

## Modelado y Control de la Composición de Copolímeros Usando el Método de la Propiedad Instantánea en Diferentes Químicas de Polimerización

Diana B. Esqueda Velázquez<sup>a</sup>, Héctor R. López González<sup>a</sup>, Enrique Saldívar Guerra<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>) Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, Col. San José de los Cerritos, CP 25294  
\* enrique.saldivar@ciqa.edu.mx

**Resumen:** El método de la propiedad instantánea [1,2] se ha utilizado por varias décadas en la síntesis de moléculas de polímero de arquitectura definida para el control de las características estructurales críticas de estos materiales, en particular, para el control de la distribución de pesos moleculares y/o la composición del copolímero [2]. A través de los años, en nuestro grupo hemos aplicado esta técnica en procesos de polimerización en emulsión y, más recientemente, en polimerizaciones aniónica y por apertura de anillo. En este trabajo se revisa este método, se demuestra su aplicabilidad en diferentes químicas de polimerización y se discuten nuestros resultados recientes en polimerización por apertura de anillo. El objetivo en este último caso fue sintetizar un copolímero aleatorio de poliéster (poli( $\epsilon$ -caprolactona-co-brasilato de etileno)) de composición constante, con cristalinidad reducida, para controlar su velocidad de degradación hidrolítica vía la distribución uniforme del comonomero de cadena larga (brasilato de etileno) a lo largo de la cadena copolimérica.

### Introducción

En las polimerizaciones por crecimiento de cadena, tales como las polimerizaciones por radicales libres o por catálisis de coordinación, la formación de cada cadena polimérica se efectúa en tiempos muy cortos,  $\sim 1$  s o menos. Las características  $P(t)$  ( $t$ =tiempo de reacción) de la cadena formada, por ejemplo su longitud o su composición, dependerán de las condiciones instantáneas existentes en el reactor en el momento en que se forma la cadena, condiciones manipulables en buena medida ( $F_{in}(t)$ ,  $T(t)$ ,  $I(t)$ ...); mismas que incluyen, por ejemplo, el flujo de entrada de algún reactivo,  $F_{in}(t)$ , la temperatura del medio de reacción,  $T(t)$ , la concentración de iniciador remanente,  $I(t)$ , etc.

Generalmente, en la producción de un polímero a nivel industrial, se desea mantener constantes ciertas propiedades de las cadenas que se forman a diferentes tiempos de reacción ( $P(t) = \text{cte.}$ ); es decir, que las cadenas que se van formando a diferentes tiempos en el proceso, tengan propiedades uniformes. Sin embargo, en otros casos, es posible que se desee que las propiedades de las cadenas formadas sigan otra trayectoria (no constante), pero pre-especificada,  $\phi(t)$ , a través del tiempo de reacción tal que  $P(t) =$

$\phi(t)$ . Este último caso es particularmente interesante en procesos de polimerización vivientes, en los que el tiempo de formación de cada cadena es comparable al tiempo que dura el proceso completo (típicamente en el orden de horas). En estos casos, es posible que se desee formar, por ejemplo, un copolímero en gradiente, cuya composición a lo largo de la cadena vaya variando en una forma prescrita ( $\phi(t)$ ). En cualquier caso, tanto cuando se tiene una formación casi instantánea de la cadena, como cuando se tienen polimerizaciones vivientes con tiempos largos de formación de cadenas, las condiciones de reacción instantáneas determinan la composición instantánea promedio de los segmentos de cadenas que se están formando, o la longitud promedio en el caso no viviente. Esta característica implica que, si se manipulan las condiciones instantáneas de la reacción a lo largo del proceso, se pueden controlar las propiedades de las cadenas formadas (o de los segmentos formados en el caso viviente) siguiendo una trayectoria prescrita ( $P(t) = \phi(t)$ ). Este principio constituye la esencia del método de la propiedad instantánea (MPI), que se ha utilizado en la ingeniería de reacciones de polimerización por más de 30 años, e incluso

antes en forma más burda en procesos industriales.

Aunque ciertas formas de esta técnica aparecieron en la literatura científica en la década de los 1980s orientadas a controlar la composición de copolímeros en polimerización en emulsión [3,4], el primer reporte sistemático y generalizado que utiliza esta técnica parece ser el de Kozub y MacGregor en 1992, seguido del trabajo de Saldívar y Ray en 1997. La principal diferencia de estos trabajos con respecto a las aplicaciones de la década anterior, residen en que extienden el control a más de una variable (por ejemplo, composición del copolímero y del peso molecular simultáneamente) y proporcionan un marco teórico más general. Es importante señalar que la aplicación de esta técnica requiere del uso de un reactor operando en régimen semicontinuo (en el caso de que se requiera alimentar un flujo de reactivo), o por lotes (cuando únicamente se varían condiciones de operación, como la temperatura, que no implican entrada o salida de material del reactor).

En este trabajo se reportan las aplicaciones que hemos realizado de esta técnica a lo largo de tres décadas en tres diferentes químicas de polimerización: i) polimerización en emulsión, ii) polimerización aniónica; y iii) polimerización por apertura de anillo, lo que demuestra su versatilidad y amplio rango de aplicaciones.

## Parte experimental y metodológica

**Proceso en emulsión.** Los materiales utilizados fueron los monómeros de metacrilato de metilo (MMA,  $M_1$ ) y acetato de vinilo (AcV,  $M_2$ ), persulfato de potasio (iniciador), dodecil sulfato de sodio (tensoactivo), cloroformo (agente de transferencia de cadena, ATC) y agua deionizada. La pureza y tratamiento de los mismos, así como el procedimiento experimental seguido están detallados en [2]. La carga inicial del reactor sólo involucró al acetato de vinilo (monómero "lento") en su totalidad y una pequeña porción de MMA para lograr una composición 50/50 en peso. El resto de MMA se alimentó en forma semicontinua para mantener dicha

composición. Similarmente, el cloroformo se alimentó en forma semicontinua para mantener un peso molecular aproximadamente constante. El control de composición en este sistema representa un reto significativo dada la disparidad en la reactividad de los monómeros ( $r_1=20$  y  $r_2=0.015$ ) [5].

**Copolimerización aniónica.** Se estudiaron dos sistemas, pero uno de ellos es de carácter confidencial pues fue desarrollado con un socio industrial; sin embargo, el segundo de ellos fue con los monómeros mirceno y 4-metil estireno, utilizando butil litio como iniciador aniónico y ciclohexano como solvente. Las especificaciones de los materiales utilizados y los procedimientos están descritos en [6].

**Copolimerización por apertura de anillo.** Los monómeros (M) utilizados fueron  $\epsilon$ -caprolactona (CLA,  $M_1$ ) y brasilato de etilo (BE,  $M_2$ ). El sistema de iniciador/catalizador usado fue BzOH:TBD (alcohol bencílico: triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno) y los experimentos de copolimerización se efectuaron en solución de tolueno (S) a 100 °C. La formulación usada (moles) fue:

$$M1/M2/BzOH/TBD/S = 500/500/2.5/12.5/1000$$

La calidad y preparación de los reactivos y el procedimiento de reacción se detallan en la tesis de maestría (CIQA) de Diana Esqueda [7]. La composición objetivo del copolímero fue constante a 50/50 molar.

## Procedimiento de cálculo para aplicación del método de la propiedad instantánea

1. Se construye un modelo matemático (MM) para la copolimerización (modelo terminal). Modelo resultante: conjunto de ODE's, incluyendo balances de masa y (opcionalmente) de energía.
2. Se mide experimentalmente la cinética de homopolimerizaciones y copolimerización y se estiman las  $k_{p_{ij}}$  ( $i, j=1, 2$ ; constantes cinéticas de homopropagación y propagación cruzada). Se fija  $M_1$  como monómero de consumo más rápido.
3. Se fija un objetivo de control; en este caso, la composición objetivo del copolímero como función del tiempo de reacción (en nuestro caso en forma de fracción mol  $F_1$ ):  $F_{1target}(t)$ . Caso común:  $F_{1target}(t) = cte$ .

4. Para calcular el flujo óptimo de  $M_1$ , las EDO's se integran reemplazando el balance de masa del monómero 1 por la ecuación de restricción algebraica (MPI):

$$F_{1\text{target}}(t) = F_1(t) = F_1(r_1, r_2, f_1)$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \rightarrow f_1 \rightarrow M_1$$

$r_1$ ,  $r_2$  y  $f_1$  son las dos relaciones de reactividad y la fracción mol del monómero 1 en la mezcla remanente de reacción, respectivamente. La relación entre  $F_1$  y  $f_1$  está dada por la ecuación del modelo terminal de Mayo-Lewis [5].

5. El flujo óptimo del monómero  $Q_1(t)$  se calcula durante la integración usando:

$$\frac{dM_1}{dt} = Q_1 - R_{p1}V$$

$$Q_1 = \frac{dM_1}{dt} + R_{p1}V$$

donde  $R_{p1}$  es la tasa de polimerización del monómero 1 y  $V$  es el volumen de reacción.

6. El flujo calculado se implementa experimentalmente y, dado que  $R_{p,\text{predicted}}$  puede diferir de  $R_{p,\text{experimental}}$  se realizan ciclos iterativos:

Cálculo de trayectoria – prueba experimental– ajuste del modelo, hasta alcanzar convergencia

## Resultados y discusión

**Proceso en emulsión.** Los resultados y el proceso detallados fueron publicados en [2]. Aquí sólo se repiten los resultados más relevantes como ilustración de la versatilidad del método (MPI).

Se llevaron a cabo en total 12 reacciones para la PE del sistema MMA/AcV, incluyendo experimentos exploratorios (4), de ajuste de parámetros (4), y ciclos iterativos (4) hasta alcanzar convergencia entre modelo y experimento.

La Fig. 1 muestra los flujos óptimo y subóptimo de MMA y de ATC para lograr composición constante del copolímero 50/50 molar y peso molecular constante.

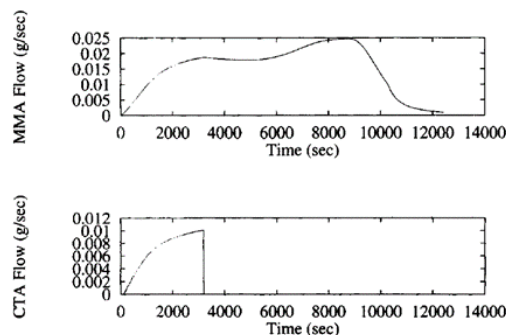


Figura 1. Flujos óptimo y subóptimo de MMA y agente de transferencia de cadena, respectivamente, para alcanzar copolímero de composición constante 50/50 molar y peso molecular constante, en copolimerización en emulsión. Reproducido con permiso de Wiley de [2].

En la Fig. 2 se muestra la evolución de la composición del copolímero ( $F_1$ ) a lo largo de la reacción controlada, comparada con un proceso *batch*.

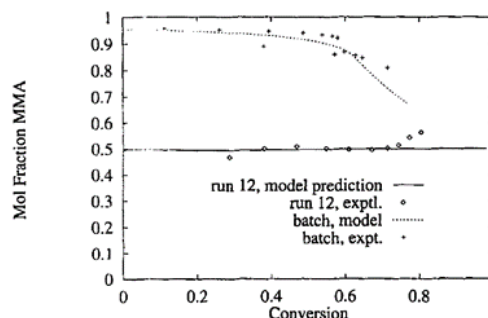


Figura 2. Evolución de la composición del copolímero ( $F_1$ ) en la copolimerización en emulsión de MMA/AcV determinado por  $^1\text{H-RMN}$ , comparación del proceso controlado (experimento 12) vs. reacción *batch* sin control. Reproducido con permiso de Wiley de [2].

**Copolimerización aniónica.** Como se mencionó antes, por razones de confidencialidad, no es posible revelar los resultados del sistema de copolimerización que se desarrolló para aplicación industrial, pero el MPI se aplicó exitosamente en ese caso para controlar la composición (constante) de un sistema de copolimerización aniónica en semicontinuo de dieno-monómero vinílico con aleatorizante, previo ajuste de un modelo cinético que tomaba en cuenta los efectos de la composición de la mezcla de monómeros y de la concentración de aleatorizante en la velocidad de reacción. En paralelo, se corrieron algunos experimentos para validar y confirmar la aplicabilidad de la técnica de MPI a sistemas aniónicos con el sistema de copolimerización mirceno (dieno)

con 4-metil estireno, utilizando butil litio como iniciador. Sólo se hicieron pruebas preliminares y por ello no se muestran aquí, pero los resultados sugieren que también para este sistema es posible controlar la composición para mantenerla constante.

**Copolimerización por apertura de anillo.** El sistema estudiado en este caso fue el de la copolimerización de  $\epsilon$ -caprolactona ( $M_1$ ) y brasilato de etilo ( $M_2$ ), utilizando un sistema de iniciación organocatalítica (BzOH:TBD) en solución en tolueno. El objetivo en este caso fue obtener un copolímero con composición 50/50 molar para favorecer su degradación en tiempos relativamente cortos en comparación con un sistema de composición no controlada. El sistema no controlado tiende a formar regiones cristalinas que son difíciles de penetrar en un proceso de degradación (hidrólisis), natural o forzado, con fines, por ejemplo, de reciclado. Por otro lado, al mantener una composición 50/50, se reduce la cristalinidad del material debido a que el BE es un comonómero con un grupo colgante grande, lo que favorece la formación de regiones amorfas en el copolímero y, por ende, la penetración de humedad y consecuente hidrólisis. Previamente a los experimentos de copolimerización controlada, se corrieron experimentos de homopolimerización y de copolimerización para determinar constantes cinéticas de homopropagación y de propagación cruzada (relaciones de reactividad  $r$ ), respectivamente. Las relaciones de reactividad encontradas fueron  $r_1=7.10$  y  $r_2=0.19$ , lo que indica una preferencia muy grande por la adición de la CLA en la copolimerización. La Fig. 3 muestra los datos experimentales y los predichos con un modelo de copolimerización para este sistema con las relaciones de reactividad ajustadas.

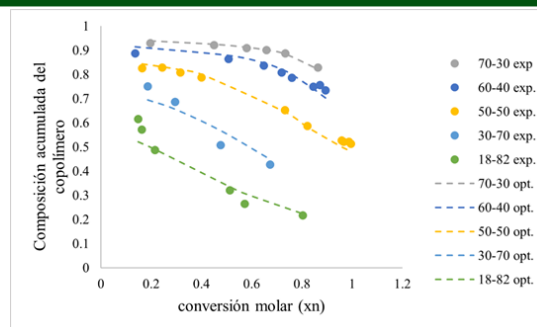


Figura 3. Composición acumulada (fracción molar  $F_1$ ) del copolímero para reacciones con cinco diferentes composiciones iniciales. Símbolos, datos experimentales; líneas punteadas, modelo terminal con  $r_1=7.10$  y  $r_2=0.19$ . Copolimerización por apertura de anillo de  $\epsilon$ -CLA y BE a 100 °C en solución de tolueno (M:S 1:1 en masa), con relaciones molares M (total) a iniciador (BzOH) entre 250 y 400 (condiciones específicas disponibles en [7]).

Una vez que se estimaron las constantes cinéticas, se utilizó el MPI para predecir la trayectoria óptima del monómero rápido ( $M_1=CLA$ ) para obtener composición constante ( $f_1=0.50$ ) en el copolímero. El resultado exitoso se obtuvo en la primera iteración y se ilustra en la Fig. 4B, en la que se muestra la evolución de la composición del copolímero en la reacción controlada. Para comparación, contraste esta gráfica con los datos en amarillo en la Figura 3, que representan un proceso *batch* con composición equivalente en la carga (50/50), pero sin control. En el caso *batch* hay una deriva de composición desde más de 0.8 para  $F_1$  a bajas conversiones hasta  $\sim 0.5$  a conversión total, resultando en un copolímero muy heterogéneo.

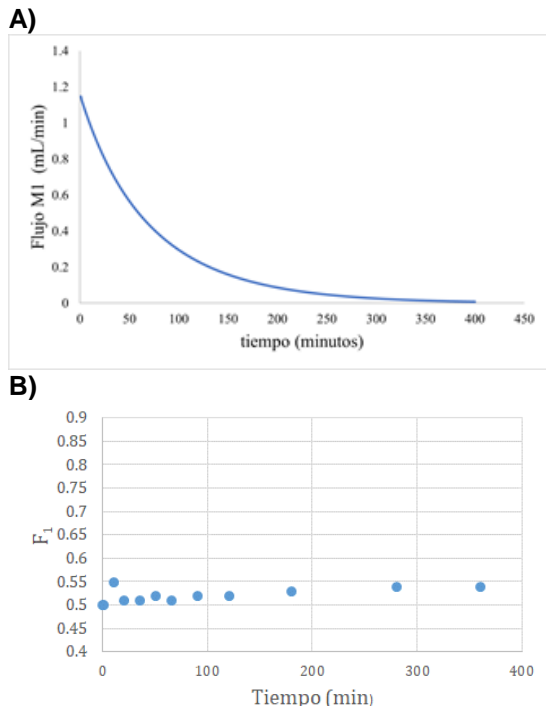


Figura 4. A) Flujo óptimo calculado e implementado experimentalmente de  $M_1$  ( $\epsilon$ -CLA) para obtener copolímero con composición constante (fracción molar  $F_1=0.5$ ); y B) Evolución experimental de la composición del copolímero ( $F_1$ ) para el proceso controlado de copolimerización semicontinua con el flujo mostrado en A para el  $M_1$ . Copolimerización por apertura de anillo de  $\epsilon$ -CLA y BE a 100 °C en solución de tolueno con sistema de iniciación organocatalítico (BzOH/TBD) con  $M_1/M_2/BzOH/TBD/S = 500/500/2.5/12.5/1000$ .

### Conclusiones

Se concluye que el método de la propiedad instantánea se puede aplicar exitosamente en diferentes químicas de polimerización, tanto en sistemas vivientes como no vivientes.

### Referencias

- [1] Kozub, D.J.; MacGregor, J.F. Feedback Control of Polymer Quality in Semi-batch Copolymerization Reactors. *Chem. Eng. Sci.* **1992**, *47(4)*, 929.
- [2] Saldívar, E.; Ray, W.H. Control of Semicontinuos Emulsion Copolymerization Reactors. *AIChE J.* **1997**, *43(8)*, 2021.
- [3] Broadhead, T. O.; Hamielec, A.E.; MacGregor, J.F. Dynamic modelling of the batch, semi-batch and continuous production of styrene/butadiene copolymer by emulsion polymerization. *Die Makromol. Chem.* **1985**, *10/11*, 105.

[4] Hamielec, A. E.; MacGregor, J.F.; Penlidis, A. Multicomponent free-radical polymerization in batch, semi-batch and continuous reactors. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1987**, *10/11*, 521.

[5] Odian, G. Principles of Polymerization, 4<sup>th</sup> Ed. Wiley Interscience, Hoboken, 2004.

[6] González-Villa, J.; Saldívar-Guerra, E.; Díaz de León-Gómez, R. E.; López González, H.R.; Infante-Martínez, J.R. Kinetics of the Anionic Homopolymerizations of  $\beta$ -Myrcene and 4-Methylstyrene in Cyclohexane Initiated by *n*-Butyllithium, *J. Polym. Sci. Part A: Poly. Chem.* **2019**, *57*, 2157–2165.

[7] Esqueda Velázquez, D.B. Estudio cinético, determinación de relaciones de reactividad y modelado matemático de la copolimerización de ésteres cíclicos vía polimerización por apertura de anillo (ROP), Tesis de Maestría en Tecnología de Polímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada, diciembre 2023, Saltillo, Coah.