ejecución de este trabajo.

En el tercer capítulo se exponen los resultados experimentales obtenidos y el comportamiento que éstos adoptan en las curvas de conversión, así como la modelación de estos valores y las caracterizaciones realizadas al material.

Finalmente, se exponen las conclusiones en función de los resultados obtenidos, detallando además propuestas para trabajos futuros, así como recomendaciones y dificultades que se pudieran tener en el trabajo experimental debido a las particularidades de los reactivos con los que se trabajó.

## **ABSTRACT**

This project describes the process of Polymethylmethacrylate production by reactions carried out at 70 and 80 °C in situ, in the presence of cellulose nanofibers obtained by TEMPO-oxidation, at different concentrations, as well as its kinetic analysis by means of conversion curves versus time and the modeling of the data for the analysis of the influence of the presence of these nanofibers in the reaction.

The first chapter shows a brief review of previous works, in which the phenomenology to be studied is presented, and the reasons why it has been a focus of interest in research, as well as the most significant models that have been proposed over the last 50 years.

The second chapter shows the methodology used and the techniques that were used, supported by previous works for the TEMPO-oxidation process of cellulose fibers, and the polymerization with concentrations of initiator and monomer effective for the execution of this work.

In the third chapter, the experimental results obtained and their behavior in the conversion curves are presented, as well as the modeling of these values and the characterizations made to the material.

Finally, conclusions are presented based on the results obtained, detailing proposals for future work, as well as recommendations and difficulties that could be encountered in the experimental work due to the particularities of the reagents used.

## INTRODUCCIÓN

La química de polímeros ha recorrido un extenso camino desde el descubrimiento de su evidente utilidad, con fabricaciones masivas ligadas a su alta demanda y es debido a esto último que esta ciencia se ha vuelto el foco de atención en la actualidad, sobre todo en cuestiones relacionadas con la sobreproducción y acumulación de materiales poliméricos.

Por esta razón la industria e investigadores han dado un giro a estos obstáculos con el hallazgo de nuevos materiales de refuerzo de origen biológico en matrices de polímeros convencionales para obtener materiales compuestos conocidos también como compósitos. Dependiendo de las características de estos refuerzos se puede tener la ventaja de que, además de mejorar las propiedades de la matriz que lo recubre o soporta, la presencia de este material biológico podría facilitar procesos de degradación en el compósito una vez que se haya concluido su vida útil, contribuyendo así con la disminución de la huella de carbono.

Asimismo, el desarrollo teórico y experimental acerca de las estructuras, propiedades y fenómenos que presentan compuestos como los bioplásticos o plásticos sintéticos cuyas propiedades fueron modificadas con la presencia de nanomateriales biológicos (biocompósitos), ha dirigido un sinnúmero de estudios con el objetivo de competir contra los polímeros convencionales sin reforzar, por ejemplo, los plásticos “commodities”, los de uso específico, los de ingeniería e incluso algunos semiconductores.

Un material atractivo para la elaboración de compósitos es la nanocelulosa, sin embargo, aunque existe una diversidad de información bibliográfica y trabajos en donde efectúan polimerizaciones en presencia de nanocelulosa, son muy pocos los que estudian la evolución o comportamiento de la reacción.

Aun cuando gran parte del estudio de los materiales compuestos que se encuentra en la literatura concierne a las características y propiedades que éstos poseen, en el caso particular de la síntesis de polímeros sin reforzar, se pueden consultar investigaciones que abarcan no solo aspectos útiles para comprender la estructura del producto, sino también aspectos

relacionados con su obtención, por ejemplo, la cinética y el seguimiento en tiempo real de las reacciones de polimerización.

Cabe mencionar que desde hace más de medio siglo el modelamiento de los parámetros cinéticos (velocidades de reacción, concentraciones, temperaturas, factores empíricos y valoraciones estadísticas) han sido objeto de estudio en la química de polímeros. De ahí es que surge el interés que motivó a la realización de esta investigación, la cual abarca un análisis cinético realizado mediante el seguimiento gravimétrico de la conversión de monómero a polímero durante la polimerización in situ vía radicales, de Metilmetacrilato (MMA) en presencia de nanofibras de celulosa para la obtención de Polimetilmetacrilato (PMMA).

CAPÍTULO I.  
MARCO TEÓRICO

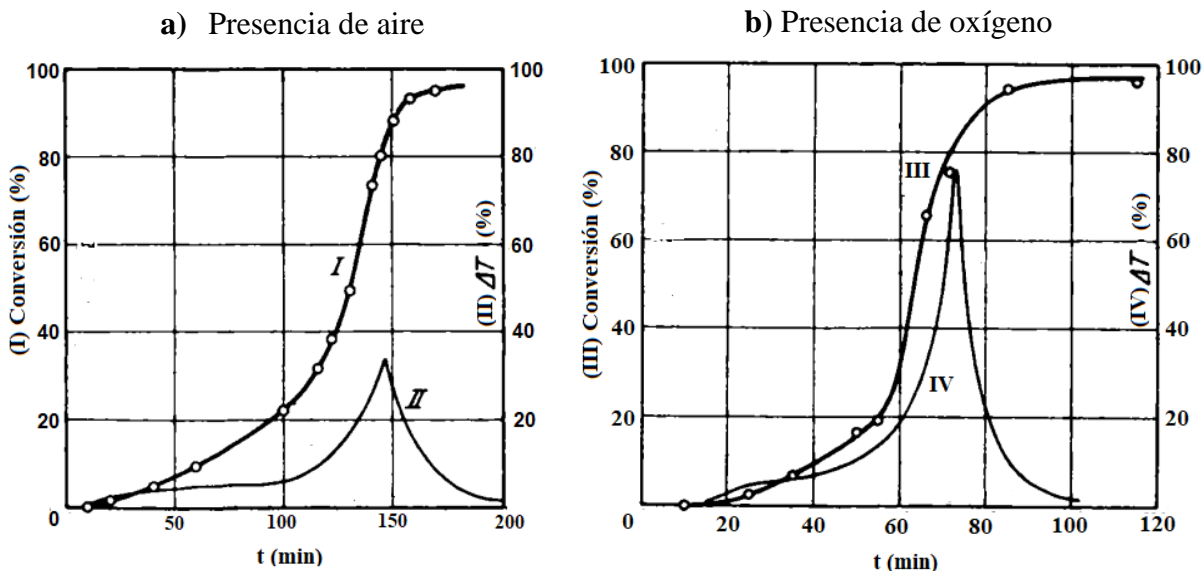
## 1.1 ANTECEDENTES

Durante más de medio siglo se ha estudiado el comportamiento de la cinética de reacción durante la polimerización vía radicales libres, particularmente mediante el modelamiento de los parámetros que causan la dependencia de la velocidad de ésta y las variaciones de los pesos moleculares promedio del polímero obtenido.

Alrededor de los años 40 hubo un intenso debate sobre cuales factores son los que ejercen mayor influencia sobre la velocidad de reacción en las polimerizaciones. Norrish y Brookman (1937) realizaron polimerizaciones en masa de estireno y MMA en estado puro en presencia de Peróxido de Benzoilo (BPO), donde estudiaron la dependencia de la velocidad de reacción en función de la temperatura y la concentración de iniciador. Ellos observaron experimentalmente que el medio de reacción de la polimerización de MMA se volvía muy viscoso en comparación con la reacción de estireno, lo que generaba un incremento de calor de reacción que no pudieron disipar siquiera por convección, dificultando la realización de sus experimentos en condiciones isotérmicas, en consecuencia, la reproducibilidad de sus experimentos fue baja. Al igual que un aumento en la velocidad de reacción, mediante la ejecución de técnicas viscosimétricas pudieron confirmar un aumento del peso molecular, por lo cual estos autores dedujeron que el comportamiento o evolución observado en sus experimentos se debía al aumento de la temperatura y del peso molecular.

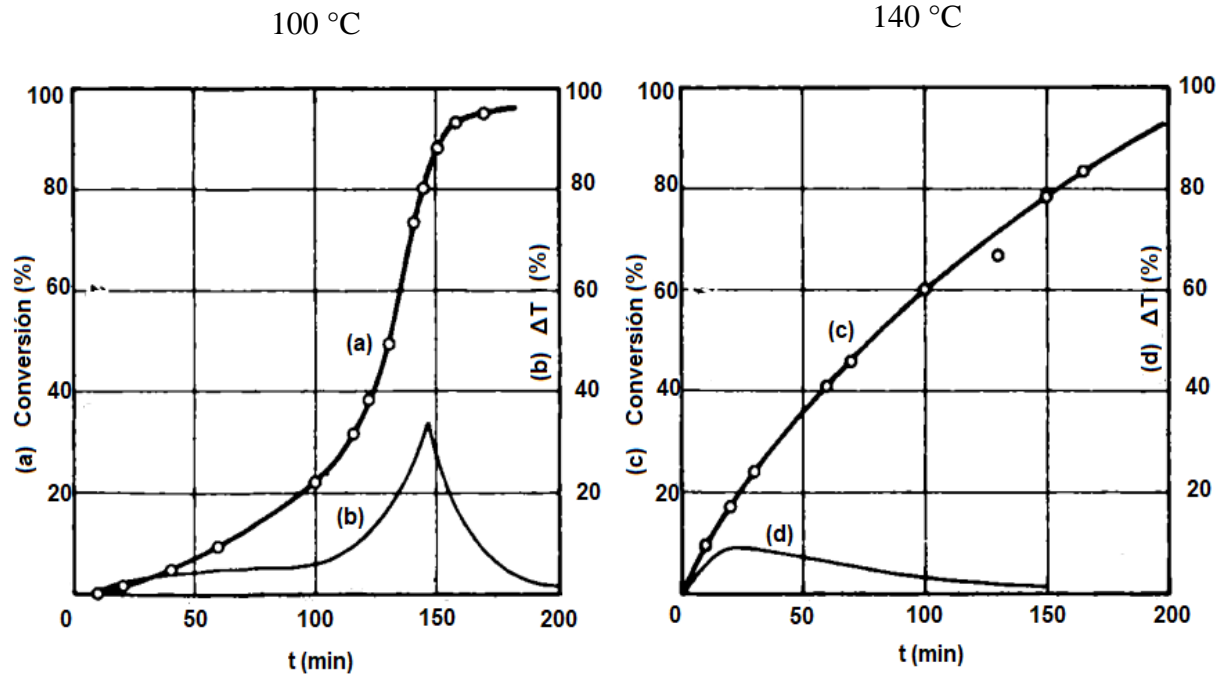
Al mismo tiempo, Schulz y Blaschke (1941) realizaron polimerizaciones de MMA en presencia de oxígeno (aire atmosférico o peróxidos) y sin éste. En las reacciones con oxígeno notaron que en algunas reacciones se producía una llama en el recipiente de reacción, con una combustión que alteraba la cinética de reacción y como consecuencia una alta dificultad para la reproducibilidad de sus experimentos. En contraste con los autores anteriores, ellos plantearon que el aumento de temperatura no provocaba el incremento en la velocidad de reacción ya que sus propias mediciones de viscosidad mostraron que la longitud de las cadenas formadas en la reacción eran aproximadamente constantes durante el desarrollo de la reacción y dedujeron que el fenómeno de aceleración violenta de la conversión al que ellos llamaron “explosión” es independiente del aumento de calor de la reacción proponiendo así que el aumento en la velocidad de reacción fue consecuencia de la cantidad de oxígeno

utilizado durante la polimerización y no consecuencia directa del aumento de temperatura (Figura 1.1), el cual consideraron inherente a las reacciones estudiadas, por lo que sugirieron que también debía estar presente en un proceso completamente isotérmico.



**Figura 1.1** Curvas de conversión contra tiempo (I y III) y sus respectivos aumentos de temperatura (II y IV). a) En presencia de aire b) En presencia de oxígeno puro (Schulz y Blaschke, 1941).

Schulz y Blaschke (1941) consideraban que era muy improbable que el grado de polimerización aumentara de forma proporcional a la conversión debido a que el progreso de la reacción consistiría en el crecimiento de esas cadenas únicamente. Sin embargo, también realizó polimerizaciones con un cambio drástico de temperatura (incremento de 40 °C) en el sistema, donde se observó que, a una temperatura de 140 °C, la reacción tuvo un periodo de inducción inicial el cual se manifiesta como un aumento de temperatura durante el curso explosivo ( $\Delta T$ ) con una conversión inicial mayor a la reacción de 100 °C (Figura 1.2a y 1.2b), no obstante, ese periodo de inducción no fue muy perceptible durante el desarrollo de la reacción, y ésta tomó un comportamiento completamente diferente (Figura 1.2 eje principal c y 1.2 eje secundario d). Por lo tanto, concluyeron que el comportamiento se debió tanto al oxígeno presente en la reacción como al aumento de viscosidad.

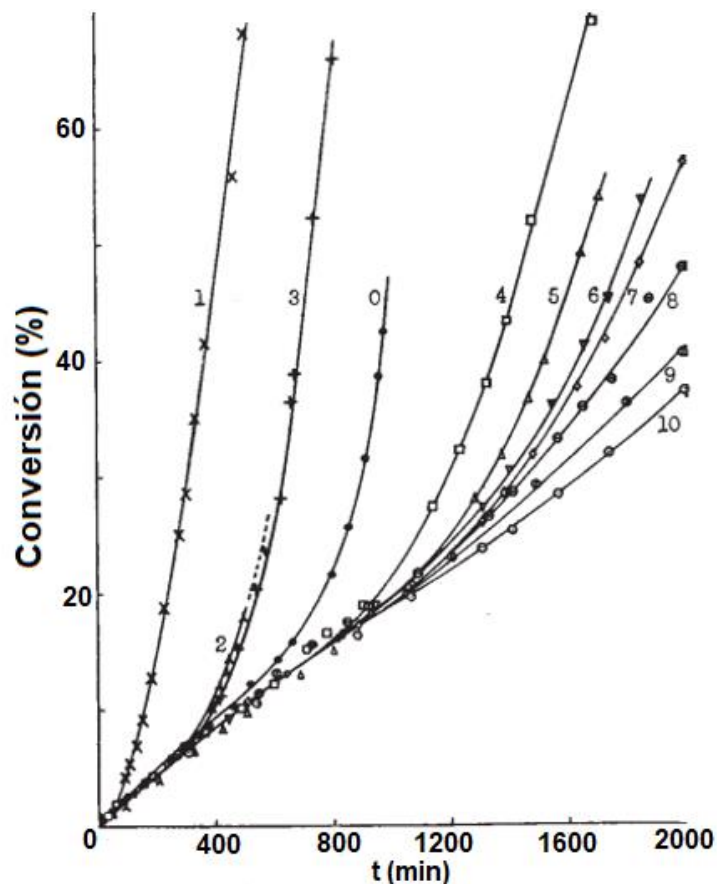


**Figura 1.2** Cambio en el comportamiento en la conversión (a y c) y diferencia durante el periodo de inducción en el aumento de temperatura  $\Delta T$  (b y d) con un cambio drástico de temperatura en la reacción (Schulz – Blaschke, 1941).

Por lo anterior, este fenómeno trajo muchas cuestiones sobre si el comportamiento de la autoaceleración era consecuencia del aumento de temperatura y viscosidad o al contrario.

Asímismo, Norrish y Smith (1942) polimerizaron MMA con distintos tipos de solventes, donde observaron que el tipo de solvente utilizado afecta la aparición de la aceleración en la conversión, variando el uso de solventes buenos o malos, variando la dispersión del monómero en el medio de reacción. Las reacciones comienzan con un comportamiento lineal con una conversión similar, pero a medida que éstas se desarrollan, las curvas de conversión tienen un cambio de pendiente dependiendo de la cantidad en que se disocia el monómero en éste (Figura 1.3).





**Figura 1.3** Polimerizaciones de MMA diluido en diversos solventes a 40 °C. Soluciones de monómero al 40% v/v y 0.0094 mol/L de BPO, comparación con polimerización del monómero sin diluir (0). La clasificación de solventes utilizada es: precipitantes como el estearato de butilo (1), heptano (2) y ciclohexano (3); solventes pobres como el acetato de amilo (4), n-cloruro de amilo (5), etanoato de etilo (6) y tetracloruro de carbono (7), y buenos solventes como el benceno (8), cloroformo (9) y diclorometano (10). Norrish y Smith (1942).

Trommsdorff y col. (1948) también observaron que la velocidad de reacción en la polimerización, no depende únicamente de la concentración de monómero o de las condiciones de reacción, sino que también intervienen efectos difusivos relacionados con la viscosidad. Para ellos, la causa de estos fenómenos era el polímero formado disuelto en el monómero, inhibiendo la difusión de las cadenas en crecimiento e impidiendo así la

terminación de la reacción por saturación mutua de dos cadenas poliméricas en crecimiento, mientras que la difusión del monómero no se vio perturbada. Como resultado concluyeron que la velocidad de reacción aumenta y al mismo tiempo el grado de polimerización. A este “curso explosivo” le denominaron autoaceleración y consideraron que este fenómeno ocurre aún en condiciones estrictamente isotérmicas.

Trommsdorff obtuvo resultados similares a Schulz y Norrish determinando mediante métodos dilatométricos que la polimerización en emulsión facilitaba la difusión de las cadenas en crecimiento gracias al solvente y el agente emulsificante que según ellos promueve una correcta disipación de calor, evitando así el sobrecalentamiento presente en las polimerizaciones en masa.

Debido a lo anterior, diversos modelos se han enfocado en estudiar y predecir la evolución de la conversión de monómero a polímero, a diferentes concentraciones de iniciador, temperaturas y factores. Muchos de estos parámetros son causa de controversia entre la gran cantidad de autores que han modelado este tipo de reacciones vinílicas, debido a que existe una extensa discusión sobre cuál de esos factores toma el control de la reacción, donde la gran mayoría de estos trabajos se enfocan en la etapa de terminación por ser considerada la etapa que comúnmente establece las características de la evolución de la conversión de la polimerización vía radicales.

El esfuerzo por predecir el comportamiento de la polimerización vía radicales libres ha introducido en muchos modelos una amplia cantidad de factores químicos y físicos que influyen en los coeficientes cinéticos. Uno de los primeros modelos más sólidos fue el de Cárdenas y O’Driscoll (1976) donde consideran dos tipos de cadenas crecientes, aquellas lo suficientemente largas para enredarse con moléculas vecinas, inhibiéndose así su difusión, aisladas de cualquier interacción, y aquellas más cortas cuya difusión no es afectada por su longitud con una probabilidad mayor de culminar en una reacción de terminación. Por lo que estos autores determinaron que el valor del coeficiente cinético de terminación ( $k_t$ ) depende de la densidad de anudamiento de las cadenas poliméricas y del grado de polimerización. Al utilizar los datos experimentales de Balke y Hamielec (1973), los autores obtuvieron buenas aproximaciones con su modelo, con ligeras desviaciones, considerando que esto fue debido a que, por simplicidad excluyeron los pasos de transferencia de cadena, misma exclusión que

se analiza en Cárdenas y O'Driscoll (1977). En los trabajos de estos autores, el grado de polimerización de los radicales y la densidad de anudamientos influyen en el valor de  $Kt$ , introduciendo un parámetro llamado “grado crítico de polimerización”  $N_c$ .

Marten y Hamielec (1979) intentaron un cálculo de la  $Kt$  mediante la ecuación 1.1:

$$k_t = \frac{1}{M_w^n} e^{\frac{-AMH}{VF}} \quad (1.1)$$

Donde  $M_w$  es el peso molecular promedio elevado a la potencia  $n$  considerada como un factor de ajuste y  $AMH$  como constante empírica de ajuste en la ecuación dividida entre el volumen libre ( $V_F$ ) de los radicales.

Aun cuando estos modelos se ajustan muy bien a los datos experimentales, autores como Tulig y Tirrel (1981) consideran que son muy específicos para las condiciones en que trabajaron y no son verificables el uno al otro, basándose en suposiciones físicas completamente diferentes y utilizando factores empíricos para el cálculo de la  $k_t$ , por lo que consideran que dichos modelos contienen muchas limitantes y que son difíciles de sostener mediante un análisis más general donde los cambios en las condiciones de las variables no desvíen significativamente los valores de la  $k_t$ . Tulig y Tirrel enfocaron su modelo en los cambios de las propiedades del polímero, así como en la dependencia de la concentración y peso molecular respecto a éstos, basándose en las teorías de difusión del modelo de De Gennes (1971) incluyendo factores donde la difusión ocurre por reptación (por su similitud con el movimiento de los reptiles) en el polímero, esto se explica para un polímero que, a pesar de estar formado de cadenas semi-largas, su difusión en solución es en resumen la de un líquido, moviéndose distancias considerables gracias al movimiento browniano (aleatorio) de partículas, donde las partículas que no interactúan con la cadena se comportan como una barrera que rodea a esta misma como si se tratase de un tubo, el cual permite al polímero “reptar” a lo largo de ese tubo, donde estos tubos también se destruyen y crean aleatoriamente a lo largo de la polimerización. En su modelo proponen y utilizan tres mecanismos diferentes para el cálculo de  $k_t$ , donde cada uno depende del régimen de concentración en que se encuentre la reacción:

- Régimen diluido (bajas concentraciones de polímero). Donde la reacción de terminación es controlada por la difusión segmental.
- Régimen semidiluido. Donde la reacción es controlada por la difusión traslacional.
- Régimen concentrado. Donde la reacción es controlada por la reptación.

Usando también el factor característico en su modelo llamado “constante crítica del inicio de la reptación” ( $k_c$ ) que indica el inicio de la autoaceleración.

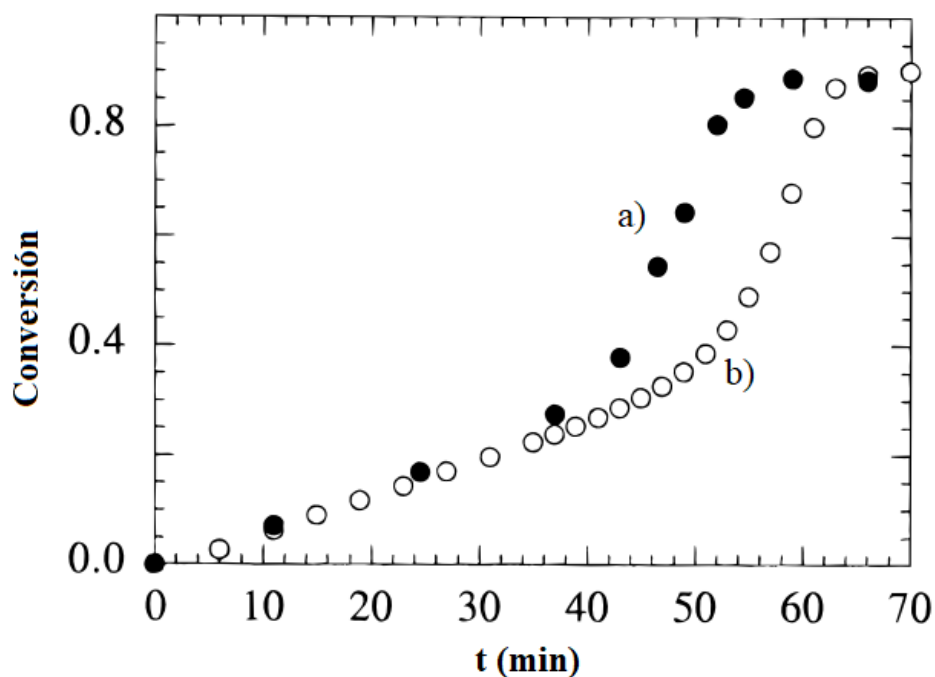
Otros modelos han intentado relacionar variables diferentes con el efecto de autoaceleración como el de Chiu y col. (1983), donde consideraron el efecto de transición vítrea, efecto que se hace más visible a conversiones altas, y tuvo muy buenas aproximaciones para experimentos realizados a 50 °C, sin embargo, el modelo tuvo desviaciones muy significativas a conversiones altas al utilizar temperaturas mayores. Mientras que Vrentas y col. (1984) propusieron un modelo con la teoría de difusión de volumen libre, con resultados parcialmente consistentes, y Achilias y Kiparissides (1992) sugirieron que, a conversiones altas, la eficiencia del iniciador depende en gran parte del tamaño de las moléculas del mismo.

Kalfas y col. (1993) realizaron polimerizaciones de MMA, trabajando con sistemas homogéneos y de dos fases (suspensión acuosa y dispersión líquido-líquido), comparando sus resultados con programas industriales de simulación y predicción por computadora para el análisis de resultados como “Free Radical Homogeneous (HFR)” y “Two Phase HFR (SUHFR)”, que forman parte de POLYRED (Christiansen y col. 1990), obteniendo datos que se ajustan adecuadamente a conversiones bajas, siendo éstos una buena base teórica y comparativa de la polimerización de MMA a distintas temperaturas.

Tefera y col. (1997) desarrollaron un modelo semiempírico, donde consideran que el valor de  $k_t$  está influenciado por tres mecanismos de difusión en etapas diferentes de la reacción. con muy buenas aproximaciones en las polimerizaciones a 50 °C con el uso de Azobisisobutironitrilo (AIBN), observando que el modelo se desviaba al utilizar menor concentración de iniciador, obteniendo muy malas aproximaciones con el uso de Peróxido de dilauroílo (LPO) para todas las concentraciones de iniciador utilizadas.

O’Neil y col. (1998) llevaron a cabo polimerizaciones de MMA mediante dos diferentes métodos: el método de la ampula (sin condiciones perfectamente isotérmicas y un aumento

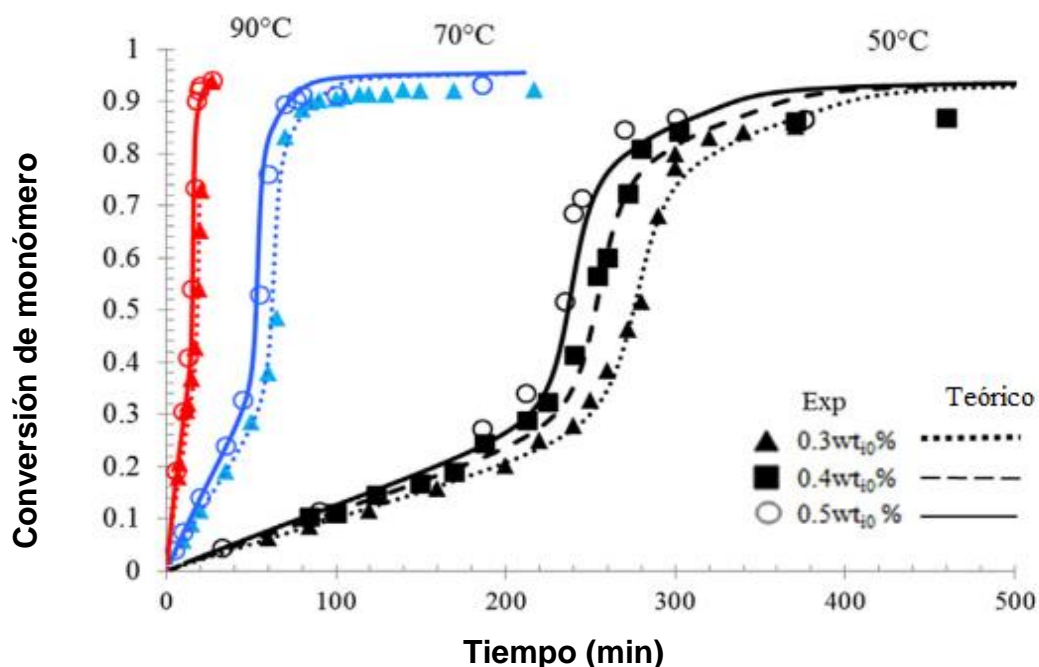
de temperatura durante el efecto gel) y calorimetría diferencial de barrido DSC (control absoluto de la temperatura). Esto reveló un desfase horizontal en la conversión, donde el método no isotérmico lleva a una reacción más rápida o una aparición más pronta de la autoaceleración (Figura 1.4). Esta comparación confirma que el aumento de temperatura es consecuencia del aumento en la viscosidad y no al contrario.



**Figura 1.4** Curvas de conversión contra tiempo a 70 °C y 0.5% de AIBN, con diferentes métodos de dispersión de calor. a) método de la ampolla. b) DSC. (O’Neil y col., 1998).

En 2016 Victoria-Valenzuela y col. publicaron un modelo para simular la evolución de conversión (Figura 1.5), la velocidad de polimerización y los pesos moleculares promedio durante la polimerización de MMA, reportados por Balke y Hamielec (1996) y Achilias y col. (2010). Este modelo utilizó como base consideraciones geométricas y la ecuación de difusión de Einstein, atribuyendo el comportamiento de la reacción a fenómenos relacionados principalmente con la difusión segmental, a diferencia de O’Neil y col. (1996) quienes concluyeron que la etapa dominante es la etapa de difusión traslacional. Adicionalmente, estipularon que la simplicidad de algunos modelos (discriminación de parámetros

relacionados con la etapa química y difusiva) como en la ecuación de Smoluchowski, donde la probabilidad de que un radical corto reaccione con uno largo se considera del 100% y puede conllevar a errores bajo ciertas condiciones, como lo que ocurre en el modelo de Cárdenas y O'Driscoll (1977).



**Figura 1.5** Evolución de la polimerización de MMA vía radicales utilizando AIBN a las condiciones de reacción indicadas, líneas (resultados teóricos de modelación Victoria-Valenzuela y col. 2016), símbolos y resultados experimentales Balke y Hamielec (1973)).

Debido a la naturaleza de todos estos modelos, algunos empíricos, otros completamente teóricos, y algunos más que introdujeron conceptos que aún siguen en desarrollo, ha habido una discusión sobre cuál tipo de modelo es el más indicado para estudiar las reacciones de polimerización vía radicales libres a determinadas condiciones, tipos de solventes, cantidad

de iniciador, métodos de modelado y simulación, y más factores que se consideran en la ingeniería de reacciones macromoleculares (Vivaldo-Lima y col 2021).

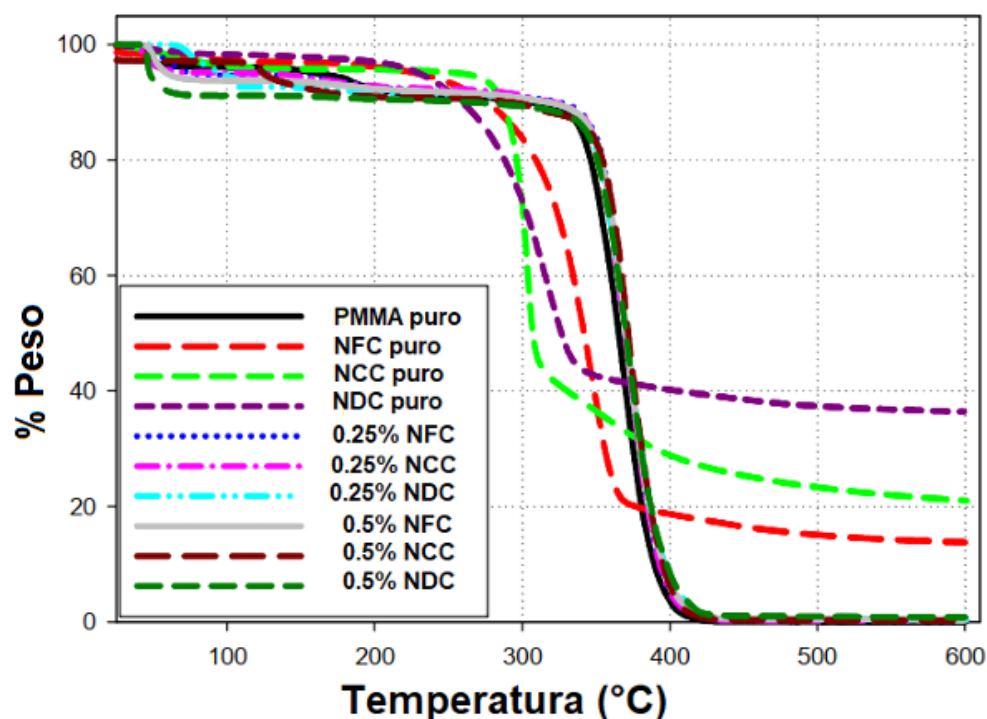
Además, con el desarrollo de nuevas técnicas de análisis como la detección del consumo de monómero por infrarrojo cercano de alta resolución temporal de polimerizaciones realizadas por láser pulsado (PLP) ha mejorado significativamente el cálculo de los coeficientes de terminación y modelado del comportamiento de éstos (Buback y Rusell 2023).

Asimismo, en las últimas décadas ha crecido el interés por el desarrollo de compósitos con refuerzos de origen biológico, con el fin de sustituir una parte de la masa de la matriz del polímero original con biocompuestos como la celulosa, lignina y derivados, logrando así la modificación de la biodegradabilidad de los polímeros sin afectar otras características como la rigidez, módulo de flexión o la foto – termodegradabilidad (Isobe y col. 2011).

El avance de los nanomateriales también ha permitido acelerar el estudio del reforzamiento al añadir partículas cada vez más en la escala micro y nanométrica, con resultados interesantes donde las estructuras de escala muy pequeña de materiales como metales o bionanocompositos que se pueden introducir y dispersar con mayor facilidad en las matrices poliméricas. Por ejemplo, Sain y col. (2012) reportaron una menor temperatura de descomposición para películas de nanocompósitos de polimetilmetacrilato (PMMA) reforzados con nanopartículas de celulosa (NPC's) con un tamaño promedio de 457 nm. En el análisis térmico DSC efectuado a las muestras, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) resultó para el nanocompósito PMMA / NPC a 8 °C menos que el del PMMA puro, mientras que las curvas obtenidas del análisis termogravimétrico mostraron una ligera variación en la descomposición del material a diferentes temperaturas, revelando que los nanocompositos de PMMA / NPC comienzan a degradarse a menor temperatura que el PMMA puro, por lo tanto los autores dedujeron que la presencia de nanopartículas de celulosa alteró la movilidad de las cadenas de PMMA, sugiriendo que las NPC's afectan la cinética y el mecanismo de polimerización.

Por su parte Kiziltas y col. (2015) describieron la preparación de nanocompósitos de PMMA reforzados con nanocristales de celulosa (NCC), nanofibras de celulosa (NFC) y celulosa bacteriana de nata de coca (NDC) en un medio de acetona. Los autores reportaron un ligero incremento en la temperatura de descomposición de todos los compósitos en comparación con

el PMMA puro, con muy poca diferencia entre ellos, aun cuando la temperatura de descomposición del NCC, NFC y NDC en estado puro varían significativamente (Figura 1.6).



**Figura 1.6** Análisis termogravimétrico comparativo entre PMMA puro, NFC puro, NCC puro, NDC puro y compósitos de PMMA/NFC, PMMA/NCC y PMMA/NDC a distintas concentraciones (Kiziltas y col. 2015).

Sin embargo, a pesar de tener características térmicas estables, las características mecánicas disminuyeron considerablemente para todos los compósitos como la resistencia a la tensión y el módulo de flexión, con excepción de los compósitos de PMMA/NFC, los cuales se mantuvieron en un rango de desviación cercano al PMMA puro. Estos resultados no dejan claro si la celulosa nanofibrilada podría comportarse como refuerzo o como relleno a concentraciones más altas y cómo podría afectar cinéticamente en la polimerización del material.



## 1.2 POLIMERIZACIÓN VÍA RADICALES

Como su nombre lo indica, la polimerización vía radicales es una vía de síntesis de polímeros en la que éstos se forman por el ataque de radicales o moléculas con electrones desapareados provenientes de agentes conocidos como iniciadores (Meyers 2001, Odian 2004), los cuales, por efecto de energía externa a ellos sufren de una ruptura homolítica en sus estructuras, provocando una fuerte interacción entre los radicales formados y la estructura inicial de todo polímero: el monómero. Lo anterior provoca la adición sucesiva de las unidades monoméricas a la nueva cadena formada cada vez una unidad más larga debido a la reactividad de los radicales producidos, generalmente efectuándose en enlaces dobles carbono – carbono de monómeros vinílicos, por lo que el proceso se repite tantas veces como “especies activas” haya, propagándose hasta que no exista más monómero o hasta que dichas especies activas se encuentren unas con otras para culminar en “polímero muerto o inactivo” como producto. El mecanismo de reacción consta de las siguientes etapas principales:

- Iniciación
- Propagación
- Reacciones de transferencia
- Terminación

### **Iniciación**

El proceso de iniciación en este tipo de polimerización regularmente consiste de dos reacciones secuenciales para generar radicales esenciales para comenzar la polimerización, la primera consiste en la descomposición del iniciador produciendo radicales libres y la segunda con el ataque de estos radicales a una molécula de monómero.

Los iniciadores sufren una ruptura homolítica de diferentes maneras, aunque todas ellas relacionadas con adición de energía:

- Descomposición térmica (Aumento de temperatura).
- Radiaciones ionizantes (Rayos UV, X,  $\gamma$ , partículas  $\alpha$  y  $\beta$ ) o fotólisis (fotones del espectro visible)
- Sonicación (intensidad de ultrasonido mayor a 16 KHz)

- Reacciones Redox
- Electrólisis

Aunque la manera más convencional para la obtención de los radicales es provocando la ruptura homolítica por aumento de temperatura (iniciación térmica), formando dos radicales con un electrón no apareado cada uno (ecuación 1.2) con un coeficiente de descomposición  $k_d$  para el iniciador, donde I representa el iniciador y  $R^*$  los radicales producidos por descomposición.



Ejemplos de iniciadores utilizados comúnmente son los peróxidos como el peróxido de benzoílo (BPO), peróxido de dicumilo (DPO), peróxido de dilauroílo (LPO), y otros como el 2,2'-Azobisisobutironitrilo (AIBN). Teniendo en cuenta que no todos los monómeros son susceptibles a todos los tipos de iniciadores (O'dian, 2004).

Una vez formado el radical primario  $R^*$ , el curso sigue con el ataque al monómero M (ecuación 1.3) el cual se anexa a su estructura formando un nuevo radical  $R_1^*$  y estando éste aún activo para seguir añadiendo más monómeros, continuando así con la prolongación de la cadena polimérica.



Con un coeficiente cinético de iniciación  $k_i$  de la cadena  $R_1^*$ , y una velocidad de iniciación  $R_i$  (ecuación 1.4) para iniciadores que liberan radicales por adición de energía sin cambio estructural central.

$$-R_i = k_i [R^*] [M] \quad \left( \frac{\text{mol de } R_1^*}{\text{L seg}} \right) \quad (1.4)$$

Y teniendo la velocidad de descomposición del iniciador (ecuación 1.5)

$$-R_d = k_d [I] \quad (1.5)$$

Teniendo 2 radicales que atacan instantáneamente al monómero M (Odian 2004) teniendo que  $R_i = 2 R_d$  se obtiene el valor de  $[R^*]$  (ecuación 1.6)

$$[R^*] = \frac{2k_d [I]}{k_i [M]} \quad (1.6)$$

Y sustituyendo los valores de  $[R^*]$  de la ecuación (1.6) en la ecuación (1.4) se obtiene como velocidad de reacción para la etapa de iniciación (ecuación 1.7):

$$R_i = 2 k_d [I] \quad (1.7)$$

### **Eficiencia del iniciador**

Debido a posibles reacciones secundarias y síntesis ineficiente de los radicales, la iniciación puede no ser 100% eficiente (considerando el 100% únicamente para cuestiones prácticas o didácticas), por lo que en las ecuaciones de velocidad y proporcionalidad es preciso añadir un factor de eficiencia ( $f$ ) para describir la concentración eficaz de radicales con un valor de 0 a 1 (para la mayor eficiencia), aunque en la mayoría de los casos tiende a ser un valor entre 0.3 y 0.8.

Las reacciones que tienden a reducir la eficiencia del iniciador son:

- a) **Recombinación primaria:** Los radicales recién formados se recombinan, antes de iniciar la propagación o la cadena. Esto ocurre cuando el solvente no dispersa estos radicales formados.

- b) Reacciones secundarias: Se produce una cantidad diferente de los necesarios (en mayor o menor proporción, dependiendo del caso específico) de radicales. Esto ocurre cuando se producen radicales altamente reactivos, como en el caso de los peróxidos, resultando en un crecimiento aleatorio de éstos y en un descontrol.

Debido a lo anterior, en la ecuación (1.8) se considera este valor de eficiencia (mayor a 0.5):

$$R_i = 2 f k_d [I] \quad (1.8)$$

con  $0.5 \leq f \leq 1$

### Propagación

La propagación se lleva a cabo cuando el radical  $R_1^*$  formado en la etapa anterior comienza una adición sucesiva de monómero M a su estructura, éste se propaga formando radicales con una unidad monomérica más grande que la anterior  $R_2^*$ ,  $R_3^*$ ,  $R_n^*$  (ecuación 1.9, 1.10 y 1.11), y es durante este paso donde se lleva la mayor parte del tiempo en la polimerización debido al aumento en la longitud de la cadena.



.....



Donde  $k_{p1}$ ,  $k_{p2}$  y  $k_{pn}$  son los coeficientes cinéticos de propagación para esta etapa, formando un monómero de longitud de cadena  $R_{(n+1)}$ . Con una velocidad de propagación  $R_p$  (ecuación 1.12):

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_{pn} [R_n^*] [M] \quad (1.12)$$

### Terminación

La última etapa de la reacción ocurre cuando la propagación se detiene debido a una interacción entre dos radicales encontrados, deteniendo el crecimiento y culminando en polímero muerto o inerte (sin radicales activos). Para la terminación de la propagación se conocen las siguientes maneras:

- a) Terminación por combinación: Ocurre cuando ambos radicales encontrados se unen, formando así una sola cadena de polímero muerto de tamaño igual a la suma de las unidades monoméricas de cada radical (ecuación 1.13).



- b) Terminación por desproporción: Ocurre cuando al encontrarse ambos radicales, un átomo de hidrógeno de un radical es transferido al centro activo del otro, dando como resultado dos moléculas de polímero muerto, una saturada y otra insaturada (ecuación 1.14).



Esta etapa es muy variable con un coeficiente de terminación  $k_t$  que depende de la reactividad de los radicales poliméricos, de la temperatura, del solvente y de la presencia de

impurezas, con una velocidad de terminación  $R_t$  (ecuación 1.15 y 1.16) considerando los dos mecanismos cinéticamente equivalentes.

$$R_t = -\frac{1}{2} \frac{d[R^*]}{dt} = k_t [R_m][R_n] = k_t [R_m]^2 = k_t [R_n]^2 \quad (1.15)$$

$$\text{O} \quad \frac{d[R^*]}{dt} = 2 k_t [R^*]^2 \quad (1.16)$$

### Reacción de transferencia

Una transferencia de cadena es una manera de reiniciar la polimerización o de interrumpir el crecimiento de la cadena, en la cual se extingue un radical en propagación al transferir un hidrógeno a otra especie presente en el sistema formando un nuevo radical. Esta especie puede ser tanto una molécula de monómero  $M$  como una especie  $X$  que actúe como agente de transferencia, teniendo como producto los radicales  $M^*$  o  $X^*$  (ecuación 1.17 y 1.18). Esta transferencia implica al igual que la terminación por desproporción, una abstracción de electrones (Odián 2004).



Un caso especial que puede ocurrir es cuando la transferencia se da a una cadena inactiva (ecuación 1.19), teniendo como consecuencia cadenas poliméricas ramificadas, donde el centro activo puede ubicarse en cualquier unidad estructural de  $R_m$ .



Estas transferencias producen un efecto de disminución en la longitud de las cadenas del polímero, si la velocidad de transferencia es mayor a la velocidad de propagación en etapas muy tempranas de la polimerización, se formarán polímeros con longitud de cadena muy pequeñas (oligómeros).

### **1.3 CONTROL QUÍMICO Y CONTROL DIFUSIVO**

A pesar de existir una vasta cantidad de información bibliográfica y estudios donde trabajan la polimerización vinílica, el intento por explicar los comportamientos anómalos en ésta siguen hasta el día de hoy ya que se sabe que la cinética de polimerización clásica no aplica una vez alcanzadas conversiones altas (O'dian 2004).

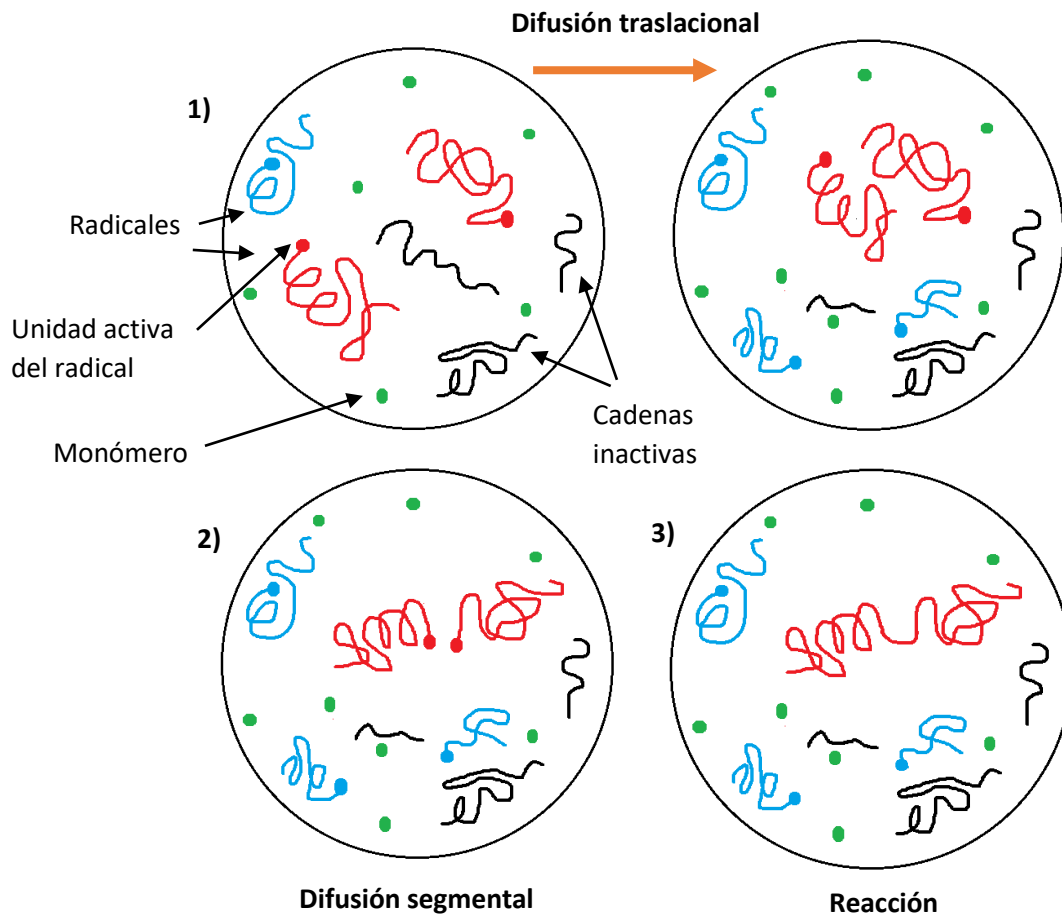
Estas fenomenologías que ocurren durante la reacción tienen una influencia sobre la velocidad de polimerización, afectando la cinética y por tanto conduciendo cálculos erróneos. Entonces se dice que la “etapa” química deja de tener influencia sobre la reacción y la etapa difusiva toma el control.

Cuestiones sobre la difusión se han discutido desde el mismo descubrimiento de las polimerizaciones vía radicales, tal como el uso de coeficientes de difusión (Smoluchowski 1906), sin embargo, trabajos actuales (Garg y col. 2014, Derboven y col. 2015) han demostrado que este fenómeno es de gran relevancia, combinando así la teoría clásica con los modelos actuales en pro de un análisis más detallado de las reacciones.

Desde el trabajo de Benson y North (1962) se han propuesto procesos difusivos entre dos radicales poliméricos, teniendo buenas aproximaciones. Estas pautas utilizan el “modelo del par encontrado” (Figura 1.7) en la cual ocurre una reacción bimolecular que puede ser expresada en tres etapas (Achilias 2007):

- 1) Difusión traslacional – Que se puede expresar como el desplazamiento de los radicales en la etapa de propagación hasta tener una suficiente aproximación entre ellos dentro de todo el medio de reacción.

- 2) Difusión segmental – Que se presenta como una reorganización en las cadenas, de tal manera de que los dos extremos activos de los radicales estén lo suficientemente cerca el uno al otro para que ocurra una interacción, es decir, el movimiento de los segmentos de una cadena con respecto a los segmentos de la otra.
- 3) Reacción – Que ocurre cuando se da la interacción entre los dos radicales, terminando la propagación.



**Figura 1.7** Modelo del par encontrado y sus etapas difusivas para el caso de la terminación en la polimerización vía radicales libres (Achilias, 2007).



Creando un gran debate sobre en qué momento el control de la etapa química termina y comienza el control de la etapa difusiva. Según Gilbert (1995) la rapidez en el desarrollo de una etapa le confiere el control a la otra etapa. En consecuencia, conforme se desarrolla una polimerización vinílica, el control difusivo va tomando cada vez más poder sobre el control químico.

Lo anterior requiere una gran base experimental debido a que, para describir completamente el fenómeno de difusión, se tiene que tener un análisis detallado de los radicales formados de distintos grados de polimerización, aspecto que sigue en estudio, por lo que trabajos como el de Griffiths y col. (1998) han desarrollado expresiones matemáticas con el objetivo de conjeturar valores de los oligómeros formados en etapas tempranas de la reacción, para así relacionar los coeficientes difusivos del monómero con el grado de polimerización de las cadenas.

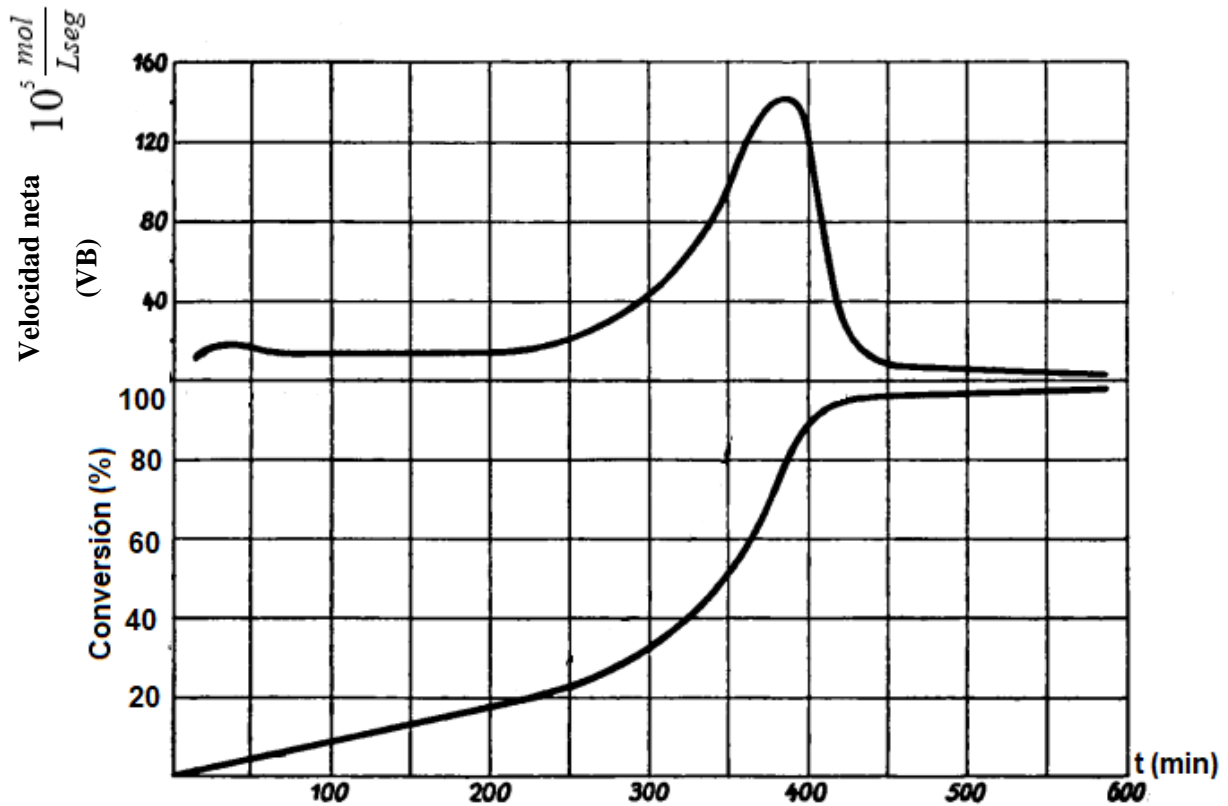
#### **1.4 AUTOACELERACIÓN**

En el modelo clásico del cálculo de las velocidades de reacción, se representan las reacciones basadas en un “estado estacionario” donde se espera que la velocidad de reacción disminuya debido a que las concentraciones de monómero e iniciador decrecen conforme pasa el tiempo (Odián 2004). No obstante, las polimerizaciones vía radicales libres se caracterizan por presentar una aceleración en su velocidad de polimerización conocido como “efecto gel”, “efecto Norrish – Trommsdorff”, o autoaceleración (Victoria-Valenzuela y col. 2016).

Este fenómeno puede llegar a producir reacciones descontroladas a nivel industrial y de laboratorio, consecuentemente ocasionando obstrucción en los equipos y materiales debido al aumento de la viscosidad durante la polimerización, lo que ocasiona un aumento de temperatura y explosiones repentinas, por tanto, la autoaceleración se considera un fenómeno relevante, que trae como consecuencia, comportamientos cinéticos difíciles de predecir.

Trommsdorff y col. (1948) expusieron en su trabajo el cambio en la conversión junto al perfil de la velocidad neta basándose en los aportes previos, observándose como el desarrollo de la reacción no es lineal y que la velocidad alcanza un máximo en algún momento en el tiempo para volver a su “estado natural” (Figura 1.8). Se observa que la velocidad de reacción

aumenta bruscamente a partir de una conversión del 30% y luego ésta vuelve a disminuir a porcentajes de conversión altos, sin alcanzar la polimerización completa.

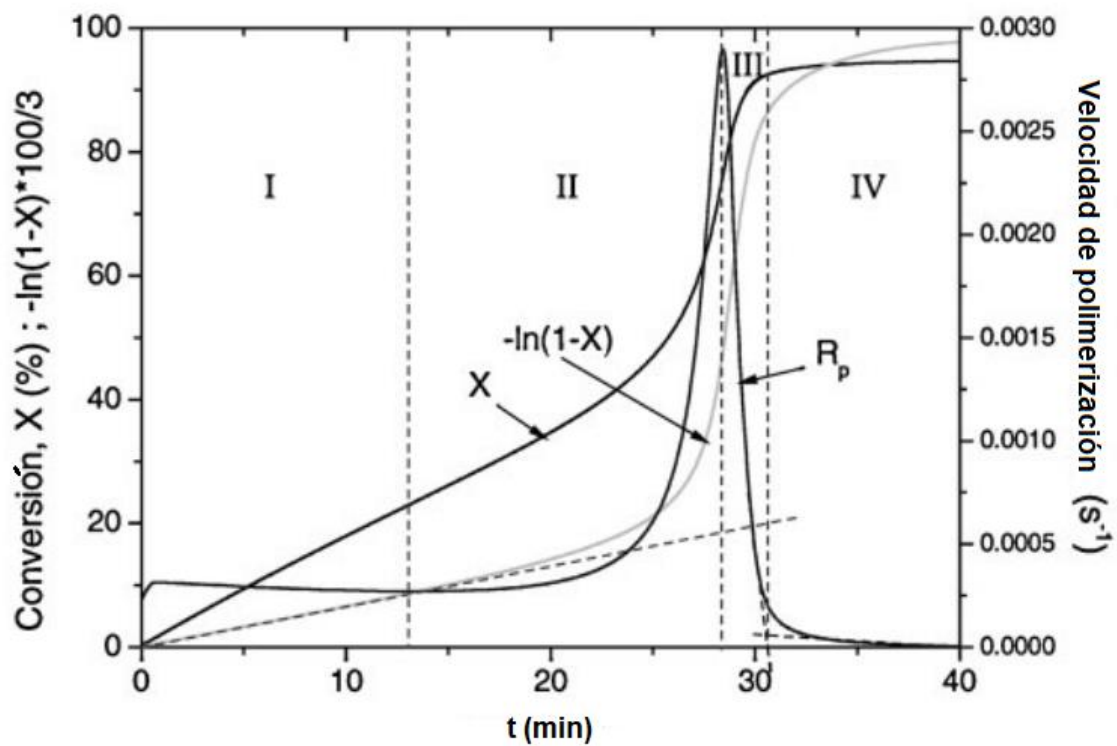


**Figura 1.8** Curva de conversión contra tiempo y su perfil de velocidad a condiciones de 60 °C de reacción y 0.1% de BPO (Trommsdorff y col., 1948).

A pesar de que el efecto gel es característico en las curvas de conversión contra tiempo por su forma, se ha descrito este proceso más detalladamente en muchos trabajos como el de Achilias (2007), el cual lo describen en cuatro etapas (Figura 1.9).

- Etapa I: Presente a conversiones bajas, donde el comportamiento de la conversión y velocidad de polimerización  $R_p$  sigue la cinética convencional de radicales libres y todos los coeficientes cinéticos permanecen constantes. Este régimen se puede notar fácilmente con un comportamiento de la curva  $\ln(1-x)$  la cual es lineal.

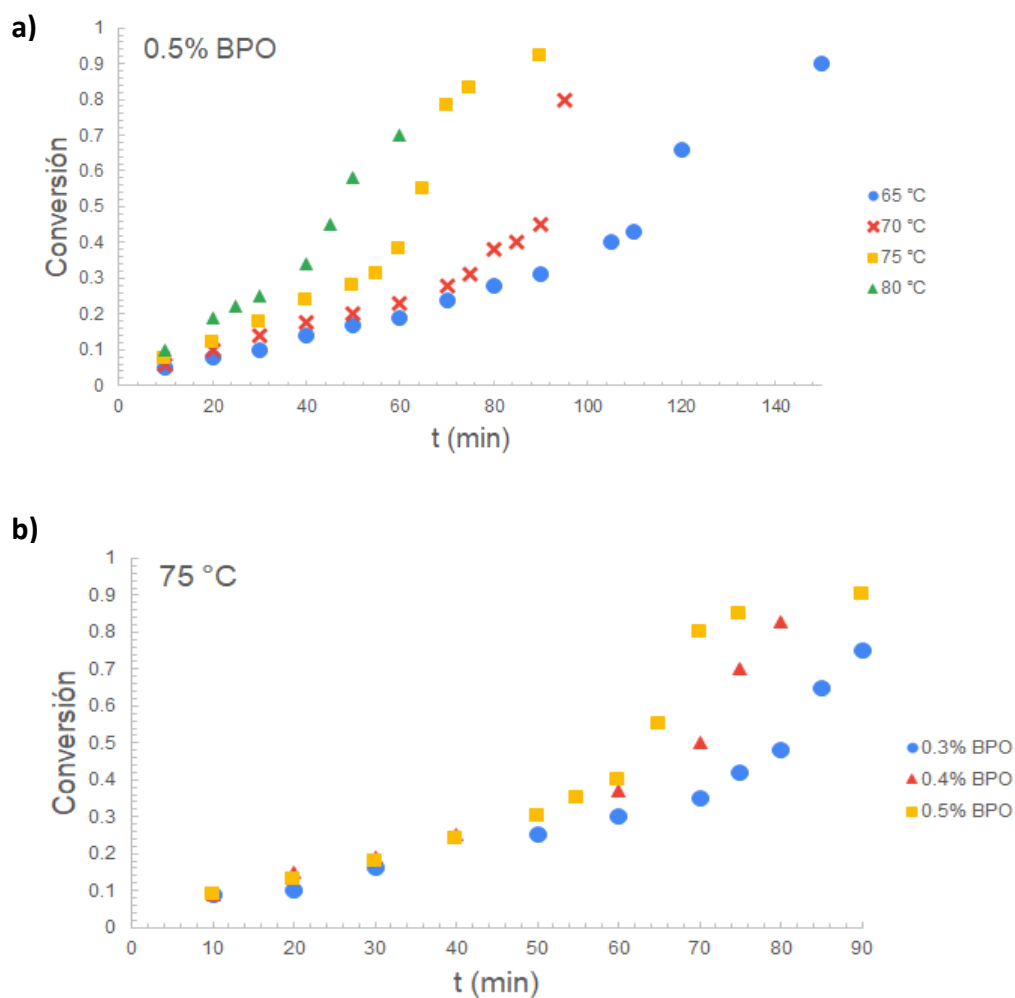
- Etapa II: Caracterizada por un aumento en la conversión donde inicia el efecto gel, donde la curva  $\ln(1-x)$  pierde su linealidad iniciando alrededor de entre el 10 y 40% de la conversión.
- Etapa III: Ocurre una vez que la velocidad  $R_p$  ha tenido su valor máximo, disminuyendo significativamente a partir de este punto.
- Etapa IV: Iniciando alrededor de conversiones de entre el 80 y 90%, donde la velocidad de reacción tiende asintóticamente a cero, deteniéndose la reacción antes del consumo total del monómero.

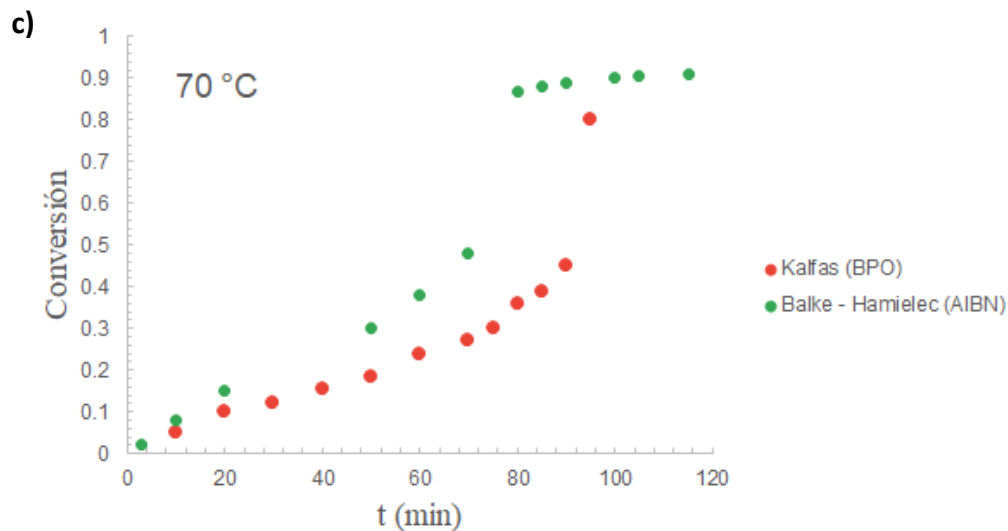


**Figura 1.9** Fases de una polimerización donde se hace presente el efecto gel (Achilias 2007).

## 1.5 VARIACIONES COMUNES EN LA VELOCIDAD DE POLIMERIZACIÓN

El efecto gel es un fenómeno que se presenta casi con seguridad en la polimerización del MMA siempre y cuando las condiciones de reacción sean las convencionales, esto es, para temperaturas generalmente no mayores a 100 °C, y en el caso de polimerizaciones por emulsión o suspensión, ésta no se debe llevar a cabo en un solvente con una excelente solubilidad para el monómero (Trommsdorff y col. 1948). Cualquier variación dentro de estas limitantes, la reacción presentará un cambio en la conversión respecto al tiempo, pero con el mismo comportamiento, esto significa que, la reacción solo se acelera. Esto se puede representar gráficamente, comparando la misma reacción a diferentes temperaturas (Figura 1.10a), diferentes concentraciones de iniciador (Figura 1.10b) o diferentes iniciadores (Figura 1.10c).





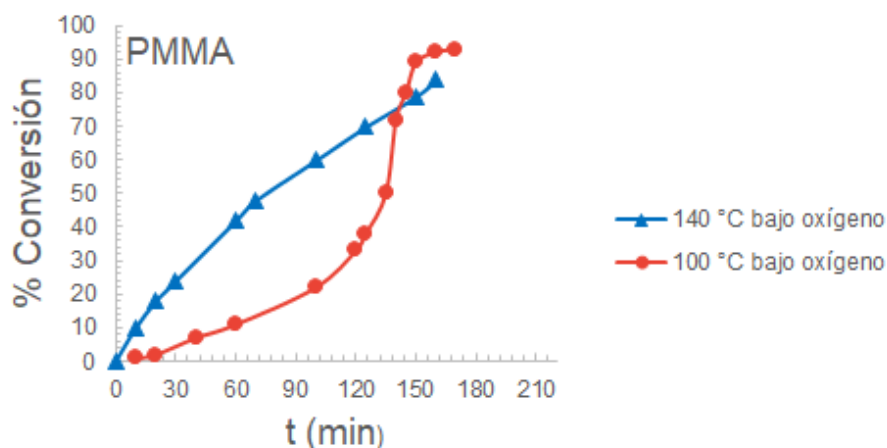
**Figura 1.10** Aumento de la velocidad en la conversión de acuerdo al cambio de algunas variables.

- a) Temperatura (Datos experimentales reportados por Kalfas y col. 1993)
- b) Concentración de iniciador (Datos experimentales reportados por Kalfas y col. 1993)
- c) Tipo de iniciador (Datos experimentales tomados de Balke y Hamielec 1973, Kalfas y col. 1993).

## 1.6 VARIACIONES ANÓMALAS EN EL EFECTO GEL

Aun cuando se podría pensar que, a mayor temperatura y cantidad de iniciador, las curvas de conversión de la polimerización de MMA tendrán su forma característica de “S” o de “talón-hombro”, se ha encontrado que a temperaturas mucho mayores este comportamiento toma una forma nueva como en la figura 1.11. Este comportamiento también se observa realizando polimerizaciones de MMA en solución con solventes considerados buenos para el MMA, por ejemplo, el Benceno (Norrish y Smith 1941), donde el comportamiento de la polimerización no presenta las etapas de cambio abrupto en la conversión del polímero, teniendo otro tipo de comportamiento donde la concentración el monómero en el solvente solo influye en una mayor o menor velocidad de polimerización. Según Trommsdorff y col. (1948), la

polimerización realizada en solventes malos para el polímero, impide la difusión ya que las cadenas poliméricas en crecimiento ya floculan, y esto facilita la aparición del efecto gel.



**Figura 1.11** Cambio de comportamiento al llegar a una temperatura “límite” donde la autoaceleración no se hace presente (Datos tomados de Schulz y Blaschke, 1941).

Es evidente que a una mayor temperatura la conversión se llevará a cabo más rápido, sin embargo, se sabe que el fenómeno de autoaceleración es independiente de la temperatura (Schulz y Blaschke 1941). Incluso cuando existen diversos criterios y enfoques para representar el efecto gel y su relación parcial con otros factores, el debate sigue abierto por lo que se considera que no ha sido resuelta su explicación completamente. La teoría más aceptada es el concepto de “enredamiento” o anudamiento de las cadenas una vez alcanzada cierta longitud, lo que explicaría el inicio de la autoaceleración, no obstante, trabajos como el de O’Neil y col. (1996) han mostrado que el efecto gel puede comenzar incluso en polímeros con un grado de polimerización bajo, donde sus cadenas no son lo suficiente para provocar anudamientos.

Aún con todo este dilema la mayoría de autores coinciden en que el efecto difusivo juega un papel importante y que la difusión traslacional es la etapa dominante durante el transcurso del fenómeno (O’Neil y col. 1996). Lo anterior incentiva a realizar más investigación en el tema, profundizando más sobre este fenómeno.

## 1.7 MOVIMIENTO BROWNIANO

Las polimerizaciones son reacciones en las que intervienen moléculas que con el tiempo se vuelven más grandes, por lo que es muy complicado resolver su comportamiento de una manera determinista, para ello se ha combinado las teorías desarrolladas anteriormente con enfoques estadísticos ya que de esta manera se evalúa mejor la correlación entre el efecto gel y los cambios en los demás parámetros desde una perspectiva “real” en donde las moléculas se mueven por medio de colisiones aleatorias y que complementan las teorías clásicas de fenómenos de transporte y reología acerca de la distribución normal de la materia.

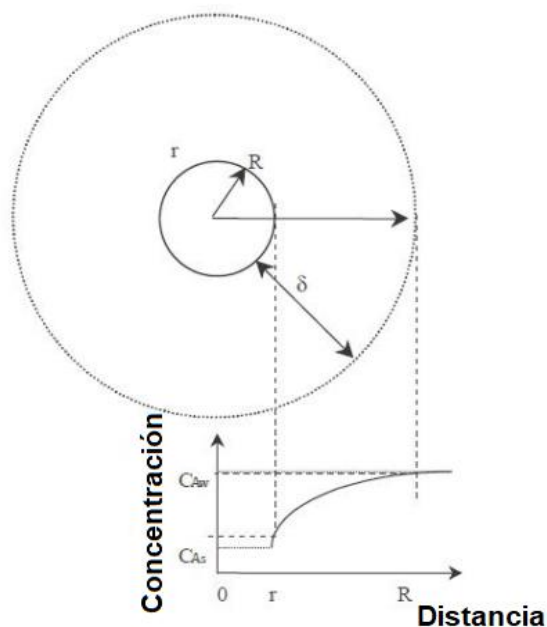
Esto convierte a la difusión de radicales en la reacción de polimerización en un proceso estocástico (Meimaroglou y Kiparissides 2010), la cual sigue abierta a análisis de variables y sus respectivas distribuciones de probabilidad de que éstas cambien o tengan una alteración en su “estado basal” durante el efecto gel, mejorando la percepción de conceptos como “eficiencia” y “cambios de comportamiento” en las reacciones.

El movimiento aleatorio de las partículas es también una cuestión que es compatible con los modelos de enredamiento de cadenas y reptación, donde estos enredamientos pueden formarse por el movimiento browniano entre uno o más radicales en propagación, algunos creándose y otros destruyéndose o terminando la reacción durante la difusión de las partículas (Bueche, 1962). Lo anterior produce nuevos conceptos como la fricción molecular a rangos más amplios de movimiento y no solo en un rango de valores de “flujo” limitado como en la ley de Stokes, o factores de deslizamiento, lo que hace que se amplíe la visión acerca de la pérdida de energía en las reacciones, nuevos mecanismos de unión de enlaces y el tipo de interacción entre partículas grandes y partículas pequeñas.

Al ser la autoaceleración un fenómeno que está ligado directamente al aumento de viscosidad en el polímero, se sugiere que en un futuro se podría estar combinando teoría de reactores con reología dentro de éstos, con procesos más complicados pero precisos, y que al mismo tiempo amplifique o reforme teorías sobre el efecto de la temperatura en la viscosidad como la ley de Andrade, la relación de Williams-Landel-Ferry (1955), o teorías moleculares de la viscosidad de los líquidos basados en la mecánica estadística y en el movimiento browniano como en la Ley de Eyring (1941).

## 1.8 PRINCIPIO DE SMOLUCHOWSKY

Uno de los temas más controversiales es el empleo de pautas probabilísticas, en las cuales se evalúan los factores y ecuaciones que conjeturan que un mecanismo de reacción o difusión se va a llevar a cabo con totalidad y efectividad, un ejemplo de esto es la ecuación de Smoluchowsky. Este principio, el cual se basa en la teoría de la difusión de Fick, ha sido utilizado ampliamente en muchos modelos para describir el coeficiente de terminación difusivo, sin embargo, a pesar de llevar a resultados “parcialmente” favorables, las nociones teóricas en las que se basa no se consideran correctas. Smoluchowsky sugiere el comportamiento de las partículas como si fueran un sumidero (Figura 1.12), creando así un gradiente de concentración que rodea las partículas que están interactuando, esto quiere decir que los radicales pequeños se dirigen y orientan hacia el extremo activo de un radical largo de manera forzosa, además de suponer que no existen repulsiones dentro de este mecanismo, orientándose siempre a la partícula activa. Esto entra en conflicto con cuestiones como el movimiento browniano donde se trata las colisiones como un producto aleatorio de las especies radicales. En consecuencia, utilizar esta consideración de Smoluchowsky puede llevar a resultados imprecisos en el cálculo de la terminación entre radicales, considerada como una simplificación del fenómeno difusivo que existe realmente.



**Figura 1.12** Representación de una partícula, la cual está rodeada por un límite fijo y circular con espesor  $\delta$  y con una concentración de A como  $C_{AW}$ . Al actuar como sumidero da lugar a un gradiente de concentración en la superficie de la partícula ( $C_{A0}$ ). Gilbert (1995).



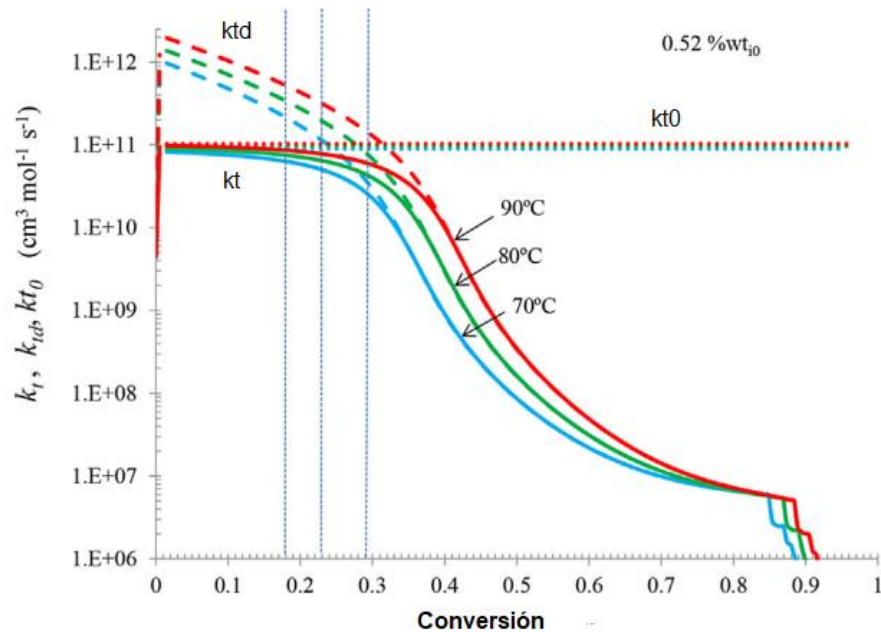
## 1.9 CONTROL DIFUSIVO EN EL MODELAMIENTO

El análisis de la autoaceleración se ha analizado desde diversas perspectivas, por ejemplo, el estudio de su relación con la temperatura y condiciones de reacción (Schulz 1941, Norrish 1942), el grado de polimerización (Matheson, 1951), la eficiencia y naturaleza del iniciador, así como aspectos geométricos en el estudio de la formación y difusión de los radicales poliméricos (Victoria Valenzuela 2016). Haciendo una combinación de aspectos físicos y químicos para su modelamiento matemático, con el fin de obtener aproximaciones en la estimación cuantitativa o cualitativa de las principales etapas de reacción, compaginando la teoría tradicional con datos empíricos y teorías que consideren la difusión de las especies participantes durante la reacción.

Como es acostumbrado, el coeficiente global de terminación de una polimerización se calcula como la suma de los recíprocos de los coeficientes de terminación química  $k_{t0}$  y terminación difusiva  $k_{td}$  (Buback y Rusell 2023) como se muestra en la ecuación 1.20.

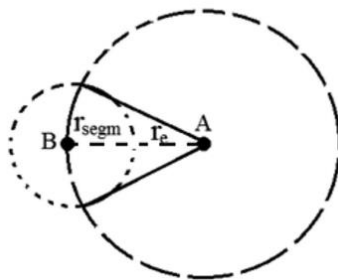
$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t0}} + \frac{1}{k_{td}} \quad (1.20)$$

Y aunque varios modelos se basan principalmente en el aumento de la longitud de las cadenas largas debido a un enredamiento de éstas, teniendo interacciones entre las distintas cadenas formadas, en este trabajo se utiliza un modelo basado en la terminación mediante la interacción de radicales largos con radicales cortos, los radicales largos considerados con una difusión muy limitada y los radicales cortos con una difusión alta. El modelo utilizado en este trabajo es el de Victoria – Valenzuela y col. (2016), que se basa en un modelo probabilístico según la teoría de difusión de Einstein (1956), donde además se plantea que con el desarrollo de la polimerización, la etapa difusiva va adquiriendo el control sobre la etapa química, atribuyéndole en un momento determinado principalmente el valor de la terminación global, representado en la figura 1.13, donde se puede observar al principio que la magnitud de  $k_{td}$  es mayor que  $k_{t0}$  pero en el momento en que la conversión se incrementa, los valores de la etapa difusiva tienden a ser menores a que los valores de  $k_{t0}$ , que es donde se considera que la reacción comienza a ser controlada por la etapa difusiva.



**Figura 1.13** Evolución teórica de  $k_{t0}$ ,  $k_{td}$  y  $k_t$  durante la polimerización de MMA a las condiciones mostradas.

Este modelo también utiliza estimaciones de la probabilidad de que la trayectoria entre un radical corto y uno largo resulte en una colisión ( $\gamma_{kt}$ ), basándose en consideraciones geométricas de los radios de movilidad segmental entre radicales cortos y largos, donde la distancia desde el centro del radical corto es igual al radio de una esfera ( $r_e$ ) donde la terminación solo ocurre entre las dos especies si éste sigue la trayectoria de longitud igual a la altura de un cono que tiene un radio de circunferencia igual al radio de movilidad segmental ( $r_{\text{segm}}$ ), como se muestra en la figura 1.14.  $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$

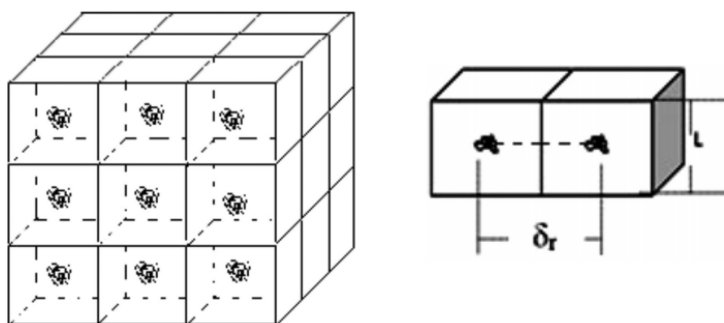


**Figura 1.14** Distancias segmentales entre un radical corto (A) y el extremo activo de un radical largo (B) (Victoria – Valenzuela y col. 2016).

Con esto se calcula la probabilidad de que un radical corto colisione con el extremo activo de un radical largo ( $\gamma_{kt}'$ ) dividiendo el volumen del cono ( $V_{cono}$ ) por el volumen de la esfera ( $V_{esfera}$ ) como en la ecuación 1.21.

$$\gamma_{kt}' = \frac{V_{cono}}{V_{esfera}} = \frac{1}{4} \frac{(r_{segm})^2}{(r_e)^2} \quad (1.21)$$

Y a este valor se le considera una probabilidad de colisión entre un radical corto y alguno de los 26 radicales conlindantes, esto es, para radicales considerados con un volumen (Figura 1.15) con una distancia característica de  $\delta_r$ , calculando así la probabilidad  $\gamma_{kt}$  (ecuación 1.22).



**Figura 1.15** Representación de los 26 posibles radicales aledaños con los que puede tener una interacción un radical corto, y distancia característica entre los centros según el modelo de Victoria – Valenzuela y col. (2016).

$$\gamma_{kt} = 26 \gamma_{kt}' \quad (1.22)$$

Otro factor a considerar es el coeficiente de difusión de los radicales cortos ( $D_s$ ), el cual no es continuo en el desarrollo de la reacción, para una distancia recorrida de un radical corto en cada etapa de propagación ( $\Delta l$ ) usando la ecuación de difusión de Einstein según dicta la ecuación 1.23.

$$\Delta l = (6D_s t_p)^{0.5} \quad (1.23)$$

Y utilizando un factor  $t_p$  como el tiempo característico para la propagación de una unidad repetitiva de monómero según la ecuación 1.24.

$$t_p = \frac{1}{k_p [M]} \quad (1.24)$$

Teniendo para cada paso  $i$  ( $i = 0,1,2,3\dots$ ), la distancia acumulada ( $l$ ), el tiempo acumulado ( $t_{id}$ ), el grado de polimerización ( $j$ ) y el valor correspondiente de  $D_s$ , se evalúa de acuerdo a las ecuaciones iterativas 1.25, 1.26 y 1.27 (Victoria – Valenzuela y col. 2016).

$$l_i = l_{i-1} + \Delta l \quad \text{Con } l_0 = 0, \text{ y } l_i = \delta_r \quad (1.25)$$

$$t_{id} = i t_p \quad (1.26)$$

$$j = j_0 + 1 \quad (\text{si } j > j_{\max} \text{ entonces se reajusta } j = 1) \quad (1.27)$$

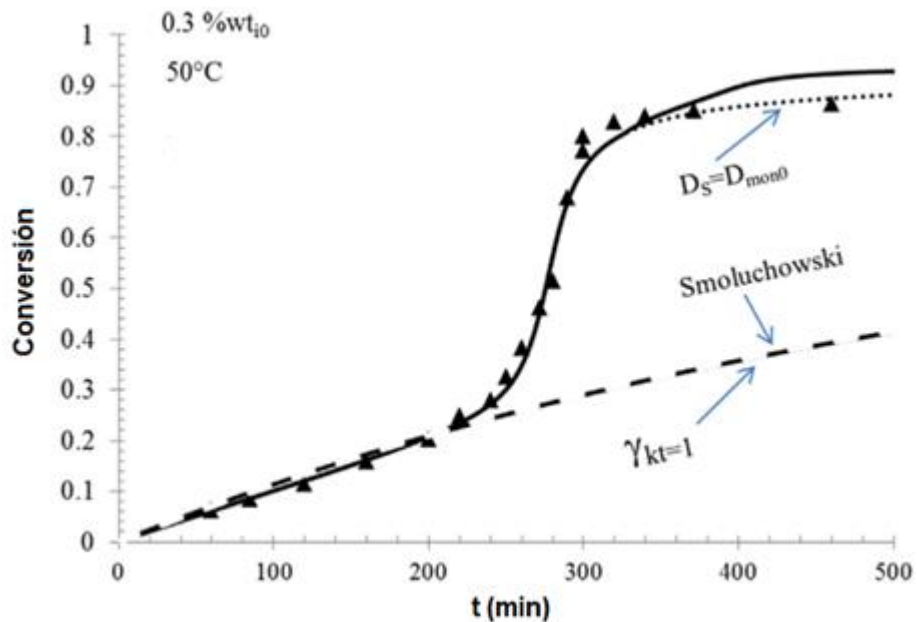
Donde  $j_{\max}$  corresponde al grado de polimerización característico obtenido por la cadena de transferencia del monómero, obteniendo valores para  $D_s$  (ecuación 1.28).

$$D_s = \left( \frac{D_{mon}}{j^U} + D_{rd} \right) \quad (1.28)$$

Siendo  $U$  un parámetro empírico para los coeficientes de difusión experimentales de oligómeros de una a diez unidades (Griffiths y col. 1998),  $D_{mon}$  el coeficiente difusivo del monómero y  $D_{rd}$  es el llamado efecto reacción-difusión del coeficiente de difusión del radical corto  $D_s$ .

Este tipo de implicaciones trae como consecuencia que considera las interacciones que los radicales llevan a cabo. En la figura 1.16 Victoria-Valenzuela y col. (2016) mostraron las diferencias de comportamiento entre las curvas de conversión, cuando se considera que  $\gamma_{kt} =$

1 y cuando se utilizan las ecuaciones 1.21 y 1.22, así como la diferencia al calcular  $D_s$  de acuerdo a las ecuaciones anteriores o igualarlo a  $D_{mon}$ .



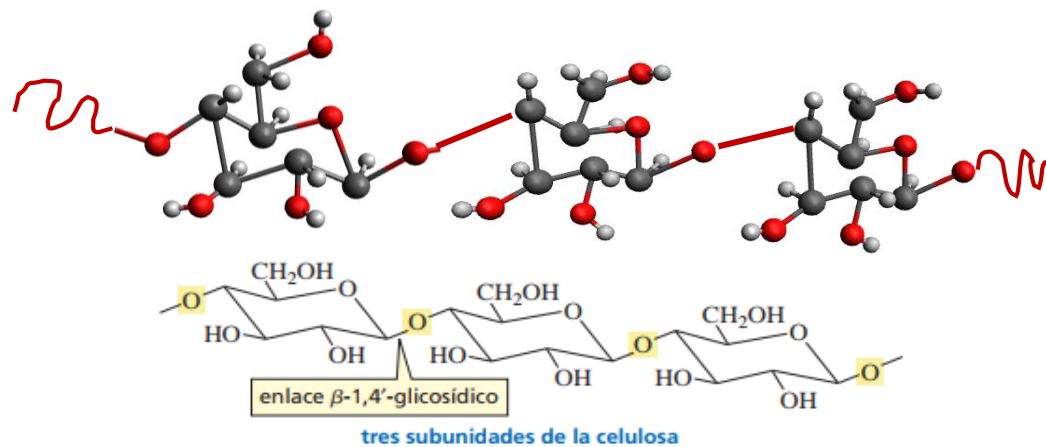
**Figura 1.16** Diferentes escenarios donde se supone una probabilidad total de colisión entre radicales y cuando se consideran las movibilidades segmentales entre éstos (Victoria – Valenzuela y col. (2016))

## 1.10 REFORZAMIENTO DE POLÍMEROS

Una de las técnicas comunes en el área de materiales, es el reforzamiento de éstos con la incorporación de componentes externos, mismos que si son bien aplicados, deben ofrecer una ventaja al añadirse al material que se utilice como matriz. Algunas de estas ventajas son mejores características físicas como la resistencia al impacto, torsión, o mejoras al módulo de flexión, así como ventajas económicas y ambientales, con tratamientos de producción, desecho o reciclaje más baratos, así como la sustitución de una parte del material en cuestión por biomateriales, los cuales tienen mecanismos de degradación más afables con el entorno que algunos polímeros no reciclables y que su único método de destrucción es la combustión o rellenos sanitarios.

La presencia de estos componentes en los materiales le ha otorgado a los compósitos desarrollados características interesantes (Sain y col. 2012, Kiziltas y col. 2016, Maclesh y col. 2021), mismos que se pueden comportar como reforzante o relleno, donde solo se necesita tener un porcentaje del mismo en la matriz, sin necesidad de sustituir gran parte del material. Esto es muy ventajoso para los materiales de uso común como los polímeros, en especial los de un solo uso, además, muchos de los reforzantes utilizados provienen de recursos que se consideran vastos como los derivados vegetales que en gran parte su composición es de celulosa y lignina.

La celulosa es un polímero abundante en la materia orgánica vegetal, que se puede encontrar fácilmente en la naturaleza y purificar con extracciones de lignina y hemicelulosas, las cuales siempre vienen acompañadas, y contiene excelentes características térmicas y mecánicas debido a su consistente estructura. Este material un homopolímero constituido por la unión de unidades monoméricas de  $\beta$ -glucosa a través de enlaces  $\beta$ -1,4-glicosídico (Nevell y Zeronian 1985) de fórmula  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Estas moléculas tienen una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas muy resistentes. La configuración más estable es en forma de silla con los grupos hidroxilos en posición ecuatorial (Figura 1.17).



**Figura 1.17** Unidades monoméricas en la celulosa (Yurkanis, 2007). Modelo 3D remodelado en Avogadro.

Entre las principales propiedades fisicoquímicas de interés de la celulosa se encuentran el índice o grado de polimerización, la cristalinidad y su porosidad, tiene una alta resistencia a la tracción y biodegradabilidad lo que confiere una gran diversidad de aplicaciones. Dichas propiedades varían según el método de extracción y naturaleza del material de origen y sus características generalmente se encuentran en función del tamaño de fibra. Contiene excelentes características térmicas y mecánicas debido a su consistente estructura, sin embargo, al ser de una morfología muy compleja del orden de miles de unidades de monómeros, también presenta propiedades peculiares, como ser muy difícil de solubilizar en solventes o agentes ácidos muy fuertes, así como ser insoluble en agua, lo que hace que sea un reto su dispersión homogénea en muchos medios de reacción y materiales (Isogai y col. 2007). Para facilitar lo anterior se puede modificar por medio de procesos físicos o químicos que involucren un recortamiento de la longitud de las fibras, pasando por una serie de procesos desde el nivel físico hasta el nivel químico (para fibras menores a 2 mil nm de longitud), cada una de ellas diferente en tamaño, aspecto, morfología y propiedades.

Una de las diferencias entre las macrofibras y las microfibras ocurre al someterse a otros procesos, reacciones o interacciones, donde la longitud de fibra en las micro o nanofibras no entorpece el transcurso de éstos, situación que puede pasar con las macrofibras al haber enredamientos, poca área de interacción y baja movilidad debido a su estructura relativamente grande (Odián 2004). La clasificación de acuerdo a la longitud de fibra es:

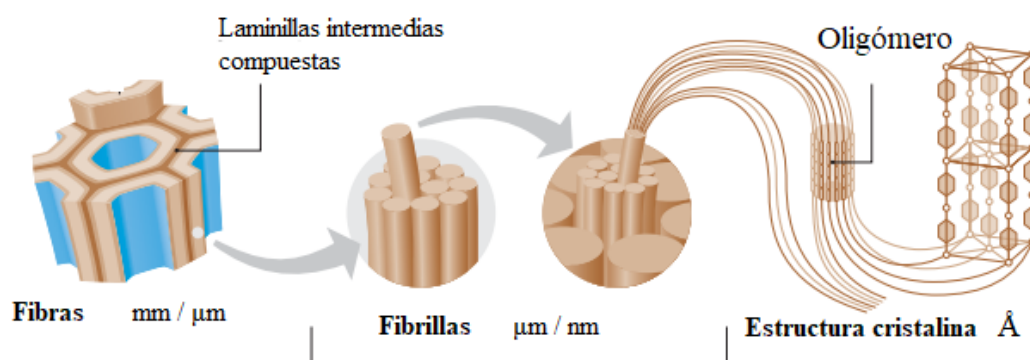
- **Macrofibras:** Las más grandes de esta clasificación y casi siempre se distinguen a simple vista. Estas fibras son el resultado del blanqueamiento o separación de otros componentes como la lignina de la celulosa proveniente de madera, plantas o biomasa. No tiene una longitud o amplitud de fibra específica, esto debido a la gran diversidad de fuentes de donde puede provenir y de los cambios que puede experimentar en la naturaleza), donde la mayor parte de su composición son fibras que rondan alrededor de los centímetros hasta el orden milimétrico.
  
- **Celulosa microcristalina (CMC):** Fibras purificadas y parcialmente depolimerizadas compuesta de entre 200 y 500 unidades monoméricas, generalmente entre el orden milimétrico hasta el micrométrico. Este tipo de estructuras provienen de macrofibras

o celulosas ligeramente procesadas como la  $\alpha$ -celulosa, las cuales se han sometido a procesos de extrusión, recorte mecánico, procesos enzimáticos o químicos como la hidrólisis ácida.

- Celulosa microfibrillada (CMF, NFC): Se obtienen cuando las fibras de celulosa tratadas mecánicamente se someten a grandes esfuerzos mecánicos de corte o procesos químicos donde intervienen iones que facilitan la ruptura de cadenas. Estas fibras contienen secuencias alternadas de zonas con estructura cristalina y zonas amorfas de fibras más grandes. La longitud de las microfibras es de algunos micrones e incluso en el orden nanométrico (Saito y col., 2007, Jang y col., 2021).
- Nanopartículas de celulosa (NPC): Cuentan con al menos una dimensión en el orden de los nanómetros, se dividen en nanofibras de celulosa y nanocristales de celulosa, donde las cadenas lineales de celulosa se asocian en subunidades de aproximadamente 3x4nm. En la actualidad se conocen diferentes estructuras cristalinas adoptadas por las nanopartículas de celulosa en función de los tratamientos que ha experimentado a lo largo de su aislamiento y purificación, así como en su proceso de derivación. Para caracterizar cuantitativamente la proporción de zonas cristalinas en una celulosa se utiliza el “índice de cristalinidad”. Se sabe que la cristalinidad induce propiedades mecánicas tal como una mejor agrupación de las cadenas poliméricas debido a su mejor compactación respecto a las cadenas amorfas de las fibras más grandes, provocando algunas características como mejor rigidez , flexibilidad y resistencias físicas y químicas (Coreño-Alonso 2010), y características interfaciales, como una mayor área superficial debido a su mejor ordenamiento de fibra en conjunto con posibles interacciones intermoleculares que se pueden aprovechar para añadir otros elementos no orgánicos a su estructura, como metales y grupos funcionales, otorgándole propiedades interesantes, o utilizar los huecos micrométricos superficiales para la captación o remoción de otros componentes, propiedades que en la celulosa vegetal o macrofibrilada no es posible o es raro observar.



Las fuentes para obtener todas estas estructuras son muy diversas y no necesariamente provienen de materia vegetal, sino también de producto de procesos metabólicos de microorganismos como la celulosa bacteriana (Nakagaito 2005). No existe un rango específico de unidades monoméricas o de longitud de fibra para afirmar que un tipo de celulosa es microfibrilada o nanopartículas, por lo que tiende a representarse como una imagen general donde las fibras cada vez son más pequeñas y delgadas, hasta llegar al orden cristalino (Figura 1.18).



**Figura 1.18** Clasificación de estructuras en función de la longitud o tamaño de fibra (Zimmerman y col. 2004).

Cada estructura de celulosa no solamente difiere en la longitud y amplitud de fibra, también algunas características aumentan o decrecen. Algunas de ellas son el área superficial, el índice de cristalinidad y la temperatura de transición vítrea.

## 1.11 TRATAMIENTOS FÍSICOS Y QUÍMICOS DE LA CELULOSA

Para obtener micro y nanoestructuras de celulosa es necesario otorgarle un pretratamiento de recortamiento físico de las fibras o cadenas poliméricas. Para lograr esto, existen diversos métodos, de mayor a menor longitud de fibra obtenida como:

- Corte mecánico.
- Hidrólisis ácida.
- Tratamientos biológicos enzimáticos, donde intervienen generalmente bacterias y hongos (Sain y Phanthapulakkal, 2006).

- Introducción de grupos cargados como iones metálicos o grupos funcionales (carboximetilación o TEMPO-oxidación).

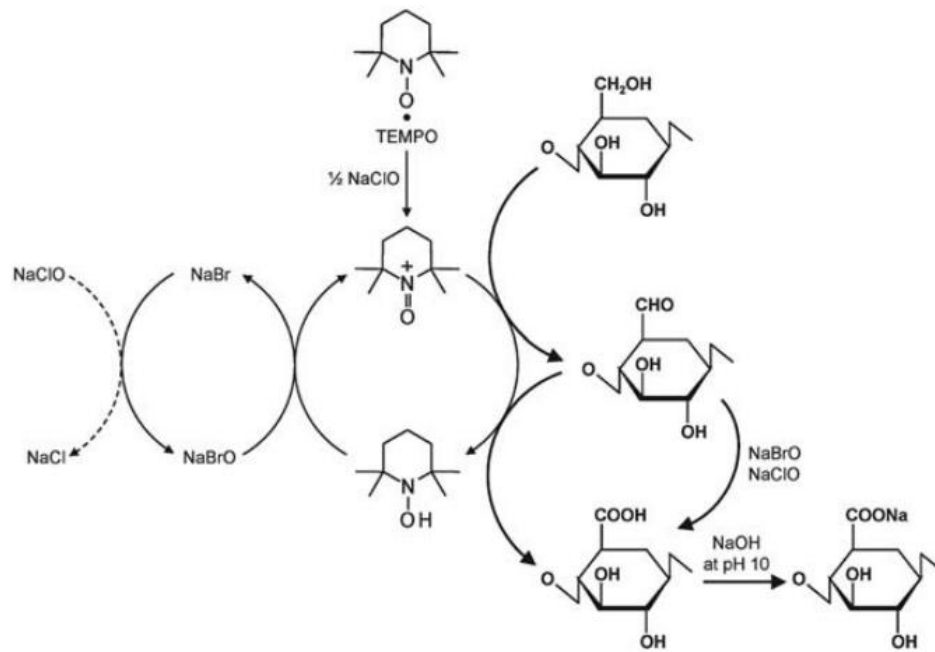
Además, las celulosas macro y microfibriladas no son solubles en agua por lo que deben someterse a procesos de desenredo e “hinchamiento” del material fibroso con solventes, para que las fibras de celulosa se separen una de la otra y su uso sea más eficiente con una mayor homogeneidad. Esto ofrece una ventaja para procesos posteriores como reducir gasto energético o sobreponerse a los problemas de enredamiento de las fibras, al estar más separadas, donde las interacciones superficiales en cualquier reacción son más fáciles de llevar a cabo.

El uso de nanofibras y nanopartículas de celulosa como agentes de refuerzo en polímeros ha ganado cada vez más atención debido a sus excelentes propiedades, como su gran área superficial, transparencia, dureza, rigidez, bajo peso y biodegradabilidad (Turbak y col. 1983), en consecuencia, en la actualidad se sigue investigando las proporciones y condiciones idóneas a las que se le puede añadir a los materiales y cuáles son los límites en donde pasa de ser relleno a refuerzo dentro de las estructuras poliméricas.

## 1.12 TEMPO – OXIDACIÓN

El tratamiento con TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo) transforma regioselectivamente los grupos hidroximetil (Figura 3.13) en grupos ácido  $\beta$ -1,4-Poliglucurónico (sal de sodio de Ácido celurónico, Isogai - Saito, 2011), donde una cantidad considerable de carboxilatos R-COOH vía grupos aldehído R- COH se introducen en la estructura de celulosa. La reacción ocurre en medio acuoso con un pH entre 10 y 11, en un sistema TEMPO / NaBr / NaClO, donde este margen de pH es el más óptimo para minimizar el tiempo de oxidación de las fibras. En la reacción (Figura 1.19), 1 mol del carbono 6 primario con grupo OH, es convertido en 1 mol de C<sub>6</sub> con grupo COOH vía grupo aldehído COH consumiendo 2 mol de NaClO, sin embargo, estos grupos aldehído no tienen influencia

sobre la preparación de las nanofibras (Isogai y col. 2007). Este procedimiento es uno de los más recientes para producir nanofibras de celulosa y para formar o añadirle nanoestructuras.

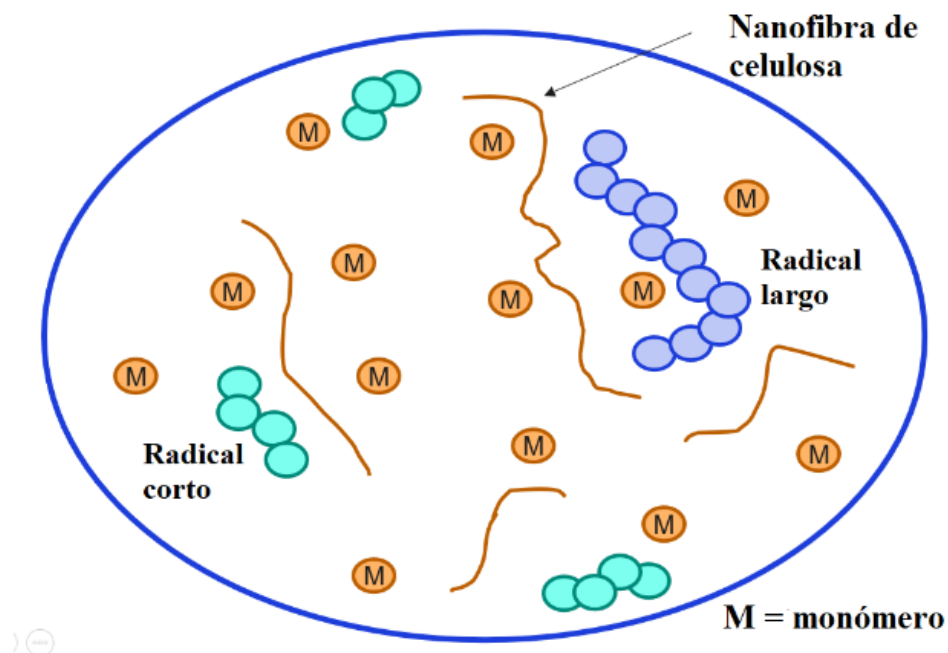


**Figura 1.19** TEMPO – Esquema de la oxidación de las cadenas de celulosa (Isogai y col. 2007).

Al final de la reacción, el hidrógeno del grupo carboxilo es reemplazado por iones sodio con el NaOH utilizado para regular el pH (Ifuku y col. 2009, Macclesh y col., 2021). Esta sección parcialmente cargada permite interacciones intermoleculares como integrar partículas metálicas en su estructura, o anexarse a una matriz polimérica diferente, gracias a su extremo cargado con el ión Na. Al ser este proceso con reacciones en paralelo, y el uso de posibles diversas fuentes de macro y microcelulosas, no es posible especificar el tamaño y diámetro de fibra que se produce, por lo que sigue siendo un tópico abierto a consecuentes descubrimientos de nuevas propiedades o alteraciones del material de acuerdo a la naturaleza de la materia prima utilizada.

### 1.13 NFC EN LA POLIMERIZACIÓN VÍA RADICALES

De acuerdo a las conclusiones de Sain y col. (2012) y Kiziltas y col. (2016) mencionadas en los antecedentes de este trabajo, acerca de que el efecto de las nanofibras en la polimerización del MMA y reforzamiento del PMMA no es únicamente morfológico y estructural, sino que también afecta la cinética de la formación del producto, sin formar enlaces químicos o interacciones con el mismo. Se infiere que, de acuerdo al modelo difusivo a utilizar en este trabajo, el cual utiliza como base teórica el modelo del par encontrado para una terminación entre radicales cortos y largos, se representa en la figura 1.20 el efecto que se estaría manifestando en el medio de reacción, donde las NFC, al no interactuar con el monómero ni formar parte de la reacción, se comportan como barrera entre los radicales existentes, esto tendría como consecuencia que los radicales largos, al tener enredos en su cadena, y una baja difusión en el medio, sigan añadiendo moléculas de monómero, al estar éstos últimos en mayor proporción que los radicales cortos, sin presentarse el mecanismo de terminación de la reacción y aumentando la viscosidad del medio, fomentando a una mayor facilidad de manifestación del efecto gel.



**Figura 1.20** Efecto de las nanofibras de celulosa en el medio de polimerización vía radicales libres.

CAPÍTULO II.  
METODOLOGÍA

## 2.1 ESQUEMA GENERAL

Este trabajo se dividió en 4 secciones:

- La preparación de las NFC por medio de reacción de TEMPO-oxidación utilizando el método reportado por Saito (2007).
- La polimerización del MMA en presencia de NFC, a 70 y 80 °C, con concentraciones de NFC de 0%, 5% y 10%, con su posterior lavado, secado y análisis gravimétrico.
- Las caracterizaciones del material obtenido mediante las técnicas de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y microscopía polarizada.
- El análisis cinético de los datos obtenidos mediante la aplicación de un modelo matemático, que permitió proponer explicaciones teóricas a las causas de la evolución de las curvas de conversión contra tiempo que se obtuvieron experimentalmente y la comparación contra resultados disponibles en la literatura.

## 2.2 MATERIAL Y REACTIVOS UTILIZADOS

El material y equipo utilizado para la TEMPO-oxidación fue un vaso de precipitado de 500 ml, agitador de 6 cm de longitud, parrilla eléctrica, potenciómetro, balanza analítica, centrífuga, horno, frascos de muestra de 20 ml. Así como polvo de  $\alpha$ -Celulosa (50  $\mu$ m) y 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxyl (TEMPO) obtenidos de Sigma-Aldrich, Bromuro de sodio (NaBr, 99%), Hipoclorito de sodio (NaClO, 6 - 9 %) como catalizador e Hidróxido de sodio (NaOH, 99%) obtenidos de Fermont.

La polimerización se efectuó dentro de un matraz Schlenk de 250 ml, con un agitador de 4 cm de longitud, colocado sobre una parrilla eléctrica dentro de un baño de etilenglicol para controlar la temperatura, un termómetro, jeringa de vidrio de 5 ml con su respectiva aguja de 3 mm de diámetro, tapón de goma para el matraz, el cual puede ser perforado para poder tomar las muestras, mientras que los reactivos utilizados fueron metilmetacrilato (MMA 99% /  $\leq$  30 ppm de Monometil Eter de Hidroquinona, MEHQ) obtenido de Sigma-Aldrich,

peróxido de benzoílo como iniciador, alcohol polivinílico 87-90% hidrolizado (30 000 – 70 000 mol g/mol PVOH obtenido de sigma Aldrich y Nitrógeno puro (N<sub>2</sub>).

### **2.3 PREPARACIÓN DE NFC POR TEMPO-OXIDACIÓN**

Para llevar a cabo la TEMPO-oxidación se consideraron las siguientes cantidades de reactivo por cada gramo de  $\alpha$ -celulosa: 16 mg de TEMPO, 0.1 g de NaBr, 15 ml de NaClO y 100 ml de agua desionizada como medio de reacción.

Posteriormente se mezclaron la  $\alpha$ -celulosa, el NaBr y el TEMPO, en un mismo recipiente con el agua, en agitación constante con la finalidad de homogeneizar cada componente en la solución, agitando hasta alcanzar la disolución completa.

Se consideró iniciada la reacción una vez que se agregó el catalizador (NaClO), lo que tuvo como consecuencia un ligero aumento de pH al inicio (pH 11 a 12), que después disminuyó gradualmente conforme la reacción se desarrolló, por lo que fue necesario regularlo entre valores de 10 y 11 añadiendo NaOH 0.5 M. La reacción se consideró por terminada una vez que el valor del pH permaneció constante (tomando alrededor de unas 4 horas).

Una vez terminada la reacción, la solución fue lavada con agua/etanol 1:1 mediante centrifugación a 3000 rpm repetidas veces, desechando el sobrenadante (formado por NaBr, TEMPO remanente y NaClO) reemplazando el mismo volumen con la solución agua/etanol, para después realizar un lavado final con agua destilada hasta tener un pH neutro, en caso de no obtener ese pH la solución de NFC se repitieron más lavados con agua desionizada y se mantuvo en agitación durante 24 horas. Posteriormente la solución de NFC se introdujo en bolsas semipermeables y se sellaron, las cuales se cubrieron con agua destilada y se mantuvieron en reposo por 48 horas, funcionando como un sistema de ósmosis que sirvió para retirar los posibles iones remanentes que hubieran quedado después de la reacción y los lavados.

Una vez lista la solución de NFC se procedió a determinar su concentración de nanofibras por volumen de agua, para esto se tomaron muestras de 2 ml obtenidas con jeringa y

depositadas en frascos de muestra, y sometiéndolas a secado se obtuvo la masa seca una vez retirada toda el agua. Dicha concentración se calculó con el cociente de la ecuación 2.1:

$$\text{Concentración NFC } (C) = \frac{\text{masa NFC seca } (m)}{\text{volumen de muestra } (V)} \quad (2.1)$$

#### 2.4 POLIMERIZACIÓN DE MMA EN PRESENCIA DE NFC

El monómero fue purificado en una columna de óxido de aluminio de 20 cm de longitud y 2.5 cm de diámetro. Este procedimiento se repitió dos veces con la finalidad de retirar la totalidad del MEHQ del MMA.

Una vez purificado el MMA se realizaron polimerizaciones in situ en suspensión, evaluando 3 concentraciones distintas de NFC (0, 5 y 10% m/m respecto al MMA) y 2 temperaturas diferentes (70 y 80°C). Para monitorear y poder controlar la temperatura de la reacción, el matraz Schlenk fue colocado dentro de un baño de etilenglicol.

Se utilizó una relación MMA/Agua (m/m) de 0.2. Por cada 10g de MMA (10.684 ml,  $\rho = 0.936$ ), se utilizaron las siguientes cantidades de NFC: 0.5 g de NFC y 1 g de NFC, para estudiar el efecto de la presencia de 5 y 10% respectivamente.

De acuerdo a la concentración de la suspensión de NFC obtenida en la TEMPO-oxidación, se calculó el volumen equivalente a la masa de NFC necesaria en cada reacción de acuerdo con la ecuación 2.2:

$$\text{Volumen necesario} = \frac{\text{masa necesaria}}{\text{concentración de NFC}} \quad (2.2)$$



Una vez determinado el volumen de NFC a utilizar en cada reacción, se centrifugó y se desechó el sobrenadante. Posteriormente se dispersó en 50 ml de agua desionizada, para así cumplir con la relación de la ecuación 2.3:

$$0.2 = \frac{10g \text{ MMA}}{50ml \text{ agua}} \quad (2.3)$$

En los cálculos, la densidad del agua fue considerada igual a 1 g/ml.

Posteriormente se añadió PVOH a la suspensión de NFC con una concentración de 6% m/v respecto al MMA (Sain y Ray, 2011), de manera que al ser el volumen de MMA utilizado de 10.684 ml, la masa utilizada de PVOH fue de 0.641 g. La suspensión se agitó y calentó hasta llegar a la temperatura de polimerización.

Una vez estabilizada la temperatura de reacción, el matraz se purgó con el nitrógeno puro, mientras que por separado se mezcló el MMA con el BPO, y al estar totalmente homogénea esta mezcla se vertió en el medio de reacción, y se selló la boca del matraz con un tapón de goma.

Una vez iniciada la reacción se tomaron muestras cada 5 minutos, o en puntos de interés (donde el comportamiento de la autoaceleración era evidente), para ello se utilizaron dos métodos de muestreo, uno a conversiones bajas y otro a conversiones medias y altas.

A conversiones bajas (0 a 30%) cada muestra se tomó con jeringa de vidrio con aguja de 3 mm, utilizando una segunda aguja como escape de presión al mismo tiempo en que se abrió la entrada de nitrógeno y mantuvo la atmósfera inerte en cada toma, para evitar presión de gas sobre el émbolo de la jeringa y entradas imprevistas de aire al momento de introducir y sacar la aguja. Estas muestras se depositaron en tubos de centrífuga y se preservaron a -10 °C inmediatamente después de ser tomadas.

A partir de 30% de conversión, el muestreo por jeringa se complicó debido a taponamientos de la aguja atribuidos a la formación de coágulos de polímero por el aumento de viscosidad. Por esta razón se optó por realizar el muestreo deteniendo la reacción abruptamente en el mismo matraz en el momento en que se requirió. Para lo cual se vertió una mezcla fría de

tolueno/acetona 1:1 con el objetivo de terminar la reacción. Una vez obtenida la masa final de la muestra en tubos, se preservó como se explicó anteriormente.

## 2.5 GRAVIMETRÍA

Las muestras se mantuvieron en congelamiento a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 48 horas y una vez pasado ese tiempo se descongelaron y se les realizaron lavados consecutivos con agua desionizada/metanol 1:1 y posteriormente centrifugadas, desechando el sobrenadante hasta sedimentar completamente el polímero y que la fase líquida se observara sin turbidez. El agua se utilizó a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  para arrastrar la totalidad del PVOH (Sain y Ray 2011), el tolueno y la acetona, donde el metanol cumplió la función de sedimentar el polímero.

Una vez estando la fase líquida traslúcida, se efectuó un último lavado con metanol puro. Después del último lavado se desechó el metanol sobrenadante y el sedimento se secó dentro de una estufa a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 48 horas. Al estar seco el material, se depositó en un desecador hasta que la masa fue constante.

Con los valores obtenidos del peso correspondiente a la masa seca y la masa de las muestras húmedas, se calculó la conversión en cada una según la ecuación 2.4.

$$X = \frac{[M_0]V_0 - [M]V}{[M_0]V_0} = \frac{(m \text{ muestra seca})}{(m \text{ muestra húmeda})(X_{\text{monómero}})} \quad (2.4)$$

Siendo  $X_{\text{monómero}}$  la fracción inicial del monómero, las muestras húmedas equivalentes a las muestras netas (sin lavados) y las muestras secas aquellas que se les realizó la purificación.

## 2.6 SELECCIÓN DE LOS DATOS OBTENIDOS

Cada condición de temperatura y concentración de NFC se repitió al menos dos veces a conversiones bajas, en donde se promediaron los valores obtenidos de la conversión a ciertos tiempos, con las siguientes consideraciones:

- Se evaluó la desviación estándar de cada valor y se eliminaron aquellos que tuvieran una variación mayor al 10% del promedio.
- Se eliminaron aquellos valores que tuvieran un aumento irregular según la evolución de polimerización esperada.
- Se eliminaron aquellos valores que tuvieran una disminución considerable en la conversión, ya que ésta siempre debe ir aumentando respecto al tiempo.

Se realizó una dispersión de puntos obtenidos en gráficas de conversión contra tiempo para observar la tendencia de éstos, y estos a su vez se promediaron para los resultados con el mismo tiempo de reacción y a las mismas condiciones de polimerización.

Después de obtener las curvas de conversión contra tiempo, estas se analizaron como se presenta en la sección de resultados.

## 2.7 ANÁLISIS CINÉTICO

Se analizó la tendencia de los resultados en las curvas de conversión contra tiempo, así como la comparación de éstas de acuerdo a las temperaturas y concentraciones de NFC utilizadas, observando los cambios que hubo. Se discutió los diversos fenómenos que ocurrieron a lo largo de las reacciones, así como la posible manera en que las nanofibras de celulosa interactuaban en el medio de reacción

Una vez obtenidas las curvas y su análisis, los resultados se procesaron mediante el modelo de Victoria – Valenzuela y col (2016), en donde se hizo un cálculo del desarrollo de los valores de  $k_{t0}$ ,  $k_{td}$  y  $k_t$ , así como el momento en que etapa difusiva toma el control de la reacción global. De acuerdo con este modelo  $k_{td}$  se calcula como se muestra en la ecuación 2.5.

$$k_{td} = \left( \frac{1}{t_{td}} \right) \left( \frac{N_{avog} V_r \gamma_{kt} \rho}{26} \right) \quad (2.5)$$

Siendo  $\rho$  un valor entre 0.25 y 1,  $N_{avog}$  el número de Avogadro,  $V_r$  el volumen asociado con la reacción de acuerdo a la ecuación 2.6 y los demás valores discutidos en el marco teórico de este trabajo.

$$V_r = 27 V_r' \quad (2.6)$$

Siendo 27 el volumen cúbico en el cual ocurren las colisiones según la figura 3.9 y  $V_r'$  el volumen asociado a una cadena activa con un valor según la ecuación 2.7.

$$V_r' = \frac{1}{[P^*] N_{avog}} \quad (2.7)$$

Donde  $P^*$  representa los moles de cadenas activas por unidad de volumen de reacción.

## **2.8 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

Se utilizó esta técnica para las muestras obtenidas a mayor conversión para cada temperatura y concentración de NFC, con el objetivo de analizar los grupos funcionales del material

obtenido una vez lavado y secado. Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100 con Diamond ATR y se compararon los resultados del polímero puro y los compósitos con NFC para determinar la presencia o ausencia de los grupos funcionales correspondientes a la nanocelulosa.

## **2.9 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)**

Se utilizó esta técnica para visualizar la variación de la masa de los productos obtenidos en función de la temperatura. Se utilizó un equipo TA Instruments con variaciones de temperatura de 0 a 400 °C y se graficaron las curvas de descomposición de 5 y 10% de NFC en una misma gráfica, comparando los cambios obtenidos entre el polímero puro y los compósitos.

## **2.10 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

Se utilizó esta técnica de microscopía con una energía de 20 kV, una presión de vacío de 30 Pa y magnificaciones de 10X, 20X, 100X y 500X, en un equipo JEOL. Se observó la superficie del material para observar la morfología del producto.

## **2.11 MICROSCOPIA ÓPTICA POLARIZADA**

Se empleó esta técnica como complemento para las demás caracterizaciones. Se realizó en un microscopio óptico Zeiss con magnificaciones de X5, X10 y X42, donde se comparó el aspecto del polímero y compósitos obtenidos en presencia de nanocelulosa en estado puro, la cual tiende a transmitir y propagar pequeñas ondas lumínicas debido a su carencia de organización en las fibras, por lo que esto ayudaría a inferir la presencia de nanocelulosa.

CAPÍTULO III.  
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 3.1 EVOLUCIÓN DE LAS CURVAS DE CONVERSIÓN CONTRA TIEMPO

A continuación se muestran los resultados obtenidos por medio de gravimetría, donde se expone la evolución de las conversiones para cada temperatura y concentración de NFC, los cuales permiten observar y discutir las posibles causas de su tendencia así como también estudiar los fenómenos presentados durante las polimerizaciones. Una vez realizado lo descrito en la sección anterior se estudió el comportamiento cinético que hubo en las reacciones de acuerdo al modelo de Victoria – Valenzuela y col. (2016), donde para ello se realizaron los cálculos de los valores de los coeficientes  $k_{t0}$ ,  $k_{td}$ , y  $k_t$ . La comparación de estos coeficientes también se hizo en función de las condiciones utilizadas, observando los cambios en el desarrollo de las reacciones, así como el momento en que la etapa difusiva toma el control de la terminación.

Una vez calculados los coeficientes, se presenta el modelado obtenido a cada condición utilizada con el modelo original, donde se exponen las similitudes y diferencias que existieron entre este modelo y los datos experimentales obtenidos, para después adaptar las ecuaciones a los resultados, teniendo el mayor ajuste posible y modificando la ecuación general del modelo.

También se realizaron las caracterizaciones de FTIR, TGA, SEM y microscopía polarizada, para discutir tanto la composición del material, así como sus temperaturas de degradación, morfología y el análisis sobre si las NFC siguen presentes después de los lavados realizados en la gravimetría.

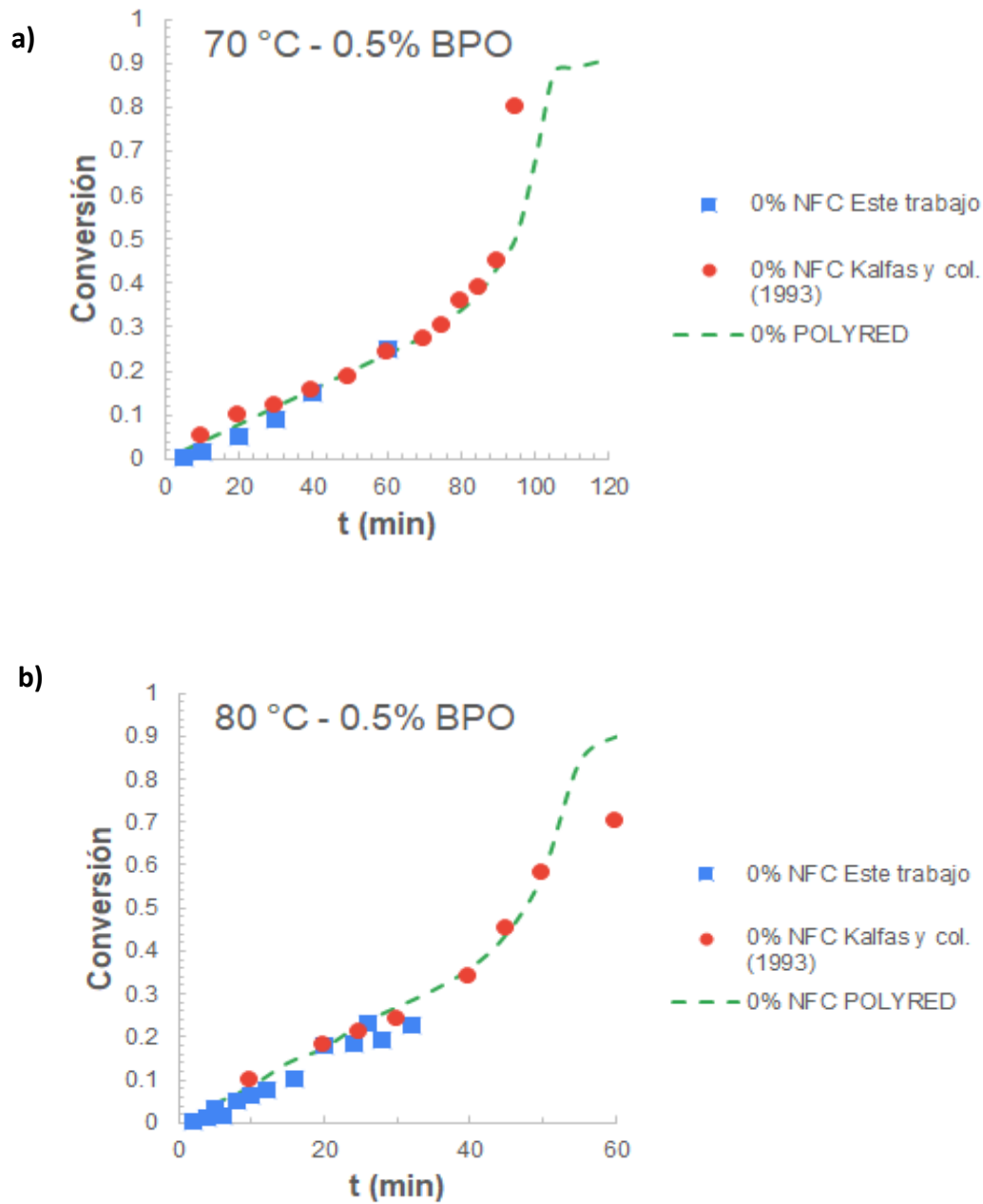
En la literatura, la polimerización de MMA está documentada a diversas condiciones, mostrando una buena reproducibilidad entre los resultados de distintos autores (Kalfas y col. 1993, Kalfas y Ray 1993, Achilias y Verros 2010). En las figuras 3.1a y 3.1b se muestran las curvas de conversión a las condiciones señaladas en ausencia de NFC. Los datos experimentales iniciales son comparados contra los reportados por Kalfas y col. (1993), quienes contrastaron los resultados experimentales de su trabajo con el paquete de programas de modelado y análisis de reactores de polimerización que forman parte de POLYRED

(Christiansen 1990). Se observa que la reacción sigue un mismo patrón a ambas temperaturas, con la única diferencia de que se llega a conversiones altas más rápido a mayor temperatura.

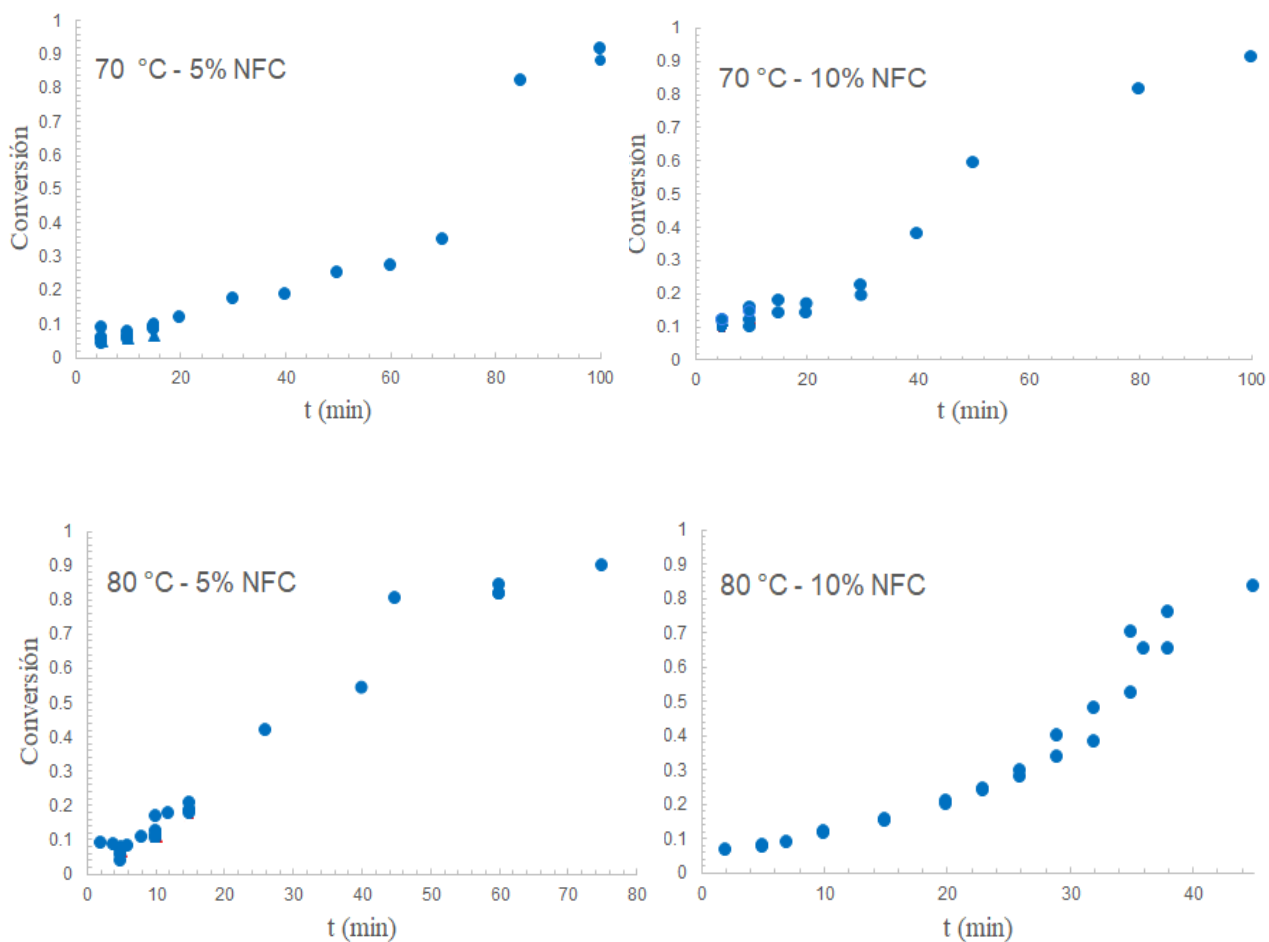
Las conversiones bajas obtenidas en este trabajo de la polimerización de MMA puro se ajustan adecuadamente a los resultados reportados por Kalfas y col. (1993) los cuales utilizaron las mismas condiciones de temperatura y concentración de iniciador, y es por esta razón que se utilizaron sus puntos experimentales. La variación entre sus resultados experimentales a conversiones altas se debe a la comparación del carácter estadístico de las polimerizaciones in situ realizadas en el trabajo de estos autores en contraste con el aspecto teórico del programa de modelado que utilizaron, en consecuencia, son relativamente despreciables, teniendo el mismo punto de inflexión donde inicia la autoaceleración y su empleo es más comparativo en el comportamiento de la reacción con las reacciones de los compósitos obtenidos en este trabajo con 5% y 10% de NFC.

Los resultados obtenidos a 5 y 10% de NFC de la evolución de la conversión a ambas temperaturas se muestra en la figura 3.2. También se registraron las temperaturas finales en cada reacción las cuales fueron en promedio de  $\pm 1.3$  °C en comparación con la temperatura inicial (Anexo A). Estas variaciones pueden atribuirse a distintos factores, como la alteración de la temperatura con las herramientas de muestro y la cantidad de nitrógeno administrado durante la toma de cada alícuota, la temperatura ambiental y humedad de la zona, así como la estabilidad de temperatura de la parrilla utilizada y la posible generación de zonas de mayor temperatura debido al carácter exotérmico de la reacción.



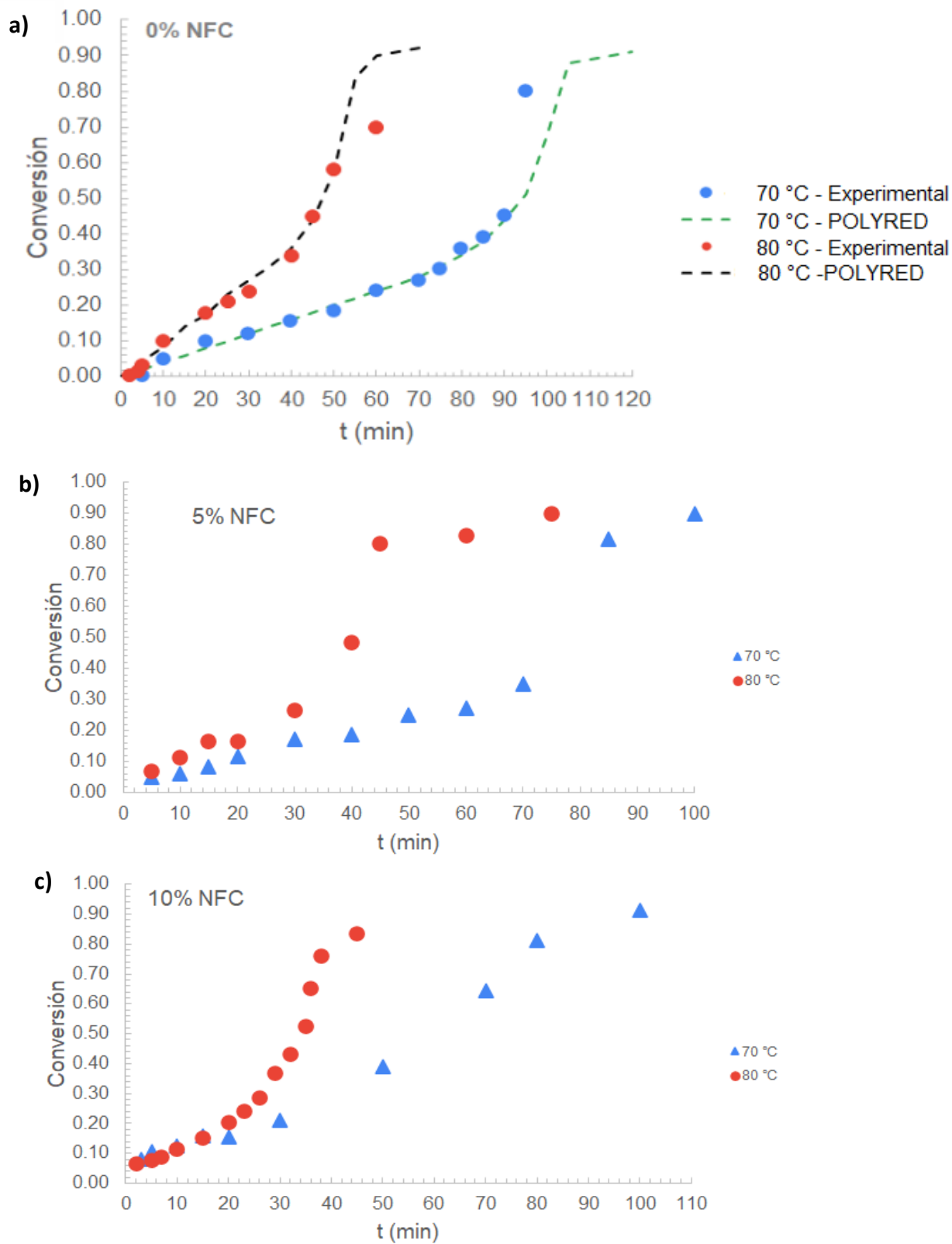


**Figura 3.1** Comparación entre los resultados de las polimerizaciones de este trabajo y los resultados experimentales obtenidos por Kalfas y col. (1993) así como el programa computacional (POLYRED) que utilizaron, a las condiciones mostradas.



**Figura 3.2** Evolución de la conversión de las polimerizaciones de MMA realizadas en suspensión con 0.5% de BPO a las condiciones mostradas.

Se hizo una comparación de las curvas de conversión formadas a distintas temperaturas a las concentraciones de NFC mostradas. Se observa en las figuras 3.3a, 3.3b y 3.3c que a mayor cantidad de NFC utilizada en la reacción, se alcanza una conversión más alta en menor tiempo. También se percibe que a mayor cantidad de NFC, las curvas de 70 °C se van acercando más a las de 80 °C.

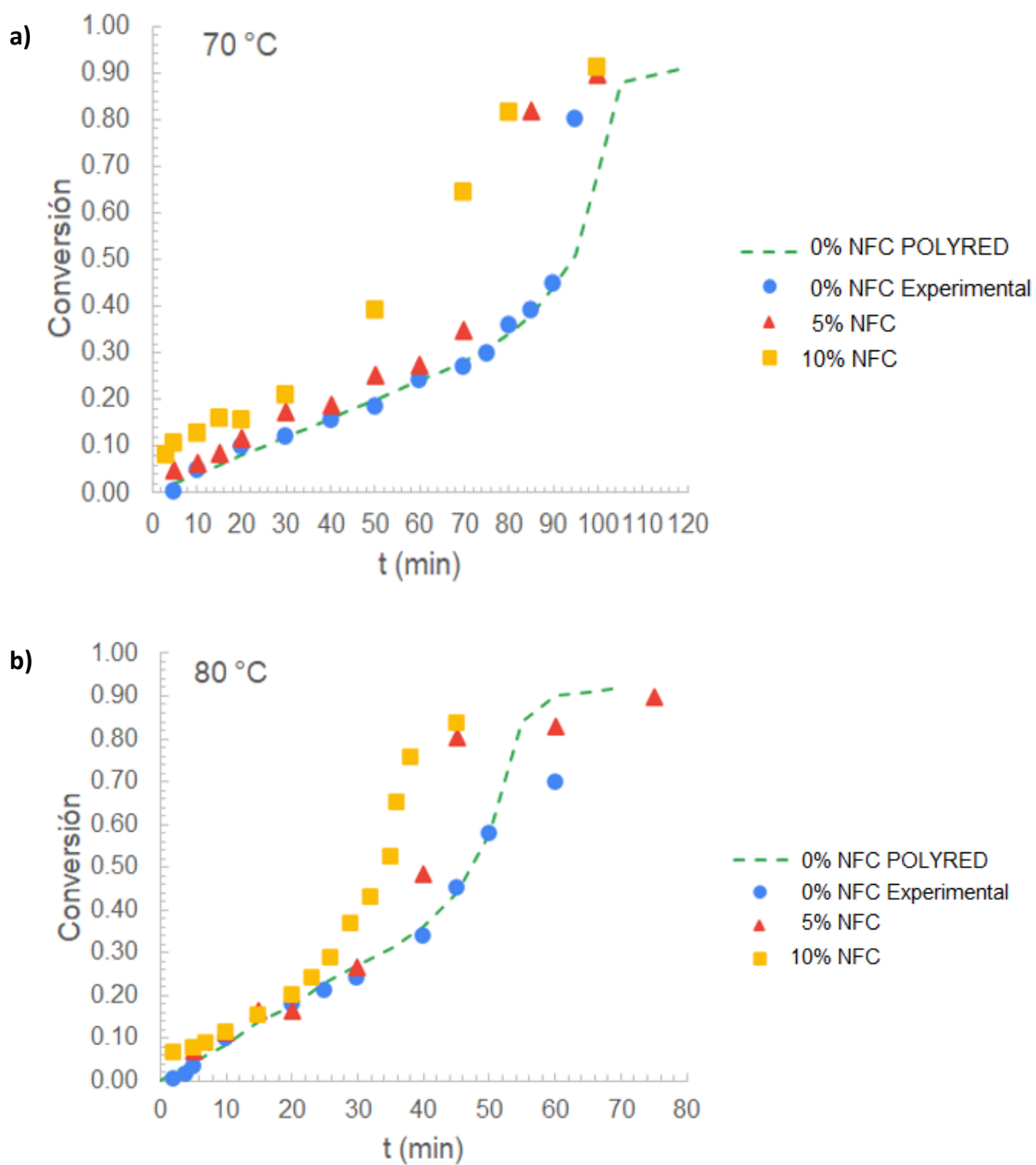


**Figura 3.3** Comparación de las curvas de la evolución de la conversión de la polimerización de MMA en suspensión con 0.5% de BPO y a las condiciones mostradas.

Se obtuvieron las curvas de conversión contra tiempo de las polimerizaciones realizadas, comparándolas de acuerdo a la concentración de NFC en cada una (Figura 3.4a y 3.4b). Se observa que la cantidad de NFC utilizada influye en el comportamiento de la reacción, teniendo una autoaceleración más temprana conforme se va aumentando la cantidad de nanocelulosa. Haciendo un análisis general de las curvas, se observa también que con la presencia de NFC, la conversión inicial difiere de cero y esto se ve más pronunciado a mayor concentración de ésta.

La razón de este levantamiento inicial en la curva no está clara y puede ser debido a diversas causas fuera del alcance de este trabajo, por ejemplo, que la disipación de calor no haya sido total (Temperaturas iniciales y finales mostradas en Anexo A) o una prepolimerización durante el inicio de la reacción. Este diferencial en las conversiones iniciales se puede ver con mayor facilidad en una gráfica logarítmica para las reacciones de 70 y 80 °C (Anexo B).

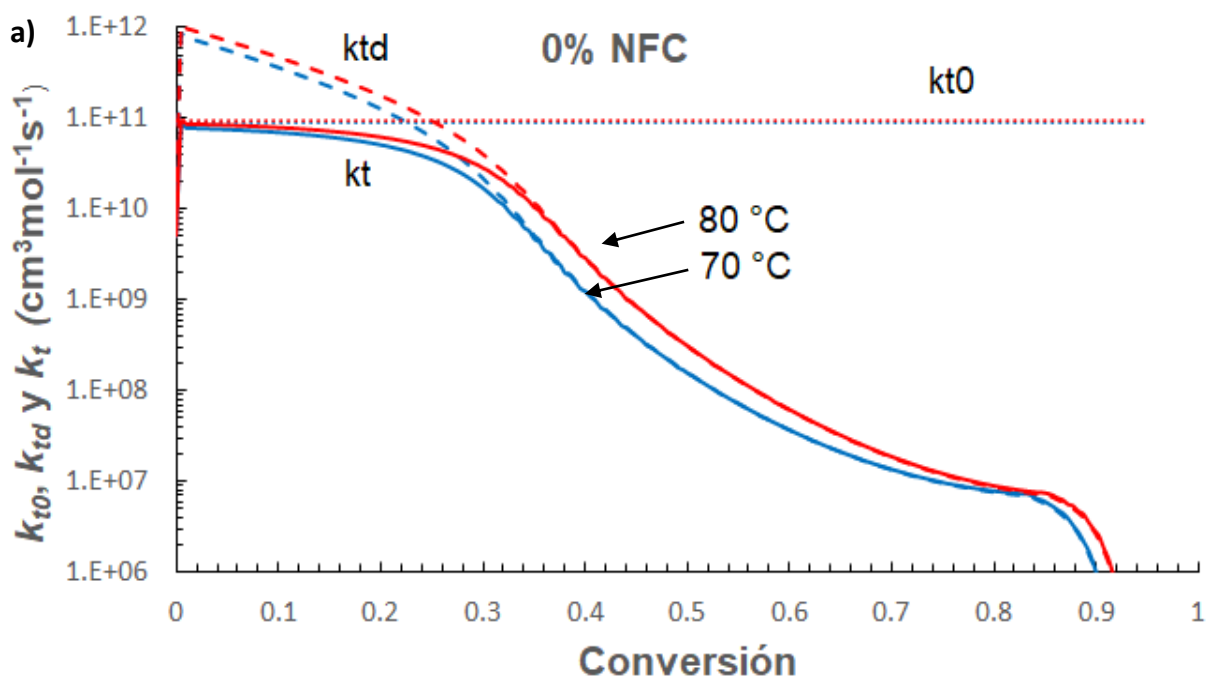
En un principio se podría especular que el levantamiento de la curva en las conversiones iniciales se debe al peso de la NFC utilizada en la reacción, no obstante, en el Anexo C se muestra que aun haciendo un ajuste a las curvas de las polimerizaciones en presencia de nanocelulosa, y restándole la masa de acuerdo al porcentaje utilizado de ésta a la muestra seca, se observa que el valor inicial sigue siendo diferente de cero.

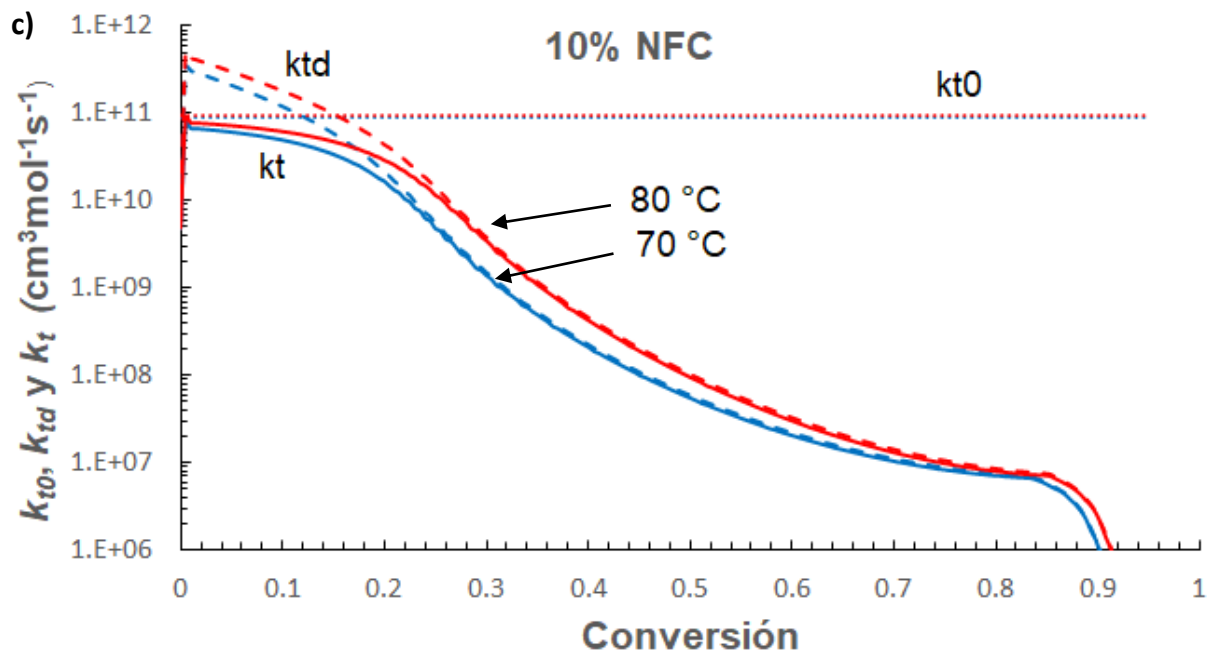
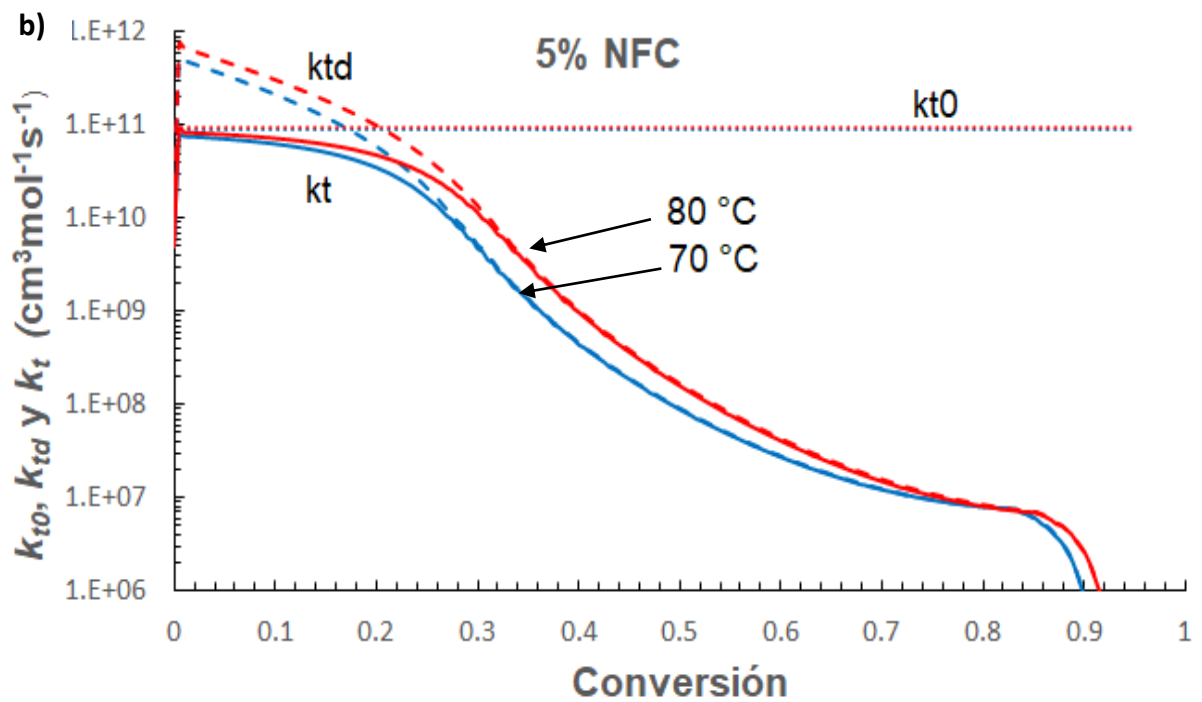


**Figura 3.4** Evolución de la conversión de la polimerización de MMA con 0.5% de BPO y a las condiciones mostradas. Simbolos; datos experimentales, línea discontinua: modelado en POLYRED (Kalfas y col. 1993).

### 3.2 DESARROLLO DE LOS COEFICIENTES QUÍMICOS, DIFUSIVOS Y GLOBALES

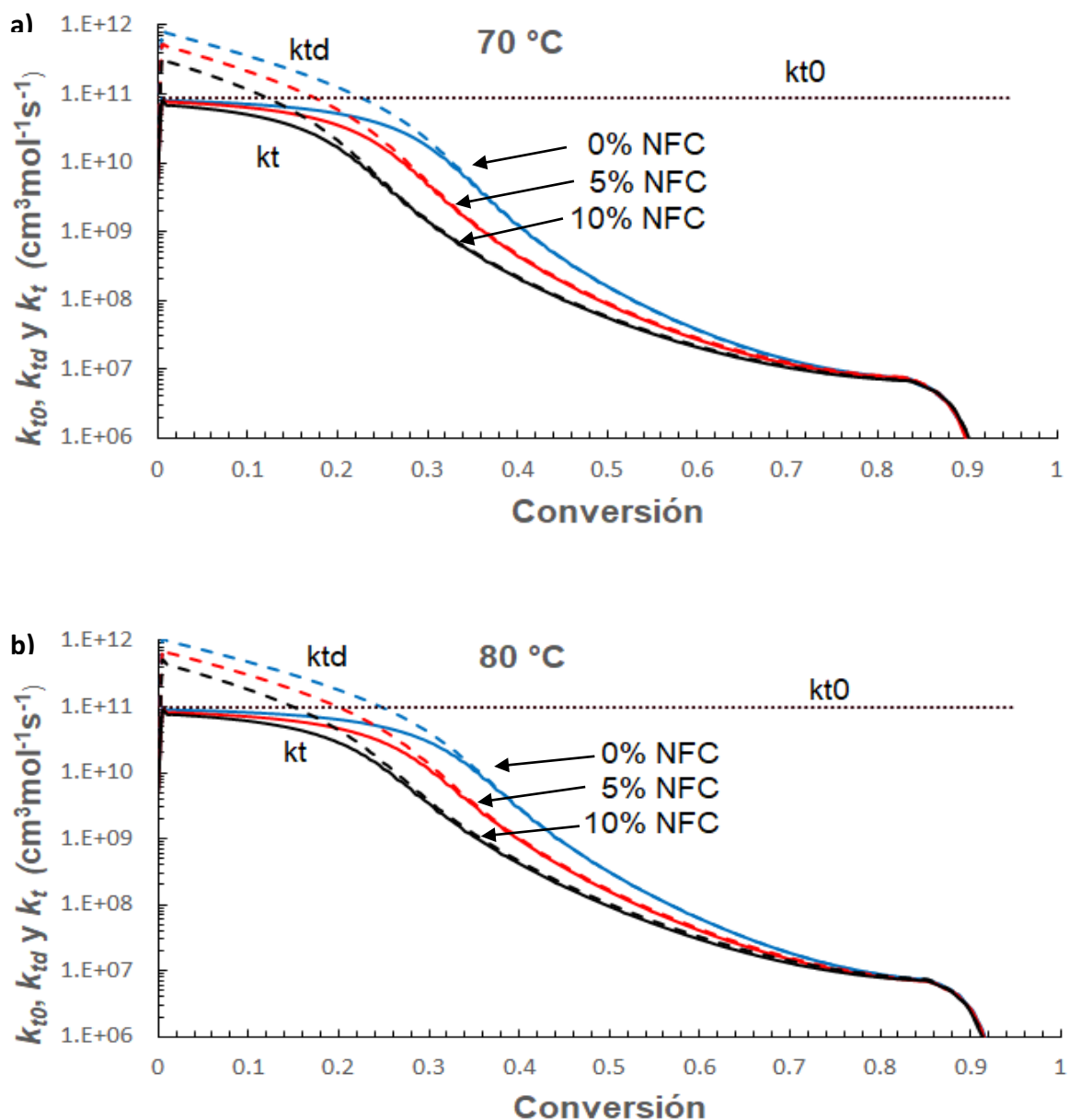
Haciendo el cálculo de la evolución de los coeficientes teóricos de  $k_{t0}$ ,  $k_{td}$  y  $k_t$  en función de la conversión del monómero mediante el modelo de Victoria-Valenzuela y col. (2016), se percibe que los coeficientes de las reacciones realizadas a 80 °C son mayores que los coeficientes a 70 °C, con una diferencia para  $k_{t0}$  poco pronunciada. También se observa el momento en que la etapa difusiva toma el control de la terminación (cuando  $k_{td}$  es más bajo que  $k_{t0}$ ) llegando en un momento determinado a tener los mismos valores del coeficiente global  $k_t$  para cada reacción de 0, 5 y 10% de NFC respectivamente (Figura 3.5a, 3.5b y 3.5c respectivamente).





**Figura 3.5** Evolución de  $k_{t0}$  (líneas punteadas),  $k_{td}$  (líneas discontinuas) y  $k_t$  (líneas continuas) a lo largo del desarrollo de las polimerizaciones, utilizando 0.5% de iniciador, a las condiciones mostradas.

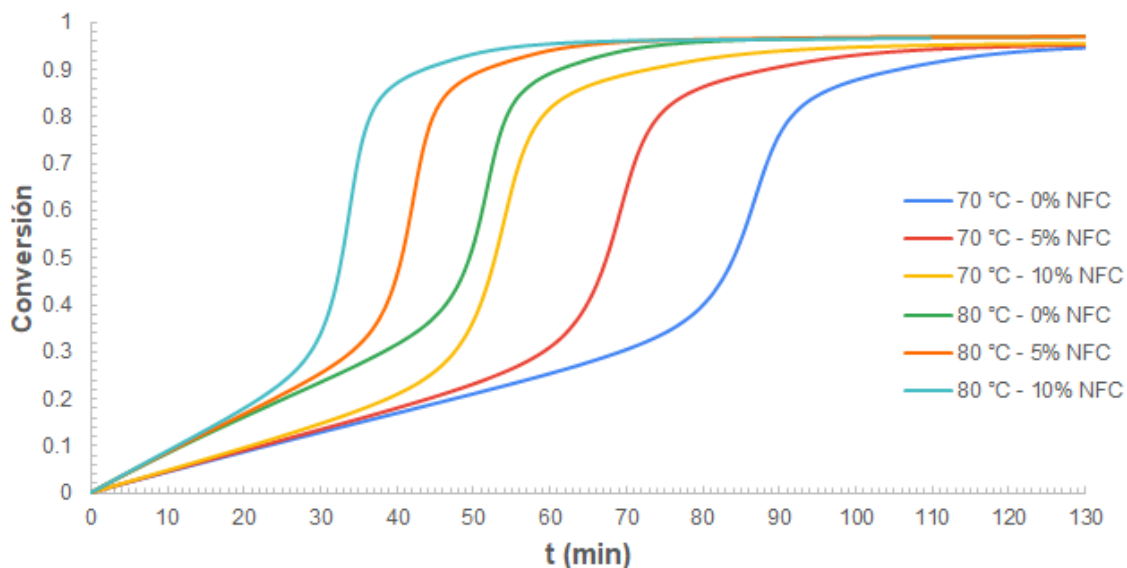
Al comparar los coeficientes en función de la conversión a cada concentración de NFC se observa que influye en los valores de  $k_{td}$  y  $k_t$ , y que no altera los valores de  $k_{t0}$  (Figura 3.6a y 3.6b), también se observa una diferencia en la conversión final obtenida siendo aproximadamente un 2% mayor para 80 °C en comparación con las reacciones a 70 °C.



**Figura 3.6** Comparación de la evolución de  $k_{t0}$  (líneas punteadas),  $k_{td}$  (líneas discontinuas) y  $k_t$  (líneas continuas) en función de la concentración de NFC utilizada en las polimerizaciones de MMA en suspensión a las condiciones mostradas, usando 0.5% de iniciador.

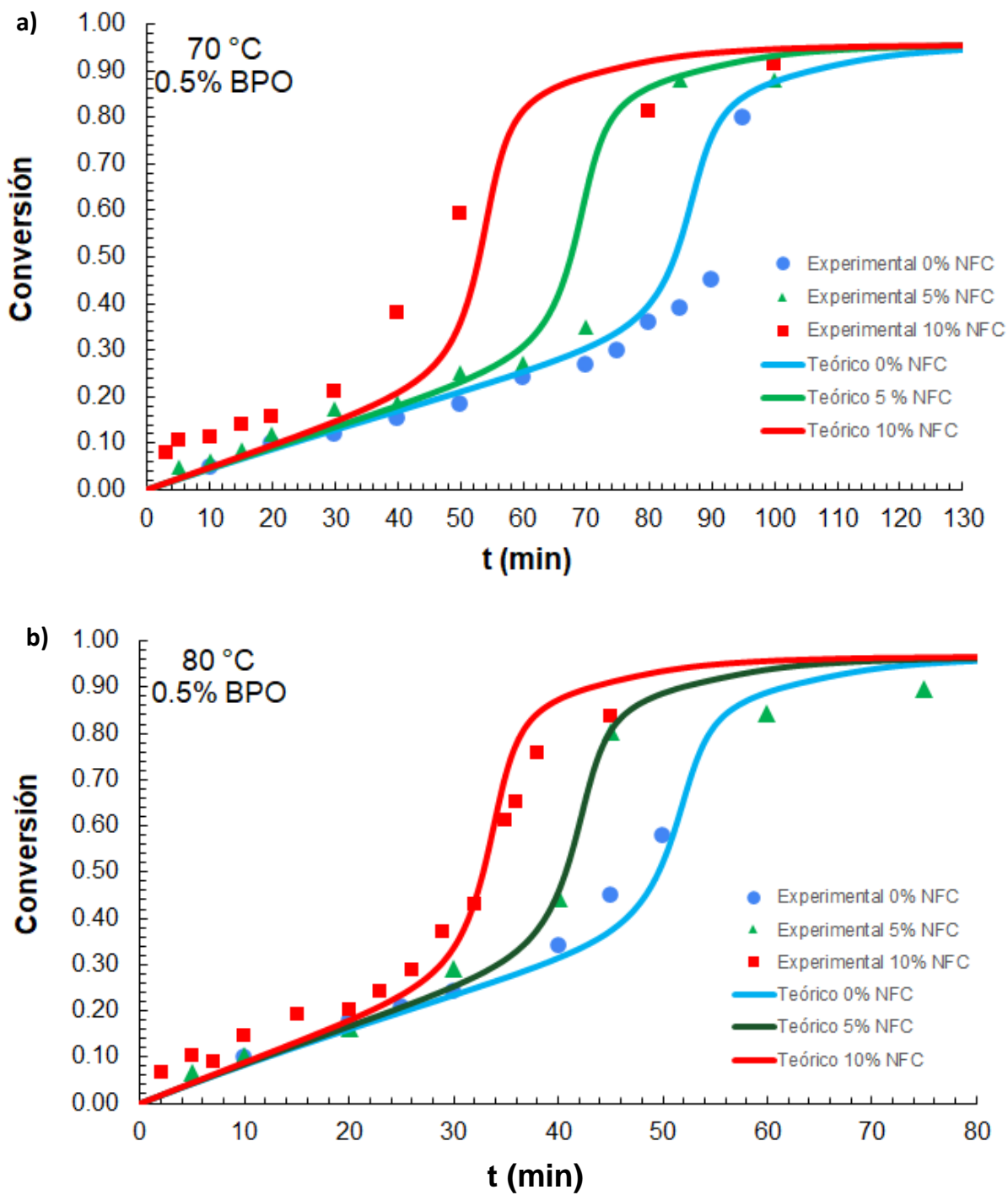


También se realizó el modelado de las curvas teóricas de acuerdo al modelo mencionado anteriormente, dichas curvas se muestran en la figura 3.7.



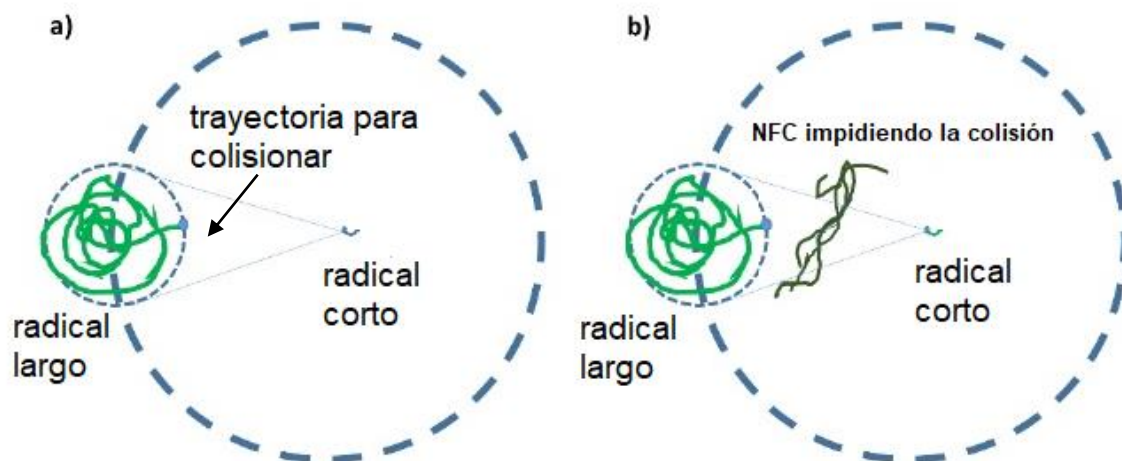
**Figura 3.7** Curvas teóricas de conversión contra tiempo obtenidas a partir del modelo de Victoria – Valenzuela y col. (2016) a las condiciones mostradas y usando 0.5% de iniciador.

Teniendo estas curvas del modelo original se comparó con los resultados obtenidos a 70 y 80 °C (Figura 3.8a y 3.8b respectivamente). Se observa que los datos obtenidos tienen un ajuste razonable a bajas conversiones. Una vez que comienza la autoaceleración, los desvíos ocurren en los puntos de inflexión en las curvas, siendo más distinguibles en las reacciones a 70 °C. También se aprecia que los datos experimentales de la polimerización de MMA puro reportados por Kalfas y col. (1993) tienen un mejor ajuste con el modelo utilizado en este trabajo comparado con el programa POLYRED, en especial a altas conversiones. Sin embargo, el ajuste comienza a diferir a conversiones altas con el aumento de la concentración de NFC, teniendo conversiones experimentales menores comparadas con el modelo, y presentándose una inclinación diferente en el segundo punto de inflexión en las curvas de 10% de NFC.



**Figura 3.8** Comparación de los resultados experimentales obtenidos de este trabajo y los teóricos del modelo de Victoria – Valenzuela y col (2016) a las condiciones mostradas y 0.5% de iniciador.

Por lo tanto, debido a la presencia de las NFC durante la polimerización, es razonable suponer que a lo largo de la trayectoria de colisión de los dos radicales, las NFC impiden la reacción de terminación, como se muestra en la figura 3.9.



**Figura 3.9** Representación de la trayectoria correcta que un radical corto debe seguir para colisionar con uno largo. a) Sin NFC. b) Con NFC impidiendo la colisión. (Modificación del esquema mostrado en Victoria-Valenzuela y col., 2023).

El cálculo del volumen de reacción ( $V$ ) excluye el volumen ocupado por las NFC ( $V_{NC}$ ), debido a que se comporta como obstáculo, haciendo que la polimerización solo se haga alrededor de ellas.

Las modificaciones al modelo toman en cuenta las interferencias de las NFC en las reacciones de terminación y su efecto, reduciendo la movilidad de los segmentos de los radicales largos. Para calcular la probabilidad de que las NFC interfieran en el proceso de terminación de la reacción ( $\gamma_{NC}$ ), el volumen fue dividido de acuerdo a la suma del volumen ocupado en las reacciones y el volumen de las NFC. Por lo tanto, las ecuaciones 3.1 y 3.2 fueron añadidas al modelo para calcular la probabilidad de que la terminación ocurra.

$$\gamma_{NC} = \frac{V_{NC}}{V + V_{NC}} \quad (3.1)$$

$$\gamma_{sp} = 1 - \gamma_{NC} \quad (3.2)$$

Donde  $\gamma_{sp}$  representa la probabilidad de que las NFC no interfieran con la terminación de la reacción. En el modelo  $\gamma_{sp}$  es multiplicado por  $\gamma_{kt}$ . Por lo tanto,  $k_{td}$ , es calculado de acuerdo a la ecuación 3.3.

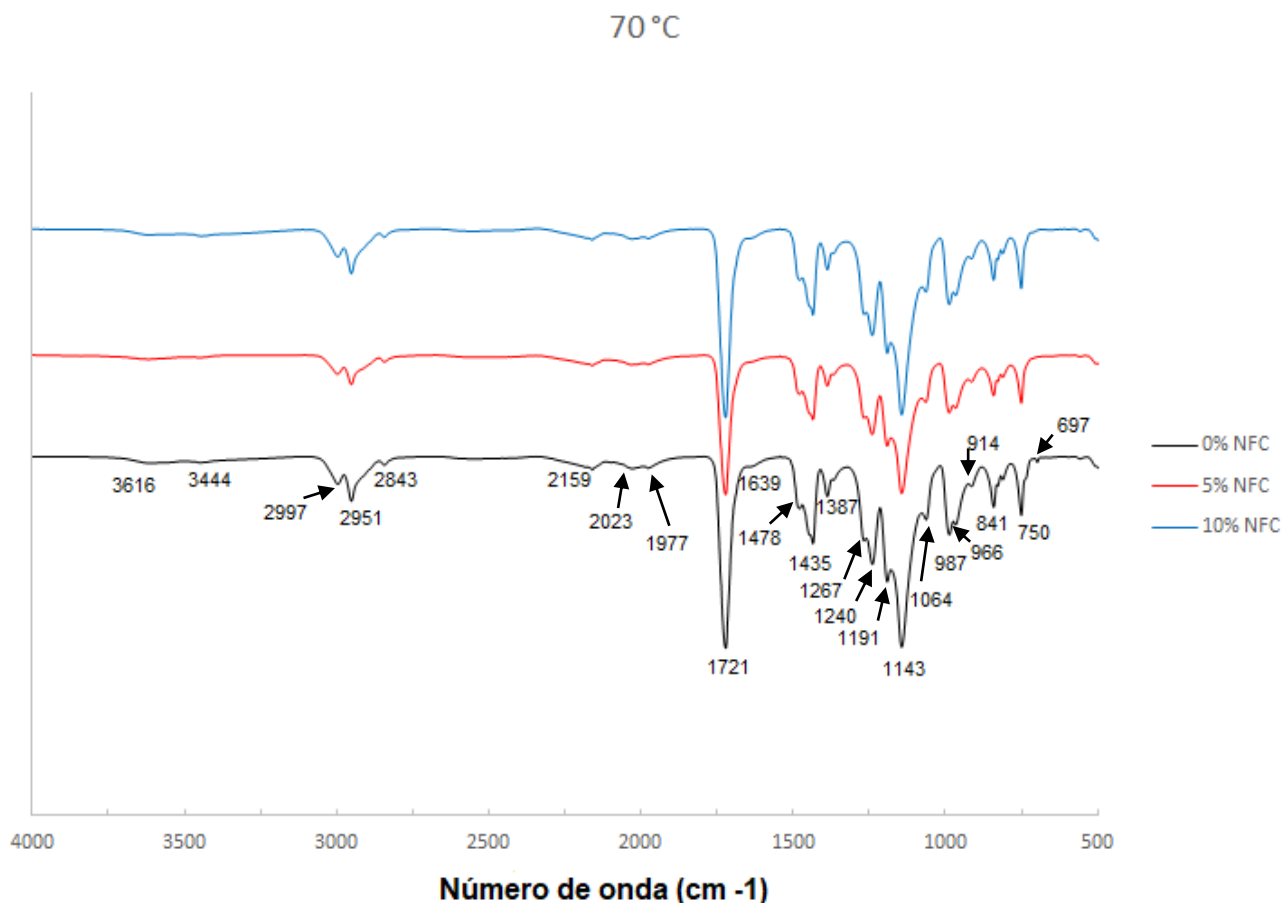
$$k_{td} = \left( \frac{1}{t_{td}} \right) \left( \frac{N_A V_r \gamma_{kt} \gamma_{sp} \rho}{26} \right) \quad (3.3)$$

### 3.3 RESULTADOS DE FTIR

Las señales observadas en las muestras de las reacciones realizadas a 70 °C (Figura 3.10) fueron: Estiramientos antisimétricos a 2997 cm<sup>-1</sup> y 2951 cm<sup>-1</sup> del grupo CH<sub>2</sub> y simétrico a 2843 cm<sup>-1</sup> del grupo metileno (CH), también un balanceo simétrico de este último grupo a 1380 cm<sup>-1</sup> (Figura 3.10). Se aprecia también la señal característica de estiramiento del carbonilo a 1721 cm<sup>-1</sup> (Ahmad y col. 2006) perteneciente al PMMA y en esta zona se esperaría encontrar una señal pronunciada a 1600 cm<sup>-1</sup> del grupo carboxilato formado donde antes se encontraba el grupo carbonilo en la TEMPO-oxidación de la  $\alpha$ -celulosa (Ifuku y col. 2009), sin embargo, solo se aprecia una señal apenas perceptible a 1639 cm<sup>-1</sup>, por lo que no queda claro la presencia de nanocelulosa, ya que en esa zona el MMA también muestra un segundo pico debil, el cual desaparece en la transformación de MMA a PMMA y podría tratarse de oligómeros del MMA, lo suficientemente pequeños para parecerse al MMA pero lo suficientemente pesados para no irse en los lavados.

La banda triple comprendida entre  $1100\text{ cm}^{-1}$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$  ha sido relacionada con vibraciones de estiramientos del grupo éster tanto lineales como cíclicos respectivamente (Castro – Guerrero y Gray 2014) y aunque son señales características del PMMA se podrían transponer también con las señales de vibración de la estructura central de la nanocelulosa. La señal a  $1267\text{ cm}^{-1}$  indican estiramientos del C-O lateral en la estructura del PMMA, torsión del grupo metileno a  $1240\text{ cm}^{-1}$  y la señal a  $841\text{ cm}^{-1}$  de este último relacionada a sus vibraciones (Sain y col. 2011). Las señales a  $1191\text{ cm}^{-1}$  y  $1162\text{ cm}^{-1}$  y  $1142\text{ cm}^{-1}$  están asociadas a vibraciones esqueléticas y torsiones del grupo C-H en las cadenas formadas (Sain y col. 2012), donde ésta última es característica del PMMA y su huella digital.

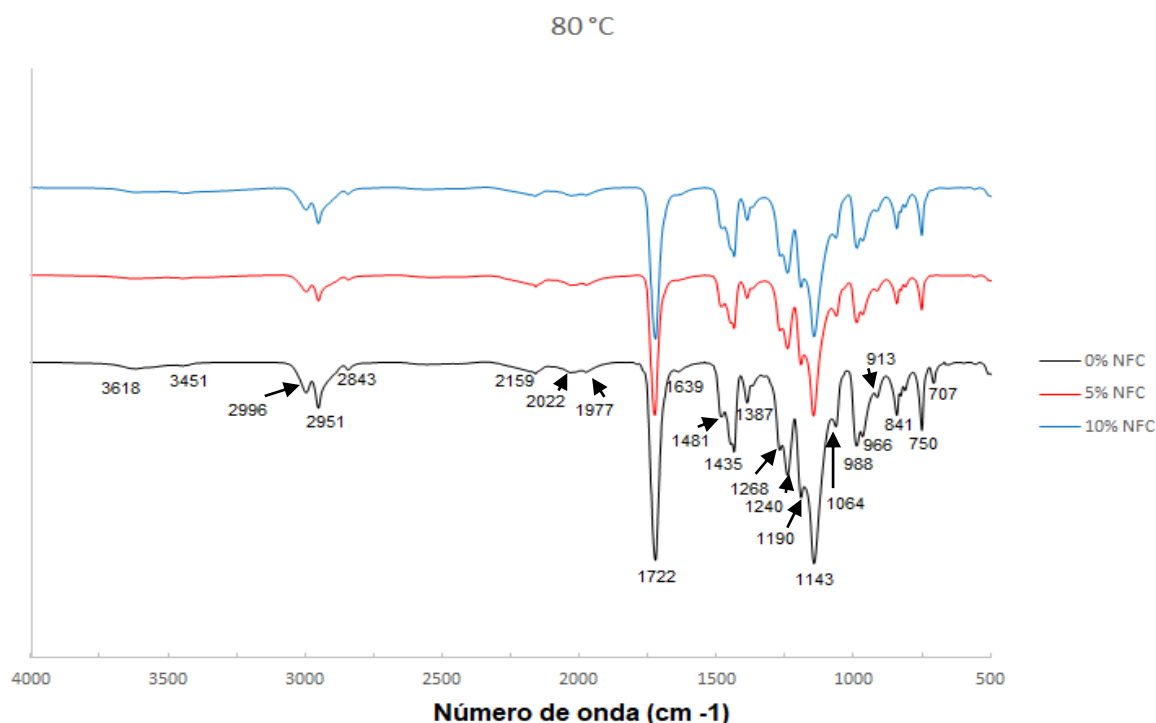
Se observa que las lecturas de los compósitos y el PMMA puro son muy similares, y que algunas señales se fueron debilitando conforme el porcentaje de NFC va en aumento.



**Figura 3.10** Espectro FTIR de las polimerizaciones a 70 °C

No obstante, para las muestras de las reacciones realizadas a 80 °C (Figura 3.11), las señales fueron las mismas, con la única diferencia de la intensidad del pico que aparece a 707 cm<sup>-1</sup> en la reacción de 80°C y a 697 cm<sup>-1</sup> a 70 °C, la cual se atribuye a torsiones del grupo CH<sub>2</sub> (Castro – Guerrero y Gray 2014).

Algunas señales que se podrían traslapar entre el PMMA y las nanofibras son los picos de 2900 cm<sup>-1</sup> a 3000 cm<sup>-1</sup>, sin embargo, la marca característica de la nanocelulosa es de un solo pico ancho y de intensidad alta en esa zona mientras que en el PMMA son 3, lo cual indica que al no haber señal de NFC que se transponga sobre las de PMMA, y al no aparecer la señal del carboxilato de sodio formado en la TEMPO-oxidación, confirmar la presencia de NFC no fue posible. Algunas deformaciones ligeras que aparecen de 3400 a 3600 cm<sup>-1</sup> se han presentado en estudios anteriores sobre la obtención de nanofibras de celulosa (Castro – Guerrero y Gray 2014), a pesar de ello, en este trabajo estas bandas débiles también aparecen en el PMMA obtenido sin NFC, lo que indica que no pertenecen a la nanocelulosa, además de que los autores mencionados obtuvieron su nanocelulosa a partir de hidrólisis ácida. Estas deformaciones ligeras se encuentran en la zona del grupo OH, no obstante, tampoco se trata de humedad en el material ya que las bandas en esta zona siempre son más intensas y anchas.



**Figura 3.11** Espectro FTIR de las polimerizaciones a 80 °C

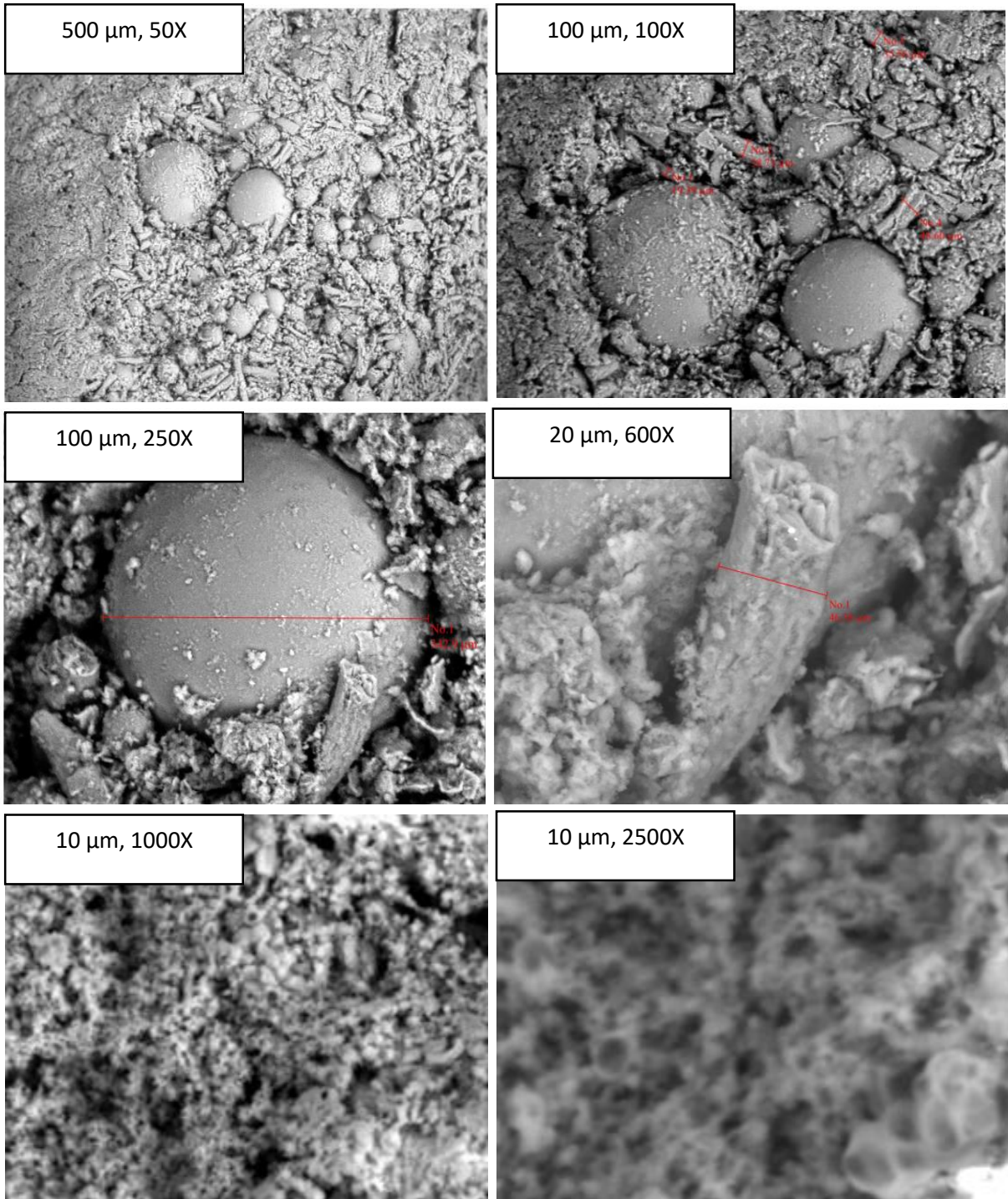
Los resultados obtenidos de espectroscopía IR concuerdan con lo obtenido por Sain y col. (2011) quienes mencionan que no hay diferencias significantes entre el polímero puro y los compósitos en su trabajo, y que no hay interacción química o formación de enlaces entre la nanocelulosa y el PMMA.

Los resultados de ésta técnica coinciden con los obtenidos por Sain y col. (2012), sin embargo, no es posible afirmar determinadamente la ausencia de NFC. Además, debido a que estos autores hicieron uso de nanopartículas obtenidas a partir de hidrólisis ácida de la celulosa proveniente de yute, a diferencia de este trabajo que utiliza nanofibras, es posible especular que esta diferencia de tamaños pudiese ser un factor determinante en la facilidad para perder NFC durante los lavados. Por otra parte, la dispersión de las NFC en el PMMA es desconocida, dejando sin certeza sobre si éstas se dispersaron homogéneamente o se acumularon en alguna zona del material.

### **3.4 RESULTADOS DE SEM**

Se observó la superficie del compósito con la mayor conversión obtenida y la mayor concentración de NFC (conversión de aproximadamente 0.8 y 10% de NFC), donde se distinguen los diferentes tamaños de perla del PMMA (Figura 3.12). Se observa también aparte de las esferas, otras morfologías tubulares y partículas pequeñas, por lo que se infiere que se trata de la distribución de tamaños de las estructuras del PMMA formadas.

Se podría pensar que las partículas de menor tamaño son nanofibras de celulosa, sin embargo, el porcentaje de éstas es relativamente bajo para apreciarse de esa manera sobre el material, en la parte de la muestra que se eligió, además de la dispersión desconocida de las NFC.



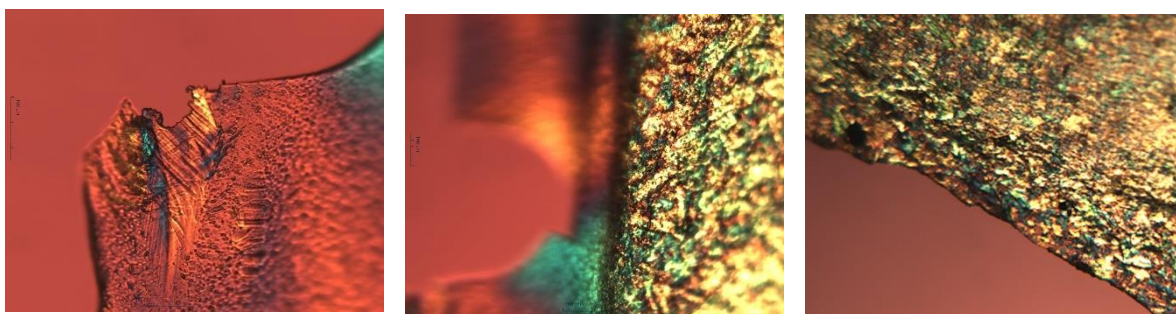
**Figura 3.12** Imágenes SEM con diferentes enfoques y acercamientos de las perlas de PMMA formadas en una zona del compuesto con 10% NFC a 80 °C de reacción con 0.5% de BPO y una conversión de 0.8.



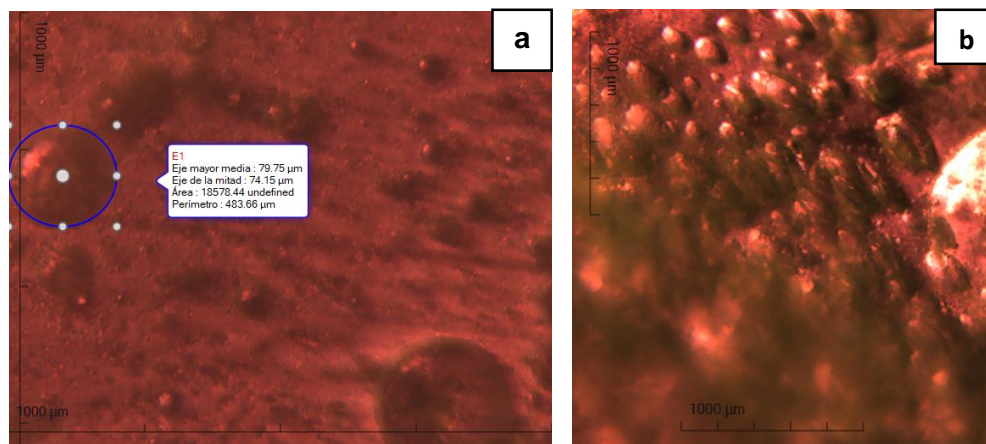
### 3.5 MICROSCOPIA ÓPTICA POLARIZADA

Se utilizó esta técnica como complemento del SEM con el objetivo de distinguir la posible presencia y dispersión de las NFC en el PMMA después de los lavados. Esto en base al carácter ópticamente anisótropo de las nanofibras que provocan una rotación de la luz polarizada (Castro-Guerrero y Gray, 2014) debido a la organización amorfa de su estructura, mostrándose como diferentes refracciones de la luz incidente en la superficie del material conocida como birrefringencia distinguible por una variedad de colores y señales lumínicas de la escala cromática (Figura 3.13), sin embargo, no se encontraron estas señales sobre la superficie polimérica de las películas de los compósitos que se realizaron a cada concentración de NFC y temperatura. En la figura 3.14 se observan dos muestras con y sin NFC, con un mismo ángulo de incidencia, donde las señales cromáticas se aprecian uniformes, y solamente es visible el contraste en la superficie rugosa de los dos materiales.

El PMMA es conocido por poseer una excelente transparencia, por lo que aún con una formación del polímero amorfo, éste transmite casi con totalidad cualquier longitud de onda del espectro visible a través de su volumen de la misma manera en que incide, sin alterar su dirección ni longitud de onda, lo que concuerda con la micrografía homogénea lumínicamente en la figura 3.14.



**Figura 3.13** Micrografía óptica polarizada con magnificación de 5x de una película de nanocelulosa TEMPO-Oxidada de 0.1 mm de espesor.



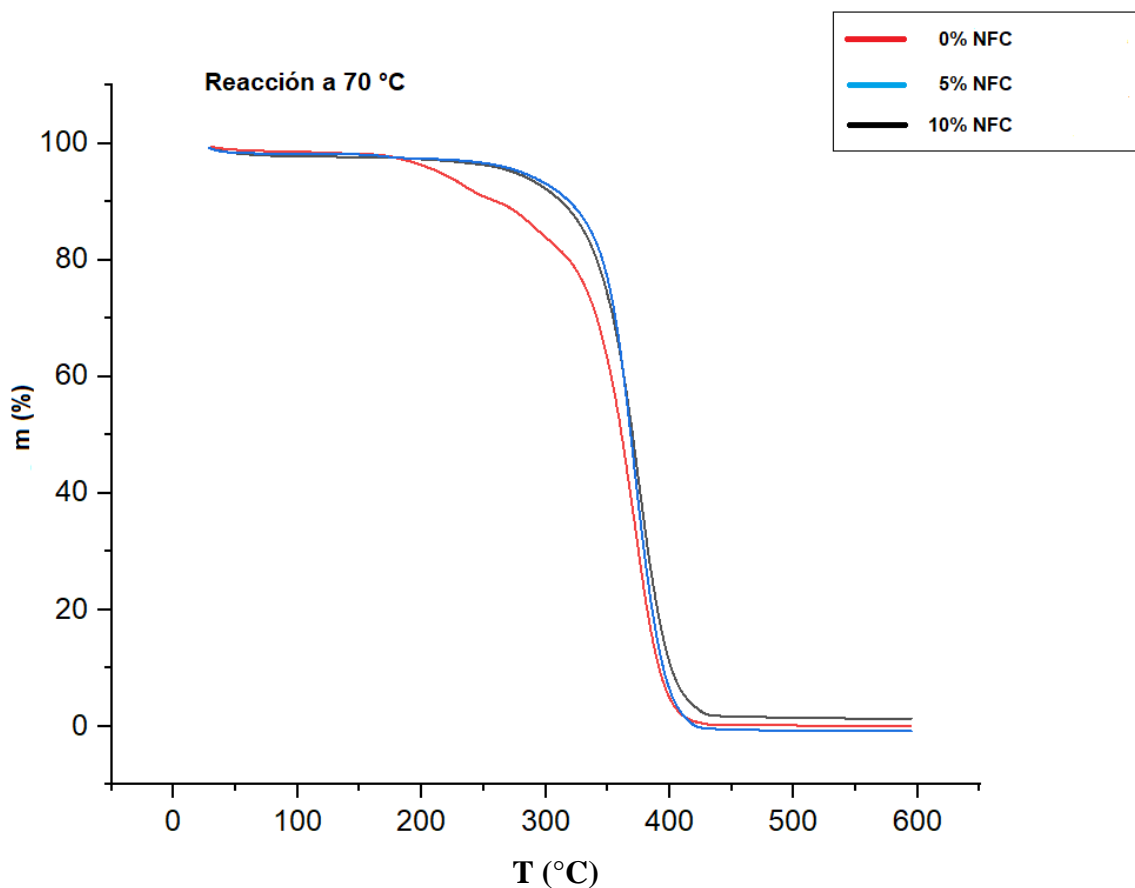
**Figura 3.14** Micrografía óptica polarizada con magnificaciones de 42x (a) y 10x (b) de películas de PMMA/NFC con 0% (a) y 10% (b) de NFC, obtenidas a 80 °C de reacción y 0.5% de BPO, con una conversión de 0.9.

Lo anterior, sin embargo, no es una demostración de ausencia de las NFC ya que éstas podrían presentar un índice de refracción cercano al PMMA, y al estar en una concentración relativamente baja en este trabajo, podrían ser indetectables, no obstante, el índice de refracción de la nanocelulosa Tempo-oxidada no ha sido reportada y está sujeto a muchas variables del proceso como la longitud de fibra formada en la Tempo-oxidación y el arreglo estructural que se haya formado en la polimerización. Asimismo, existen ciertas inconveniencias para la determinación exacta de la longitud de fibra formada en las TEMPO-Oxidaciones debido a que éstas se forman en una variedad de tamaños (Saito y col. 2007) en el orden nanométrico y micrométrico, formando una distribución de longitudes de fibra con un valor promedio no reportado tampoco, además, las técnicas convencionales de determinación de peso molecular no son efectivas debido a la dificultad para disolver la nanocelulosa en medios no “agresivos” para ésta.

Como se mencionó anteriormente, otro factor a considerar es la dispersión de las nanofibras en el PMMA seco, sin embargo, cuando se toma la muestra en suspensión, incluso si las NFC se encuentran en el material, es probable que la nanocelulosa no se adhiera fuertemente al PMMA, precipitándose durante los centrifugados. A pesar del análisis exhaustivo realizado a lo largo de todo el material no se encontraron zonas ópticamente diferentes, por lo que tampoco es posible corroborar la presencia de las NFC mediante esta técnica.

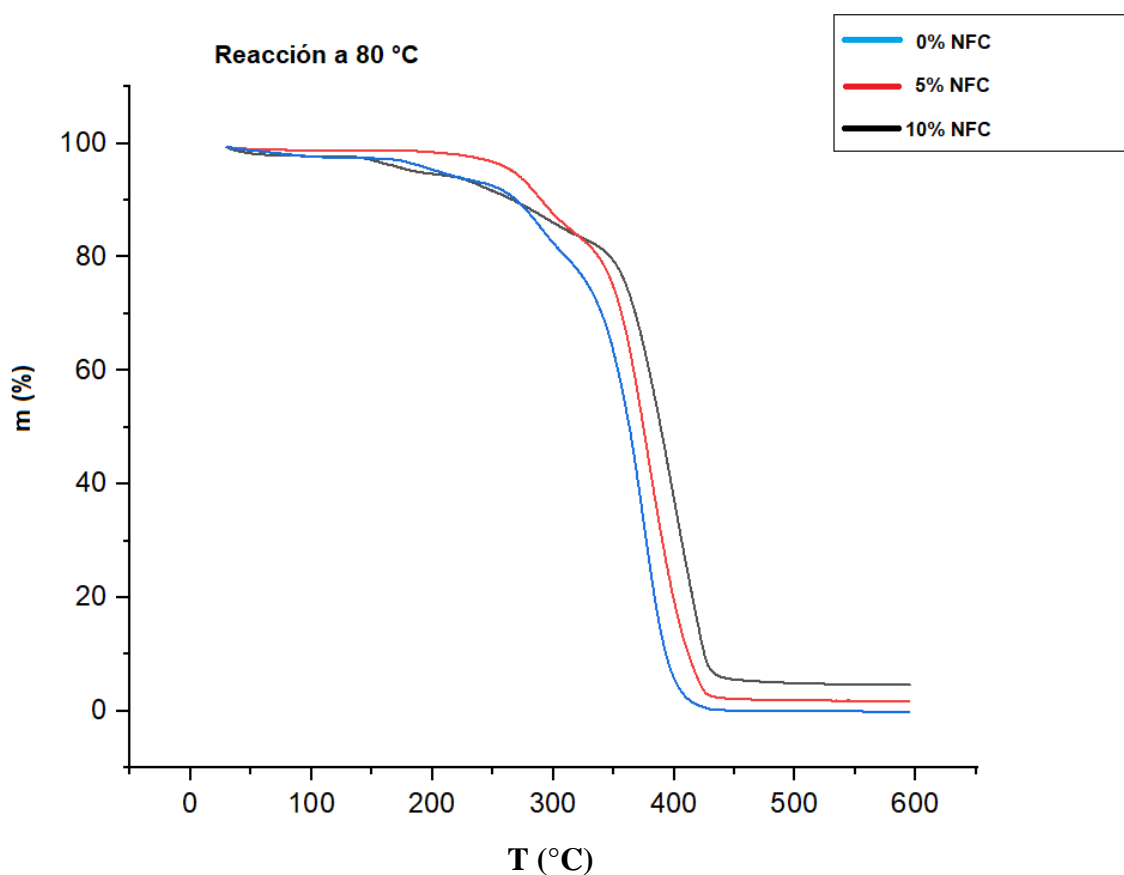
### 3.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Se utilizó esta técnica para comparar la descomposición de los compósitos y el PMMA puro a la máxima conversión obtenida en las polimerizaciones realizadas siendo 0.9 (Figura 3.15), donde se observa en las polimerizaciones realizadas a 70 °C que las nanofibras le confieren una ligera resistencia a la degradación térmica, siendo la temperatura promedio de descomposición a 342 °C para 10% de NFC y 345 °C para 5% de NFC comparado con el PMMA puro del cual la temperatura promedio de descomposición fue de 335 °C, teniendo éste una primera etapa de descomposición a partir de 172 °C, lo que indica que la presencia de NFC afectó ligeramente en la degradación del material sin cambiar significativamente en las dos concentraciones utilizadas.



**Figura 3.15** Termograma de las de películas de PMMA y PMMA/NFC de polimerizaciones realizadas a 70 °C de reacción y 0.5% de BPO, con una conversión de 0.9.

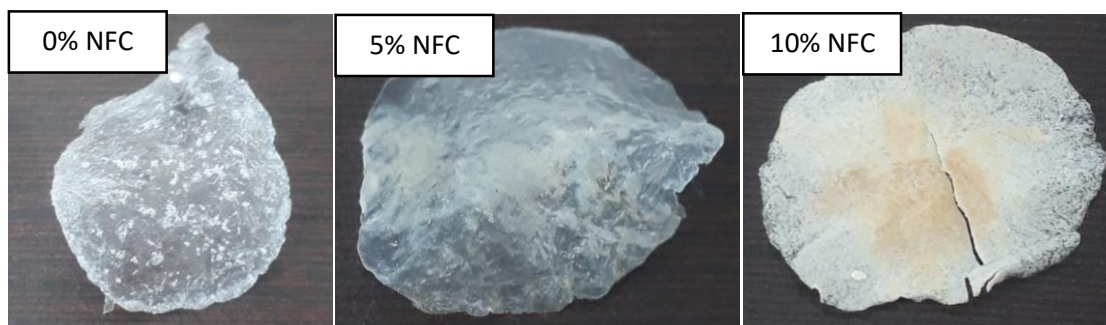
En contraste con el termograma de las reacciones a 80 °C (Figura 3.16), donde el efecto de la concentración de NFC es más pronunciado, teniendo una temperatura promedio de degradación a 354 °C para 10% de NFC y 350 °C para 5% de NFC. Se aprecia que las etapas previas de descomposición difieren ligeramente comenzando a 260 °C para 5% de NFC y a 150 °C para 10% de NFC, el cual se comporta como el PMMA puro al inicio, sin embargo, el PMMA puro difiere teniendo una primera etapa de descomposición a partir de 174 °C hasta culminar en la temperatura promedio de descomposición a 340 °C.



**Figura 3.16** Termograma de las películas de PMMA y PMMA/NFC de polymerizaciones realizadas a 80 °C de reacción y 0.5% de BPO, con una conversión de 0.9.

Estas etapas iniciales de descomposición se asocian a la ruptura de los enlaces C-C y enlaces vinílicos (Sain y col. 2012), así como la posible nanocelulosa que pudiese quedar en el material. Se puede percatar de que la masa residual arriba de 400 °C es mayor conforme a la concentración de NFC en la Figura 3.16, siendo parcialmente correcto esto también para la Figura 3.15. Sain y col. (2012) hicieron una comparación de la descomposición del PMMA y el compuesto, donde la masa que queda una vez que se ha degradado el 50% del material, concuerda con la relación del porcentaje de NFC y la variación de la temperatura de descomposición. Al aplicar el criterio anterior en los resultados de este trabajo, se obtiene una relación razonable entre el incremento de la concentración de NFC y la temperatura de degradación, pudiendo ser ésta una justificación para la presencia de nanocelulosa en el material.

Lo anterior se contrastó haciendo películas de PMMA y PMMA/NFC elaboradas a una temperatura de fundición de 190 °C, mediante un moldeo en prensa, donde visualmente se observó una diferencia del material en la película de 10% de NFC al compararla con las muestras de 5% y sin NFC, dicho cambio es no homogéneo en el material (Figura 3.17), no obstante, este cambio podría considerarse muy drástico para esa concentración relativamente baja.



**Figura 3.17** Películas de PMMA y compósitos de PMMA/NFC sometidas a temperatura de fundición de 190 °C, de polimerizaciones realizadas a 80 °C de reacción con 0.5% de BPO, con una conversión de 0.9.

CAPÍTULO IV.  
CONCLUSIONES Y  
RECOMENDACIONES

## 4.1 CONCLUSIONES

La presencia de nanofibras de celulosa en el medio de polimerización vía radicales libres de MMA evidentemente afecta la evolución de la conversión. Mediante resultados teóricos de modelación y simulación se propone que las NFC se comportan como barrera entre los radicales cortos y largos, dificultando el encuentro entre ellos y por lo tanto disminuye la terminación de estas dos especies que interactúan durante el desarrollo de la reacción, afectando tanto la conversión como los valores teóricos de  $k_{td}$  y  $k_t$ . También se propone que las NFC no interactúan químicamente con el material formado; esto se justifica con los resultados de las caracterizaciones, donde el FTIR no muestra ninguna diferencia relevante acerca de otros grupos funcionales formados, lo que es un indicio de que la interacción entre las NFC y el PMMA solo es física.

Los ajustes del modelo se realizaron con base a la probabilidad de que las NFC no obstaculicen las reacciones de terminación, por lo que se lograron predicciones razonables a conversiones bajas y medias. Los desvíos más significativos se observaron en las conversiones máximas de la reacción. Sin embargo, este resultado queda a discusión para trabajos futuros, debido a que el efecto que pueden llegar a provocar las NFC a conversiones altas en los valores de  $D_s$  no fueron explorados durante el desarrollo de este trabajo.

La presencia de las NFC después de purificar el material no quedó definida debido a que a visualmente los materiales de PMMA/NFC cambian su aspecto, además los resultados obtenidos con el TGA muestran un ligero aumento en las temperaturas de descomposición promedio y masa residual. Sin embargo, el análisis FTIR no mostró señales contundentes acerca de la presencia de las nanofibras, así como en la microscopía polarizada, donde no se observan las interacciones lumínicas que presentan éstas, observándose únicamente el PMMA. La microscopía SEM mostró las perlas del polímero obtenido y otras partículas de menor tamaño y forma, no obstante, no queda claro si las demás morfologías se tratan de las NFC o de PMMA de menor peso molecular.

Lo mencionado anteriormente permite especular sobre la presencia de las nanofibras en el material, ya que debido a su dispersión desconocida las NFC pueden acumularse en algunas zonas del material, culminando en un compuesto no homogéneo, o también pueden llegar a separarse durante los lavados del material.

## 4.2 RECOMENDACIONES

En este trabajo se hace uso de muchas variables tanto teóricas como experimentales, por lo que aún al haber obtenido los suficientes resultados experimentales para graficar un comportamiento, una mejor capacidad predictiva del modelo a utilizar requerirá un análisis estadístico más elaborado con un trabajo experimental aún más complejo, mayor tiempo y equipo de muestreo con una exactitud infalible. Se recomienda repetir el muestreo en cada tiempo al menos 4 veces, especialmente a conversiones altas donde la tasa de exactitud disminuye con mayor facilidad debido a los coágulos del polímero que se forman, al taponamiento del equipo de muestreo, así como la capacidad del equipo utilizado de mantener el medio isotérmico en el experimento.

Cabe mencionar que el muestreo fue inesperadamente más sencillo a mayor concentración de NFC a pesar de tener conversiones más altas en menor tiempo, produciéndose menos taponamientos y una obtención de datos más ágil.

Se recomienda también, para una mayor exactitud, tener un método de enfriamiento efectivo una vez que se obtienen las muestras para así contar con una terminación abrupta de la polimerización en el momento en que se requiere.



## 1. ANEXOS

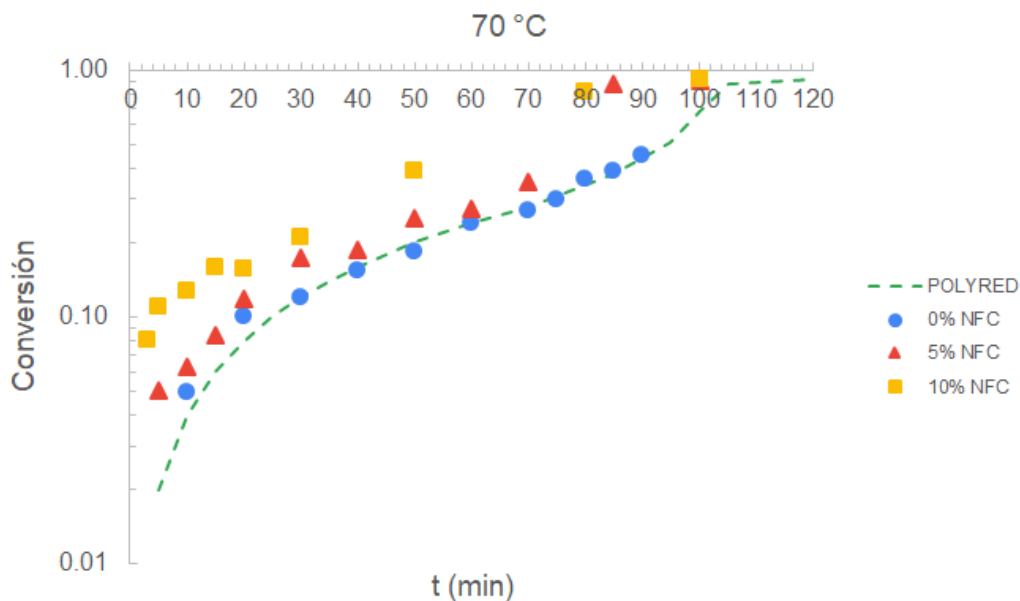
### ANEXO A

**Tabla A1. TEMPERATURAS INICIALES (Ti) Y FINALES (Tf) DE LAS REACCIONES REALIZADAS**

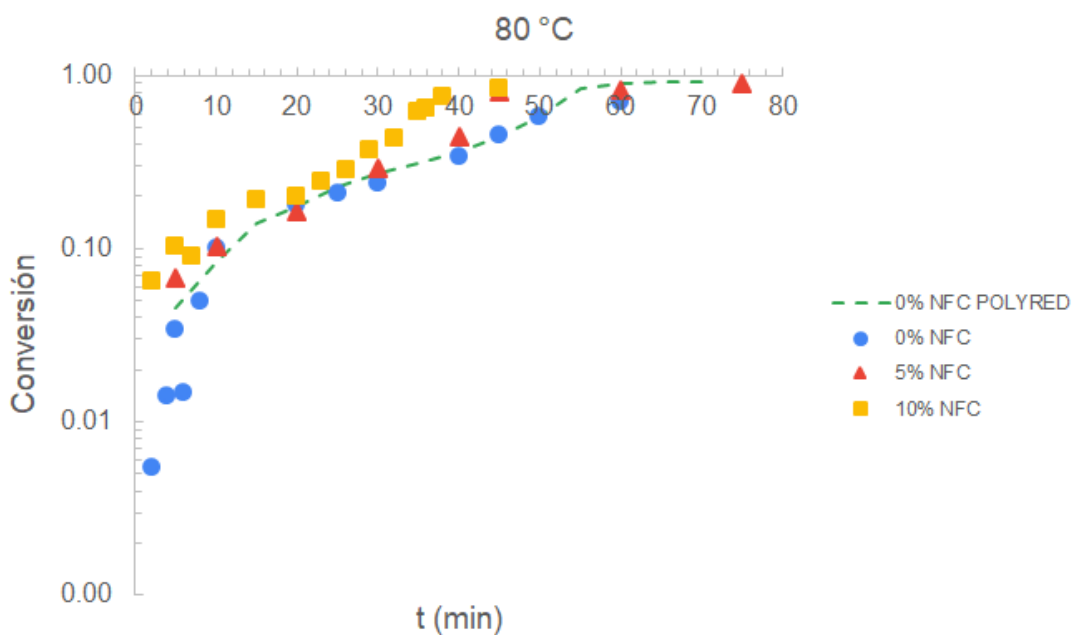
| Experimento | % NFC | Ti | Tf | Experimento | % NFC | Ti | Tf |
|-------------|-------|----|----|-------------|-------|----|----|
| E15         | 10    | 70 | 70 | E4          | 5     | 80 | 83 |
| E16         | 10    | 70 | 73 | E5          | 0     | 80 | 82 |
| E17         | 0     | 70 | 68 | E6          | 0     | 80 | 82 |
| E21         | 10    | 70 | 71 | E8          | 5     | 80 | 81 |
| E22         | 5     | 70 | 71 | E10         | 5     | 80 | 82 |
| E23         | 10    | 70 | 73 | E11         | 5     | 80 | 83 |
| E24         | 10    | 69 | 71 | E12         | 0     | 80 | 81 |
| E25         | 10    | 70 | 71 | E13         | 10    | 80 | 83 |
| E26         | 5     | 70 | 71 | E14         | 10    | 80 | 83 |
| E28         | 5     | 70 | 71 | E18         | 0     | 80 | 80 |
| E29         | 5     | 70 | 68 | E19         | 0     | 80 | 81 |
| E30         | 0     | 70 | 70 | E27         | 5     | 80 | 80 |
| E32         | 5     | 70 | 71 | E31         | 5     | 79 | 80 |
| E34         | 5     | 70 | 72 | E33         | 5     | 79 | 81 |
| E36         | 10    | 70 | 71 | E35         | 5     | 80 | 81 |
| E38         | 5     | 70 | 71 | E37         | 5     | 80 | 80 |
| E41         | 5     | 70 | 70 | E39         | 10    | 80 | 80 |
| E42         | 10    | 70 | 70 | E40         | 10    | 80 | 80 |
| E43         | 10    | 70 | 70 |             |       |    |    |

## ANEXO B

### CURVAS DE CONVERSIÓN CONTRA TIEMPO EN ESCALA LOGARÍTMICA



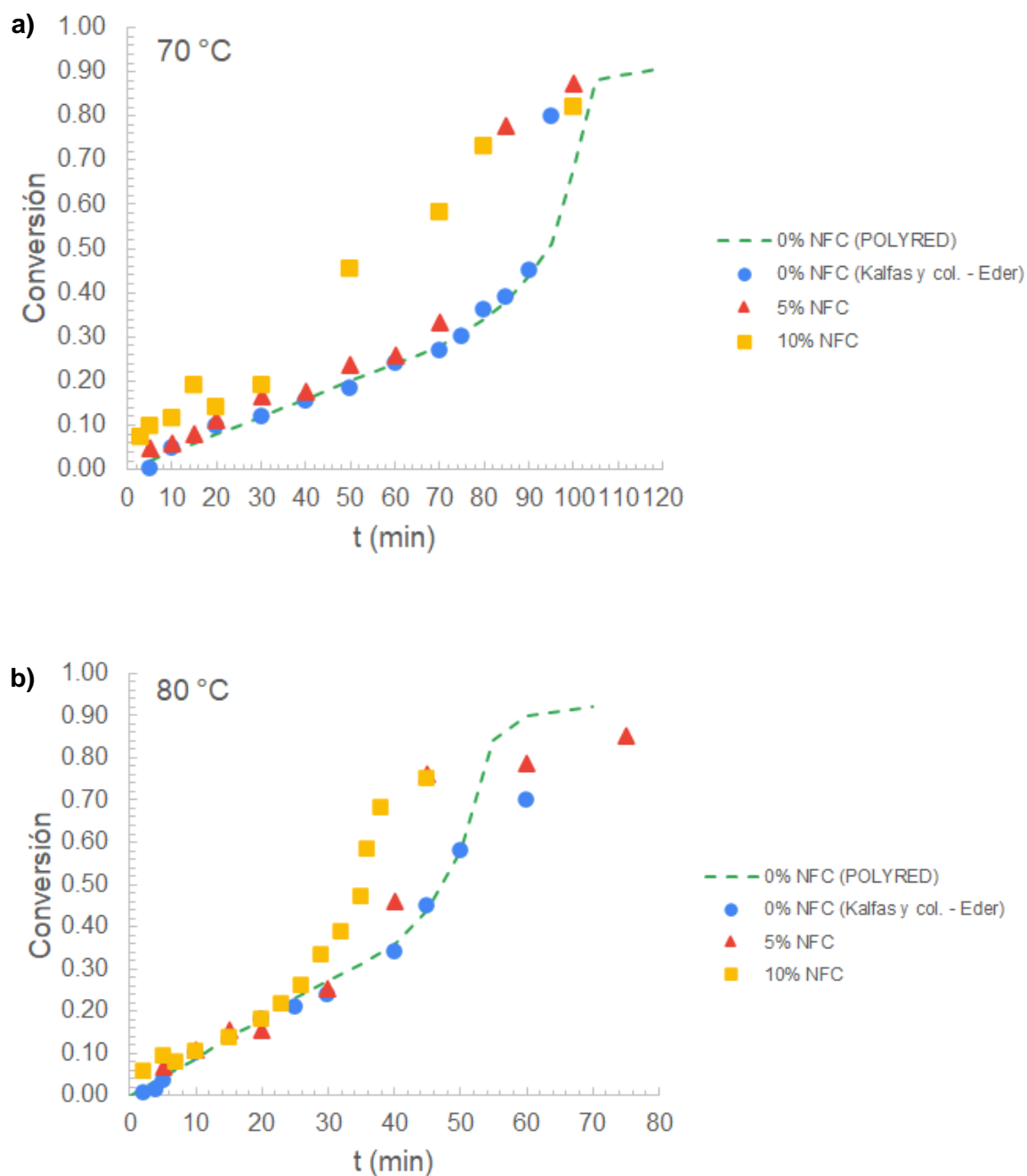
**Figura B.1** Evolución de la conversión de la polimerización de MMA con 0.5% de BPO y a las condiciones mostradas. Simbolos; datos experimentales, línea discontinua: modelado en POLYRED (Kalfas y col. 1993).



**Figura B.2** Evolución de la conversión de la polimerización de MMA con 0.5% de BPO y a las condiciones mostradas. Simbolos; datos experimentales, línea discontinua: modelado en POLYRED (Kalfas y col. 1993).

## ANEXO C

### CURVAS DE CONVERSIÓN CONTRA TIEMPO CON ELIMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE NFC UTILIZADO



**Figura C.1** Evolución de la conversión de la polimerización de MMA con la diferencia del porcentaje de NFC utilizado, con 0.5% de BPO y a 70 °C (a) y 80 °C (b). Símbolos; datos experimentales, línea discontinua: modelado en POLYRED (Kalfas y col. 1993).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Einstein (1956). Investigations on the Theory of the brownian movement. Courier Corporation.
2. A.F. Turbak, F.W. Snyder, K.R. Sandberg (1983). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses and comercial potential. Journal of Applied Polymer Science: Applied polymer symposium, 37, 815-827.
3. A. Isogai, S. Kimura, Y. Nishiyama, T. Saito (2007a). Cellulose nanofibres prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. Biomacromol 8(8):2485–2491.
4. A. Isogai, S. Kimura, Y. Nishiyama, T. Saito (2007b) Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. Biomacromol 8:2485–2491.
5. A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi (2011). TEMPO-Oxidized cellulose nanofibers. Nanoscale. 3, 71-85.
6. A. Isogai, Y. Kato (1998). Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation. Cellulose 5(3):153–164.
7. A.N. Nakagaito, S. Iwamoto, H. Yano (2005). Bacterial cellulose: the ultimate nanoscalar cellulose morphology for the production of high-strength composites. Applied physics a materials science & processing. 80, 93-97.
8. A Von. Smoluchowski (1906). Ann. Phys, 326, 756.
9. C. F. Castro-Guerrero, D. G. Gray (2014). Chiral nematic phase formation by aqueous suspensions of cellulose nanocrystals prepared by oxidation with ammonium persulfate. Cellulose. 21:2567–2577

10. D. K. Garg, C. A. Serra, Y. Hoarau, D. Parida, M. Bouquey, R. Muller (2014). *Macromolecules*, 47, 7370.
11. D. Meimaroglou, C. Kiparissides (2010). A novel stochastic approach for the prediction of the exact topological characteristics and rheological properties of highly-branched polymer chains. *Macromolecules*, 43(13), 5820–5832.
12. D. S. Achilias, D. S. (2007). A review of modeling of diffusion controlled polymerization reactions. *Macromolecular Theory and Simulations*, 16(4), 319–347.
13. D. S. Achilias, C. Kiparissides (1988). *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 1303.
14. D. S. Achilias, G. D. Verros (2010). *J. Appl. Polym. Sci.*, 116, 1842; b) D. S. Achilias, Personal communication.
15. D. Victoria-Valenzuela, J. Herrera-Ordoñez, G. Luna-Barcenas (2016). Toward a general methodology for modeling difusive-controlling reactions in free radical polymerization. *Macromolecular Theory and Simulations*. 25, 28–44.
16. F. Bueche (1962). *Physical properties of polymers*. Interscience publishers.
17. F. L. Marten, A. E. Hamielec (1979). *ACS Symp. Ser.*, 104, 43.
18. G. A. Kalfas, H. Yuan, W. H. Ray (1993). “Modeling and experimental studies of aqueous suspension polymerization processes. 2. Experiments en Batch reactors”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32. 1831-1838.
19. G. A. Kalfas, W. H. Ray (1993), "Experimental studies and mathematical modeling of aqueous suspension polymerization reactors (Styrene and MethylMethacrylate)." *Dissertation Abstracts International (DAI)*, vol. 54(04B): 2092 (1992).

20. G. Odian (2004). "Principles of polymerization", 4th Ed., John Wiley and Sons. Hoboken.
21. G. A. O'Neil, M. B. Wisnudel, J. M. Torkelson (1998). An evaluation of free volumen approaches to describe the gel effect in free radical polymerization. *Macromolecules*. 31, 4537-4545.
22. H. G. V. Schulz, F. Blaschke-Freiburg (1941). Polymerization reactions with explosive course. About the kinetics of chain polymerization. XII. *Z. Electrochem.* Bd. 47. Nr. 11. 1941.
23. J. H. Jang, B. R. So, H. J. Yeo, H. J. Kang, M. J. Kim, J. J. Lee, S. K. Jung, Y. H. Jung (2021). Preparation of cellulose microfibril (CMF) from *Gelidium amansii* and feasibility of CMF as a cosmetic ingredient. *Carbohydrate polymers* 257.
24. J. N. Cardenas, K. F. O'Driscoll (1976). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 14, 883.
25. J. N. Cárdenas, K. F. O'Driscoll (1977). High conversión polimerization. II. Influence of chain transfer on the gel effect. *Journal of polymer science*. 15, 1883-1888.
26. J. Coreño-Alonso, M. T. Méndez-Bautista (2010). Relación estructura-propiedades de polímeros. *Educación química*. 21 (4), 291-299.
27. J. S. Vrentas, J. L. Duda, H. C. Ling (1984). *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 22, 459
28. E.E. Kiziltas, A. Kiziltas, S.C. Bollin, D.J. Gardner (2015). Preparation and characterization of transparent PMMA cellulose-based nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*. 127, 381-389.

29. E. Vivaldo-Lima, Y. Mohammadi, A. Penlidis (2021). Special Issue: Modeling and Simulation of Polymerization Processes. *Processes*, 9(5), 821.
30. L.A. Macclesh-del Pino, A. B. Morales-Cepeda, C. F. Castro-Guerrero, U. L. Silva (2021). One step in situ synthesis of Ag/AgCl nanoparticles in a cellulose nanofiber matrix for the development of energy storage paper. *Cellulose*. 28 (15), 1-13.
31. M. Buback, G. T. Russell (2023). Detailed analysis of termination kinetics in radical polymerization. John Wiley and Sons.
32. M. C. Griffiths, J. Strauch, M. J. Monteiro, R. G. Gilbert (1998). *Macromolecules*. 31, 7835.
33. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart (1951). *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5395.
34. N. Isobe, M. Sekine, S. Kimura, M. Wada, S. Kuga (2011). Anomalous reinforcing effects in cellulose gel-based polymeric nanocomposites. *Cellulose*. 18, 327–333.
35. N. Tefera, G. Weickert, K. R. Westerterp (1997). *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 1663.
36. P. Derboven, D. R. D'hooge, M.-F. Reyniers, G. B. Marin, C. Barner-Kowollik (2015). *Macromolecules*. 48, 492
37. P. G. de Gennes (1971), *Chem. Phys.*, 55, 572.
38. P. Yurkanis (2008). *Química Orgánica*. Pearson. University of California, Santa Barbara. 5ta Ed. 1448 pag.
39. R.A. Meyers (2001). *Encyclopedia of physical science and technology*. Academic Press. San diego. 3rd Ed.

40. Norrish, R. G. W., & Brookman, E. F. (1939). The Mechanism of Polymerization Reactions. I. The Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 171(945), 147–171.
41. R. G. Gilbert, in Emulsion Polymerization (1995). A mechanistic approach. Academic Press, London, a) p. 121, b) p. 37
42. R. G. W. Norrish, R. R. Smith (1942). Catalyzed polymerization of Methylmethacrylate in the liquid phase. Nature. 150, 336-337.
43. R. L. Christiansen (1990). Computer-Aided Design of Polymerization Reactors. Dissertation Abstracts International, vol. 51(3) (Sep. 1990).
44. S. Ahmad, S. Ahmad, S. A. Agnihotry. Bull Mater Sci 2007, 30, 31
45. S. Ifuku, M. Morimoto, H. Saimoto, M. Tsuji, H. Yano (2009a). Synthesis of silver nanoparticles templated by TEMPO-mediated oxidized bacterial cellulose nanofibers. Biomacromol 10(9):2714–2717.
46. S. Ifuku, M. Morimoto, H. Saimoto, M. Tsuji, H. Yano (2009b). Synthesis of silver nanoparticles templated by TEMPO-Mediated oxidized bacterial cellulose nanofibers. Biomacromol 10:2714–2717.
47. S. Sain, D. Ray, A. Mukhopadhyay, S. Sengupta, T. Kar, C. J. Ennis, P. K. S. M. Rahman (2012). Synthesis and characterization of PMMA-Cellulose nanocomposites by in situ polymerization technique. Wiley Periodicals. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 000, 000–000
48. S. T. Balke, A. E. Hamielec (1973) J. Appl. Polym. Sci., 17, 905.



49. S. W. Benson, A. M. North (1962). The kinetics of free radical polymerization under conditions of diffusion-controlled termination. *Journal of the American Chemical Society*, 84(6), 935–940.
50. T. J. Tulig, M. Tirrell, *Macromolecules* 1981, 14, 1501.
51. T. P. Nevell, S. H. Zeronian (1985). *Cellulose chemistry and its applications*. Halsted Press, John Wiley, New York. 552 pag.
52. T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama, A. Isogai (2007). Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*. 8, 2485 – 2491.
53. T. Zimmerman, E. Pohlerand, T. Geiger (2004). Cellulose fibrils for polymers reinforcement. *Advanced engineering materials*. 6 (9), 754-761.
54. V. E. Trommsdorff, H. Kohle, P. Lagally (1948). Polymerization of Methylmethacrylate. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1 (3), 169-198.
55. W. Y. Chiu, G. M. Carratt, D. S. Soong, *Macromolecules* 1983, 16, 348.