

Polimerización radicalica del cianoacrilato de n-butilo

Leslie Reguera Núñez, Ricardo Martínez Sánchez* y Rubén Alvarez Brito.**

Departamento de Química Física, Facultad de Química, Universidad de la Habana. *Laboratorio de Polímeros, Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de la Habana, Calzada de Zapata y Calle G, El Vedado, Plaza de la Revolución, Ciudad de La Habana, **Centro de Biomateriales, Universidad de la Habana, Cuba.

Recibido: 11 de enero de 2003. Aceptado: 26 de enero de 2003.

Palabras clave: cinética, polimerización radicalica, cianoacrilatos, cianoacrilato de n-butilo.
Key words: kinetic, radical polymerization, cyanoacrylates, butyl cyanoacrylate.

RESUMEN. Se realizó el estudio cinético de la polimerización radicalica del cianoacrilato de n-butilo por dilatometría. Para el cálculo de la pseudoconstante de velocidad (k') se aplicó un nuevo método de tratamiento de los datos experimentales, al que se nombró método del ajuste exponencial, que consiste en ajustar directamente los valores de $h f(t)$ (donde h es la altura del líquido en el capilar del dilatómetro) a una función exponencial. Este método permite determinar la constante de velocidad sin conocer los valores de h_0 y h_{∞} . Su validez fue comprobada aplicándolo previamente a la polimerización radicalica del metacrilato de metilo. Los valores de la pseudoconstante de velocidad (k') determinados fueron comparados con los obtenidos a partir de otros métodos conocidos: el integral y el de Guggenheim. Se compararon además, los valores determinados experimentalmente con los obtenidos a partir de datos reportados. Para la polimerización radicalica del cianoacrilato de n-butilo se determinaron el orden respecto a la concentración de iniciador y el valor de k' , este último empleando dos métodos diferentes para el procesamiento de los datos experimentales: el integral y el del ajuste exponencial. Los resultados permitieron comprobar que la velocidad de polimerización del cianoacrilato de n-butilo se ajusta al comportamiento normal de la polimerización radicalica: de primer orden con respecto al monómero y orden $\frac{1}{2}$ respecto al iniciador. Se comprobó además, que el método del ajuste exponencial es equivalente a aplicar el de Guggenheim cuando los valores de $h f(t)$, se han ajustado a una función exponencial.

ABSTRACT. The kinetic study of the radical polymerization of butyl cyanoacrylate was carried out by dilatometry. The values of reaction rate pseudoconstant (k') for the radical polymerization reaction of this monomer were obtained using a new method for processing experimental data, named exponential fit method. In this method, the $h f(t)$ values (h is equivalent to the liquid height in the capillary dilatometer) are fitted to an exponential function. This procedure allowed to determine the reaction rate constant without knowing the h_0 and h_{∞} values. The method was previously tested through the study of radical polymerization of methyl methacrylate. The determined values of rate reaction pseudoconstant (k') for methyl methacrylate were compared with those calculated from other well-known methods: integral and Guggenheim methods. An additional comparison for methyl methacrylate was carried out between the obtained values and those calculated from reported data. The order with regards to initiator concentration and k' value were determined by the radical polymerization of butyl cyanoacrylate using two different methods for processing the experimental measures in the case of k' value. The obtained results for butyl cyanoacrylate shows the normal

behavior of a radical polymerization reaction: the first order with regards to the monomer and the $\frac{1}{2}$ order with respect to initiator. The authors can conclude that exponential fit method is equivalent to the employment of the Guggenheim method fitting the $h f(t)$ values to an exponential function.

INTRODUCCION

Los cianoacrilatos de alquilo polimerizan tanto por vía aniónica como radicalica. Dentro de la polimerización aniónica se han propuesto dos mecanismos fundamentales, uno para aquellas reacciones iniciadas por especies básicas débiles, como el alcohol y el agua¹ y otra para las iniciadas por bases como las aminas. En este último caso se ha estudiado además el proceso de inhibición por los ácidos fuertes,² así como las reacciones de transferencia con los ácidos débiles.³

La polimerización radicalica de estos monómeros, sin embargo, ha quedado olvidada, y no se han encontrado estudios sobre ella. Esta aparente contradicción, se debe, fundamentalmente, a que ha sido la facilidad con que los cianoacrilatos polimerizan por vía aniónica la que ha motivado su explotación industrial como adhesivos. Desde hace ya algunos años, se introdujeron también en la medicina como adhesivos quirúrgicos, que sustituyen favora-

Correspondencia:

Dr. Ricardo Martínez Sánchez

Instituto de Materiales y Reactivos, Laboratorio de Polímeros, Universidad de la Habana, Calzada de Zapata y Calle G, El Vedado, Plaza de la Revolución, Ciudad de La Habana, Cuba.

blemente los tradicionales hilos de sutura.^{4,5} Estos usos se sustentan en su capacidad de unir una gran variedad de sustratos a la temperatura ambiente y sin la adición de catalizadores.¹

El objetivo central de este trabajo fue determinar el valor de la constante de velocidad de la reacción de polimerización radicalica del cianoacrilato de n-butilo (CAB), e investigar si esta sigue el comportamiento cinético más frecuente para este tipo de polimerización. Con el propósito de facilitar el tratamiento matemático de este estudio cinético, se ha propuesto una modificación del método integral, y se ha comprobado que se obtienen resultados confiables, tomando como referencia la polimerización del metacrilato de metilo (MM), monómero cuyo comportamiento cinético es conocido.

MATERIALES

Metacrilato de metilo (MM), BDH, fue purificado por extracción con disolución de NaOH 5 % y destilación al vacío.

Cianoacrilato de n-butilo (CAB), se sintetizó por la reacción de condensación entre el cianoacetato de n-butilo y el *p*-formaldehído, en presencia de una base (Esquema 1).

El producto formado es un polímero que se despolimeriza por calentamiento a presión reducida, en presencia de hidroquinona (HQ) (Esquema 2).^{6,7}

Con el objetivo de comprobar la ausencia de HQ en el CAB se em-

pleó un método de determinación espectrofotométrico.⁸ La estructura del producto fue verificada por RMN ¹H y RMN ¹³C.

Métodos

Dilatometría. Se empleó un dilatómetro con un capilar de 0,95 mm de radio y un bulbo de 9,63 mL de volumen. Las reacciones de polimerización radicalica del MM y del CAB, se realizaron a 50 °C, usando azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador.

Polimerización del MM. Las concentraciones iniciales de MM y AIBN fueron 2 mol/L y $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L respectivamente. Se realizaron tres réplicas del experimento, los tiempos de reacción empleados fueron de 6 h 32 min, 6 h 40 min y 5 h 26 min.

Polimerización del CAB. El dilatómetro fue endulzado con disolución de ácido acético de pH = 2 (32,5 %, v/v) y secado. Se realizaron cuatro experimentos empleando diferentes concentraciones iniciales de AIBN ($[I]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L, $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) y manteniendo constante la concentración inicial de monómero ($[M]_0 = 2$ mol/L). Los tiempos de reacción empleados fueron de 6 h 45 min aproximadamente. El paso de propagación correspondiente a esta polimerización radicalica se describe en el esquema 3.

Se obtuvo el policianoacrilato de n-butilo (PCAB), por polimerización aniónica, para posteriormente, determinar su densidad por el método del picnómetro.

RESULTADOS Y DISCUSION

Comprobación del funcionamiento del dilatómetro: estudio cinético de la polimerización radicalica del MM

Con el objetivo de comprobar el correcto funcionamiento del dilatómetro utilizado, se realizó un estudio cinético de la polimerización radicalica del MM, monómero cuyo comportamiento cinético es conocido.

La velocidad de la polimerización radicalica del MM obedece a la expresión:

$$V_p = k' [M]$$

donde:

$$k' = k_p (fk_d[I]/k_t)^{1/2}$$

El valor de k' se calculó a partir de los datos publicados.⁹ Los valores de k_p y k_t reportados a la temperatura de trabajo (50 °C), son de $1,5 \cdot 10^6$ L · mol⁻¹ · h⁻¹ y $9,1 \cdot 10^{10}$ L · mol⁻¹ · h⁻¹ respectivamente. Los valores de f y k_d no aparecen reportados para las condiciones de en que se realizó este trabajo. Se tomó para f el valor de 1 y para k_d , cuyos valores aparecen reportados a 50 °C para polimerizaciones en masa y en otros disolventes, se tomó el valor intermedio de $3,6 \cdot 10^{-3}$ h⁻¹. Empleando estos valores, se calculó el valor de $k' = 1,3 \cdot 10^{-2}$ h⁻¹.

Si se considera como t_{∞} el tiempo para el cual se alcanza un 99 % de conversión, se obtiene que $t_{\infty} = 347,6$ h. Este valor es extremadamente grande, por lo que solo se trabajó al inicio de la reacción.

El tratamiento matemático de la cinética de la polimerización del MM se realizó de acuerdo con los métodos:

1. integral (MI), que conduce a: $\ln [M] = -kt + \ln [M]_0$
2. de Guggenheim (MG).
3. del ajuste exponencial (MAE).

Teniendo en cuenta que en una polimerización radicalica

$$[M] = [M]_0 e^{-kt}$$

y que

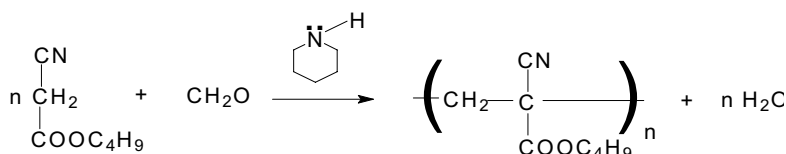
$$[M]/[M]_0 = (h - h_{\infty})/(h_0 - h_{\infty}) = e^{-kt}$$

donde:

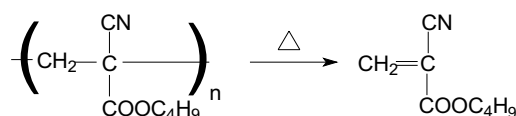
h altura del líquido en el capilar.

Puede escribirse que:

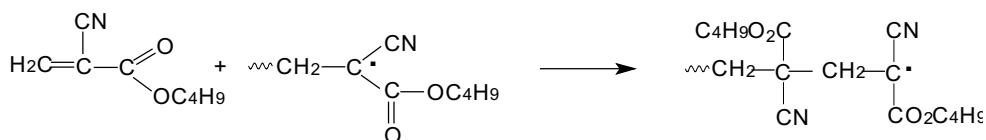
$$h = (h_0 - h_{\infty})e^{-kt} + h_{\infty}$$



Esquema 1.



Esquema 2.



Esquema 3.

El ajuste de $h f(t)$ permite calcular k .
 Aplicación del método integral
 Debe señalarse que el empleo de este método conduce a varios errores:

- A la temperatura ambiente (de 25 °C), el AIBN tiene una constante de descomposición de $5,44 \cdot 10^{-7} \text{s}^{-1}$, calculada a partir de datos reportados.⁹ esto implica un error en el tiempo que se toma como tiempo cero (t_0).
- La altura en el momento que comienza la reacción (h_0), no puede medirse directamente, se determina por extrapolación; por lo tanto, un error en el valor de t_0 , implica un error en el valor de h_0 .
- El valor de la altura infinito (h_∞), no se mide directamente, sino que se calcula a partir del valor de la densidad del polimetacrilato de metilo (PMM), reportada.⁹

No obstante las limitaciones descritas, se aplicó el MI, tomando como t_0 , el momento en que se coloca el dilatómetro en el baño de agua, cuya temperatura se mantuvo constante, a 50 °C. Se realizaron tres réplicas del experimento. El valor de h_0 en cada caso se obtuvo por extrapolación de los gráficos de $h f(t)$, a partir de los valores de altura en el tiempo, h_0 y h_∞ se obtuvieron los gráficos de $\ln [M] f(t)$ (Fig. 1).

Aplicación del método de Guggenheim

El método de Guggenheim tiene la ventaja de que permite trabajar sin conocer los valores de h_0 y h_∞ , pero solo es aplicable a reacciones de orden uno, como es el caso de la polimerización radicalica del MM (respecto a la concentración del monómero).

Para obtener los valores de la altura a valores de tiempo t y $t+\Delta t$ (h y h' respectivamente), se construye un gráfico de $h f(t)$. Posteriormente se grafica el $\ln (h - h')$ $f(t)$, que da una línea recta, de cuya pendiente se obtiene el valor de k' . Δt es un valor constante que debe ser de dos a tres veces mayor que el $t_{1/2}$ de la reacción.

Para la polimerización radicalica del MM, el valor de $t_{1/2}$ puede calcularse a partir del valor de $k' = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{h}^{-1}$ (obtenido a partir de los valores publicados), y $[I]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{mol/L}$. Así se obtiene que $t_{1/2} = 52,1 \text{h}$, este valor de tiempo es excesivamente grande, si se considera que este método plantea que para obtener resultados exactos es necesario que el valor de Δt escogido sea el doble o el triple del tiempo de semireacción ($t_{1/2}$).¹⁰

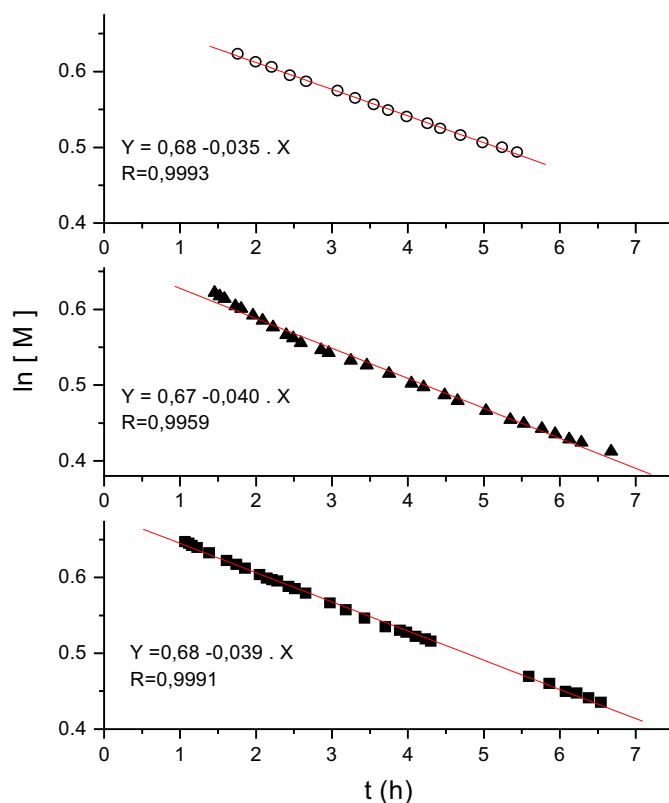


Fig. 1. Gráficos de $\ln[M] f(t)$ correspondientes a la polimerización radicalica del MM.

La reacción de polimerización del MM se siguió para intervalos de tiempo de 6 h 32 min, 6 h 40 min y 5 h 26 min, alcanzándose porcentajes de polimerización de 23, 24 y 18 % respectivamente.

Trabajar al inicio de la reacción, implicaría aplicar el MG en contra de lo que se plantea, sin embargo, es lógico pensar que la importancia de trabajar con valores de Δt del doble o el triple de $t_{1/2}$, está dada por el hecho de que el gráfico de $\ln(\lambda - \lambda') f(t)$ no es lineal, para reacciones de orden distinto de uno. No obstante, para valores de Δt pequeños el comportamiento es lineal, y por lo tanto, no se puede apreciar la diferencia entre una reacción de primer orden y otra de orden distinto de uno. Para el MM la reacción de polimerización radicalica es de orden uno respecto al monómero y aun trabajando a porcentajes de conversión bajos debe esperarse que el MG dé resultados aceptables.

Para comprobar esta hipótesis, se tomó la ecuación integrada correspondiente a la polimerización del MM, y se obtuvieron valores de $[M]$ en el tiempo. Conociendo las densidades del monómero y del polímero, las características del dilatómetro, la $[M]_0$ y empleando los valores de $[M]$ determinados, se calcularon los valores correspondien-

tes a h , en cada caso. Con estos valores, se aplicó el MG para diferentes intervalos de tiempo (entre 3 y 165 h). Como era de esperar, no se obtuvieron desviaciones de la linealidad, y los valores para k coincidieron en todos los casos.

Si se aplica el mismo procedimiento para una reacción de orden dos, se puede comprobar que se observan desviaciones de la linealidad, que son mayores a medida que se toman valores mayores de Δt (aumentando entre 3 y 114 h). Los valores de k difieren del valor de partida y entre sí (disminuyendo a medida que se aumenta el valor de Δt).

Puede concluirse que es posible emplear el MG para la reacción de polimerización del MM (de orden uno) empleando valores de Δt menores que $t_{1/2}$ sin que esto implique incurrir en grandes errores.

Aplicación del método del ajuste exponencial

Este método tiene la ventaja de poder emplearse sin conocer el valor de h_∞ , eliminando así, el error que se comete al hacer la consideración de que la densidad del PMM tiene un valor dado y no oscila dentro de un intervalo de valores, como realmente sucede. En este caso, se obtuvieron los gráficos de $h f(t)$, y se ajustaron directamente a funciones exponenciales (Fig. 2). Los va-

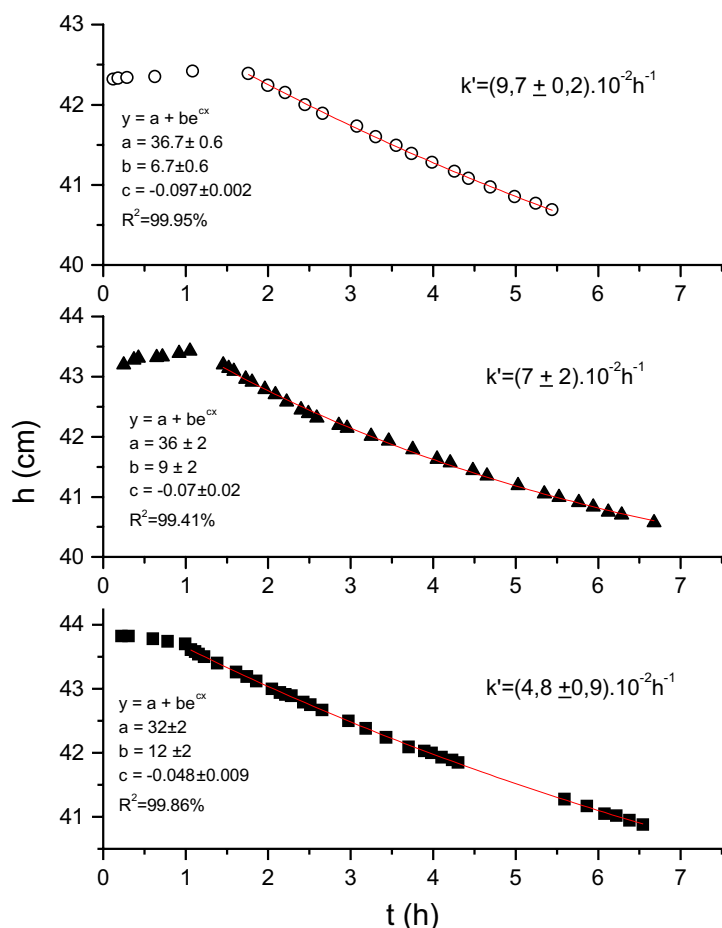


Fig. 2. Gráficos de $h f(t)$ correspondientes a la polimerización radicalica del MM, los puntos experimentales se ajustaron a funciones exponenciales.

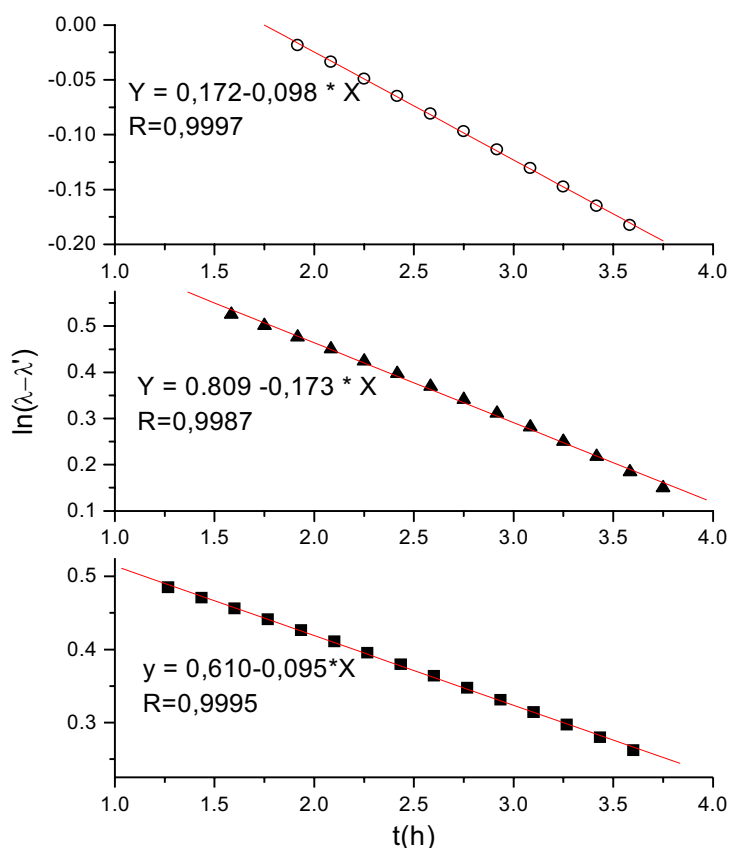


Fig. 3. Gráficos correspondientes al MG para el MM, donde los valores de h y h' se obtuvieron por evaluación en la curva de $h f(t)$ ajustada a una función polinómica.

lores de k' se obtuvieron directamente del ajuste.

Si el ajuste de los gráficos de $h f(t)$ se hiciera empleando una función polinómica sería imprescindible aplicar el MG para poder determinar el valor de k' sin conocer los valores de h_0 y h_∞ . Si es posible ajustar los gráficos de $h f(t)$ a funciones exponenciales, esto equivaldría a trabajar directamente con la ecuación integrada de la velocidad de la reacción, como se hizo anteriormente, y no es necesario aplicar el MG, ya que este es equivalente a obtener el valor de k' directamente del ajuste a la función exponencial, según se muestra a continuación:

Según se ha señalado anteriormente:

$$h = (h_0 - h_\infty)e^{-kt} + h_\infty \quad (\text{Ec. I})$$

y para un tiempo igual a $t + \Delta t$, cuando la propiedad física toma un valor h' :

$$h' = (h_0 - h_\infty)e^{-k(t + \Delta t)} + h_\infty \quad (\text{Ec. II})$$

Si $A = h_\infty$ y $B = h_0 - h_\infty$, la Ec. I quedará:

$$h = Be^{-kt} + A, \quad (\text{Ec. III})$$

y la Ec. III:

$$h' = Be^{-k(t + \Delta t)} + A, \quad (\text{Ec. IV})$$

sustrayendo Ec. IV de Ec. III:

$$h - h' = Be^{-kt} - Be^{-k(t + \Delta t)}$$

$$\ln(h - h') = \ln(Be^{-kt} - Be^{-k(t + \Delta t)})$$

$$\ln(h - h') = -kt + \ln B + \ln(1 - e^{-k\Delta t})$$

si $\ln B + \ln(1 - e^{-k\Delta t}) = \text{cte.}$, entonces:

$$\ln(h - h') = -kt + \text{cte.} \quad (\text{Ec.V})$$

De todo lo anterior, se concluye que son equivalentes los valores de k' calculados a partir del ajuste exponencial del gráfico de $h f(t)$ y de la aplicación del MG a los valores de h y h' obtenidos por evaluación en la ecuación de la exponencial para t y $t + \Delta t$. En cambio, si se ajustan los gráficos de $h f(t)$ a funciones polinómicas, la determinación de los valores de k' requiere la aplicación del MG, ya que los valores de h y h' se calculan a partir de las ecuaciones de los polinomios para valores de t y $t + \Delta t$. De esta forma, se obtienen los gráficos correspondientes al MG (Fig. 3).

Estudio cinético de la polimerización radicalica del CAB

Después de comprobar que el método dilatométrico era aplicable en las condiciones experimentales en que realizamos el estudio, se siguió la cinética de la polimerización

radicática del CAB. El tratamiento matemático de los resultados de realizó por dos métodos diferentes: el MI y el MAE.

Aplicación del MI

Se obtuvieron los gráficos de h $f(t)$, para los cuatro experimentos, y se ajustaron a funciones polinómicas de orden dos (Fig. 4), para calcular el valor de h_{∞} , se determinó la densidad del PCAB, el valor obtenido fue de $1,13 \text{ g/cm}^3$. El valor de h_0 en cada caso, se obtuvo por extrapolación de los gráficos de h $f(t)$. A partir de los valores de h en el tiempo se obtuvo el gráfico correspondiente a $\ln[M] f(t)$ (Fig. 5). De las pendientes de las rectas se calcularon los valores de k' .

Aplicación del MAE

Se obtuvieron los gráficos de h $f(t)$ para los cuatro experimentos y se ajustaron a funciones exponenciales (Fig. 6). Los valores de k' se obtuvieron directamente del ajuste.

Determinación de la constante de velocidad y del orden respecto a la concentración de iniciador

Para determinar el orden respecto a la concentración de iniciador, se fijó la concentración de monómero en 2 mol/L , como se planteó anteriormente y se tomaron cuatro concentraciones diferentes de AIBN. Se determinó k' , en cada caso, por el MI y el MAE. Los gráficos de $k' f([I]_0^{1/2})$ (Figuras 7 y 8), se ajustan a líneas rectas, lo que demuestra que la reacción de polimerización es de orden $1/2$ respecto a la concentración de iniciador. De la pendiente, se obtiene el valor de la constante de velocidad (k) a 50°C . Los valores de k obtenidos fueron de: $4,4 \cdot 10^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ y $6,9 \cdot 10^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, para el MI y el MAE, respectivamente.

El hecho de que el orden respecto a la concentración de AIBN sea $1/2$ indica que en el mecanismo de la reacción de polimerización del CAB no debe esperarse ningún comportamiento anómalo.

Comparación de los métodos empleados para el procesamiento de los datos experimentales de h $f(t)$.

La Tabla 1 muestra los valores obtenidos para k' , para el MM y el CAB, empleando diferentes métodos para el procesamiento de los datos experimentales.

Para ambos monómeros los valores de k' obtenidos son mayores cuando se determinan empleando el MAE que cuando se usa el MI, pero en todos los casos la diferencia es de menos de un orden.

En el caso del MM los valores obtenidos experimentalmente son

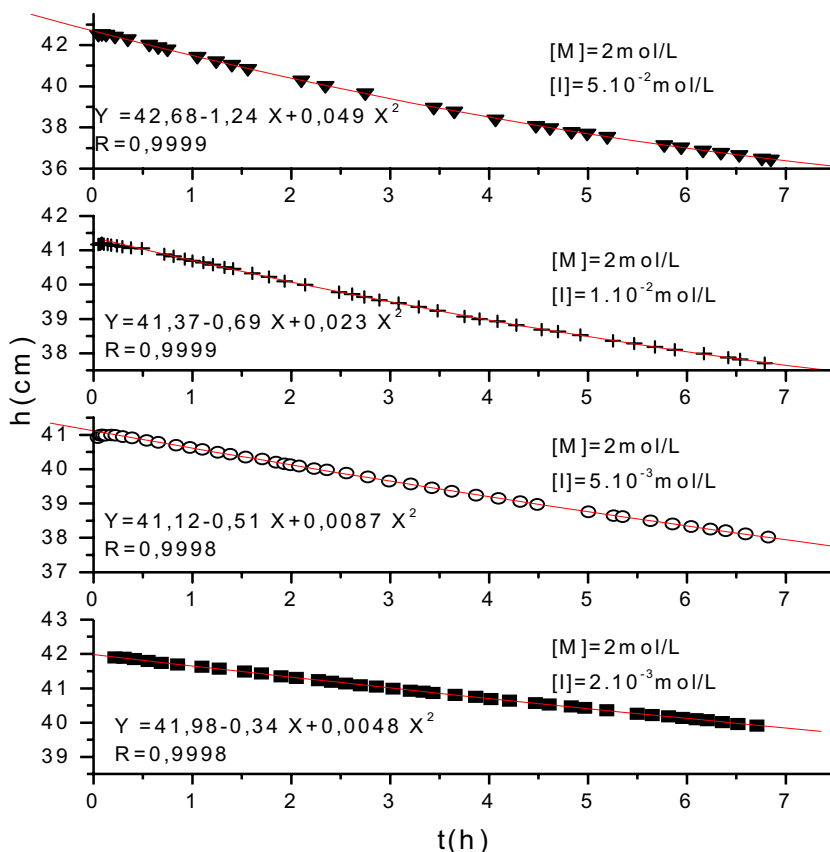


Fig. 4. Gráficos de h $f(t)$ correspondientes a la polimerización radicalica del CAB, los puntos experimentales se ajustaron a polinomios de orden dos.

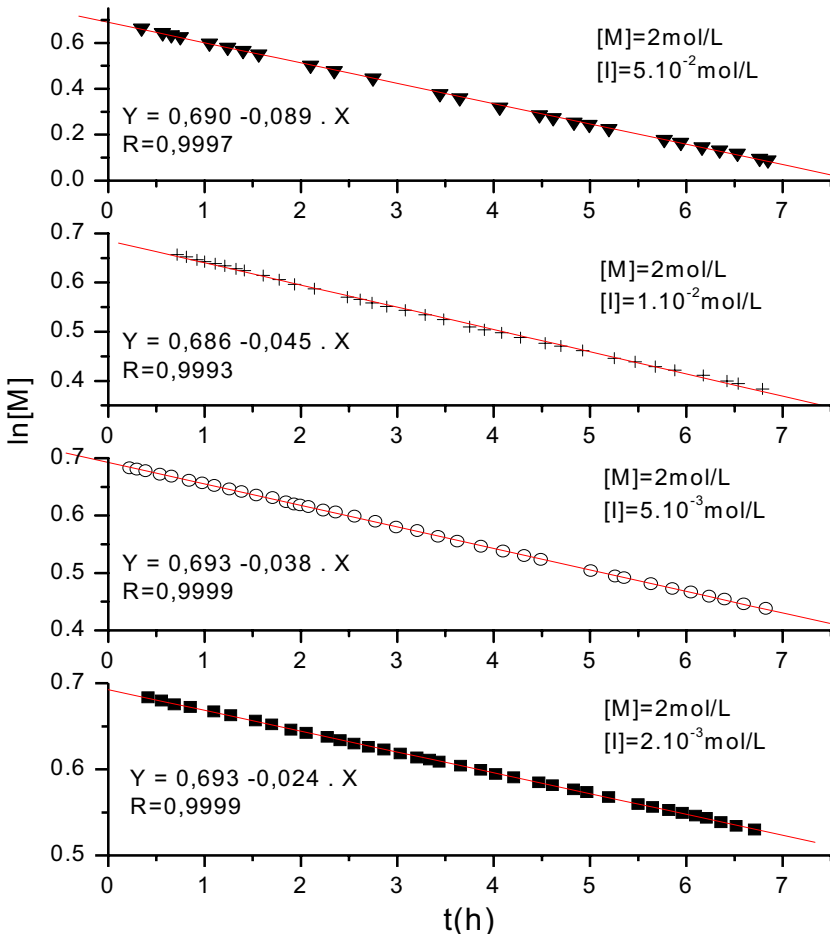
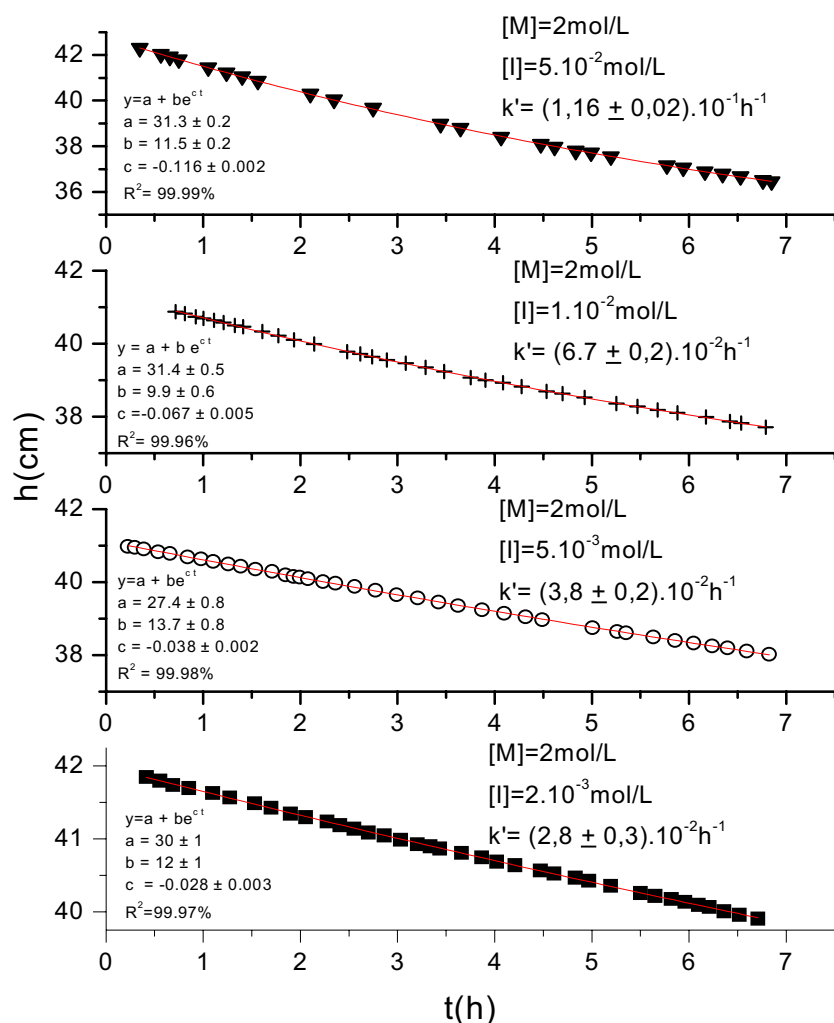


Fig. 5. Gráficos de $\ln[M] f(t)$ correspondientes a la polimerización radicalica del CAB.

Tabla 1. Valores de k' obtenidos empleando diferentes métodos para el procesamiento de los datos experimentales.

Monómero	Concentración (mol/L)		k' (h^{-1})			
	$[I]_0$	$[M]_0$	MI	MAE	MG (ajustando los valores de h $f(t)$ a un polinomio)	Calculado a partir de los valores reportados
MM	$2 \cdot 10^{-3}$	2	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
			$4,0 \cdot 10^{-2}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	
CAB	$2 \cdot 10^{-3}$	2	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-2}$	$9,8 \cdot 10^{-2}$	
			$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$		
			$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$		
			$4,5 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$		
	$5 \cdot 10^{-3}$		$8,9 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-1}$		
	$1 \cdot 10^{-2}$					
	$5 \cdot 10^{-2}$					


 Fig. 6. Gráficos de h $f(t)$, para la polimerización radicalica del CAB, empleando cuatro concentraciones diferentes de iniciador y fijando la concentración de monómero.

mayores en todos los casos que el valor de k' calculado a partir de los datos reportados; no obstante, el valor calculado presenta errores, ya que los valores de las constantes de velocidad de las distintas reacciones empleados para realizar los cálculos fueron obtenidos por diferentes autores y determinados por lo

tanto, en diferentes condiciones. El valor así calculado puede dar una medida del orden en que se encuentra k' , pero no será, de ningún modo, un valor exacto.

El valor de k' obtenido por el MAE estará sujeto al error derivado de trabajar a conversiones bajas, ya que se alcanza entre el 18,1 y 24,5 %

de polimerización en 5 h 26 min y 6 h 40 min respectivamente. Sin embargo, los valores obtenidos por este método, aunque algo mayores (entre 1,3 y 2,5 veces), se encuentran bastante próximos a los alcanzados empleando el MI; es decir, la diferencia es de mucho menos de un orden. En caso de que no se cuente con las densidades del polímero y el monómero a la temperatura de trabajo, el MAE, puede considerarse como una buena alternativa al MI.

En cuanto a los valores de k' obtenidos empleando el MG, estos son mayores que los obtenidos empleando cualquiera de los otros dos métodos, y debe esperarse que sean menos exactos; ya que están sometidos al error derivado del ajuste de los puntos experimentales de h $f(t)$ a una función polinómica de orden dos en lugar de a una función exponencial, además del error provocado por trabajar a conversiones relativamente bajas.

Los valores de las k' del CAB determinados mediante el MAE estarán sujetos, al igual que para el MM, al error introducido por las mediciones a conversiones bajas (se alcanza entre el 15,7 y 47,2 % de conversión en aproximadamente 6 h 45 min). Estos valores de k' tienen una diferencia máxima de 1,5 veces con relación a las k' determinadas por el MI. En el caso del CAB, pudiera ser más exacto emplear el MAE, que estimar la densidad del monómero a 30 °C, a partir de su valor a 20 °C, para emplear el MI, como de hecho se hace en este caso.

CONCLUSIONES

Para seguir el comportamiento cinético de una polimerización radicalica es posible emplear una variante del método integral, ajus-

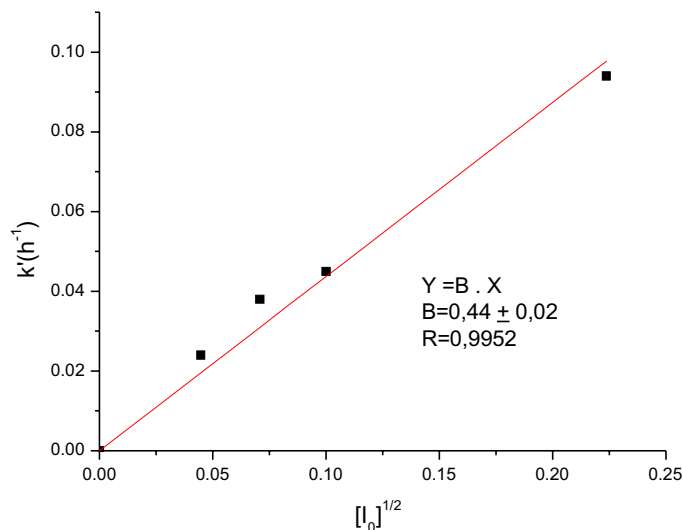


Fig. 7. Gráfico de $k'(h^{-1}) f(\log[I_0]^{1/2})$, correspondiente a la reacción de polimerización radicalica del CAB a 50 °C, empleando los valores de k' obtenidos a partir del M I.

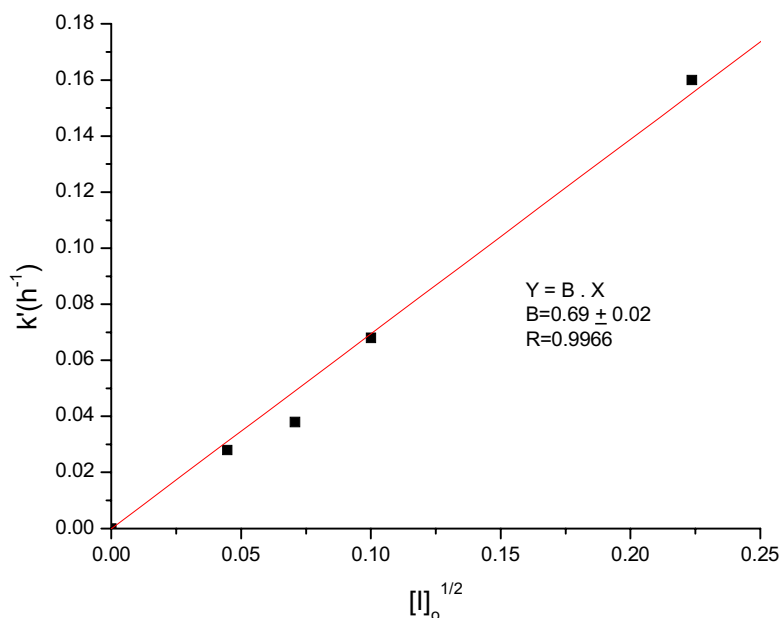


Fig. 8. Gráfico de $k'(h^{-1}) f(\log[I_0]^{1/2})$, correspondiente a la reacción de polimerización radicalica del CAB a 50 °C, empleando los valores de k' obtenidos a partir del MAE.

tando directamente los valores de $h f(t)$ a una función exponencial. Esto permite determinar la constante de velocidad y el orden respecto a la concentración de iniciador, sin conocer los valores de h_0 y h_{∞} , y es aplicable a la reacción de polimerización radicalica del CAB. El método del ajuste exponencial, es equivalente a aplicar el método de Guggenheim si los valores de $h f(t)$ utilizados se han ajustado previamente a una función exponencial.

El estudio cinético de la polimerización radicalica del CAB no muestra anomalías, al obtenerse orden uno respecto al monómero y orden 0,5 respecto al iniciador.

BIBLIOGRAFIA

1. Coover H.W., McIntire J.M. Acrylic and methacrylic ester polymers, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Ed. John Wiley and Sons, Vol. 1, 299-305, 1989.
2. Pepper D.C., Ryan B. Makromol. Chem., 184, 383-394, 1983.
3. Pepper D.C. Makromol. Chem., 188, 527-536, 1987.
4. Toriumi D.M., O'Grady K. Otolaryngologic Clinics of North America, 27, 203-209, 1994.
5. Leuschner J., Giebel G., Laubert A., Guenay H., Rimpler M. Clinical Materials, 5, 279-283, 1990.
6. Tseng Y. Ch., Hyon S. H., Ikada Y. Biomaterials., 11, 73-79, 1990.
7. Leonard F., Kulkarni R.K., Brandes G., Nelson J., Cameron J.J. J. of Appl. Polim. Sci., 10, 259-272, 1966.
8. Reguera L., Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, Universidad de la Habana, 2002.
9. Brandrup J., Immergu E.H. Polymer Handbook. John Willey and Sons. New York, V/78; II/2; III/7, 1989.
10. Frost A.A., Pearson, R.G. Kinetics and Mechanism. Instituto del Libro, La Habana, 49-50, 1968.



ACTIVIDADES CIENTIFICAS
MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR DE CUBA

4. CONFERENCIA INTERNACIONAL MEDIO AMBIENTE SIGLO XXI

Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, del 8 al 11 de noviembre de 2005.

Temáticas

- Energía, recursos y medio ambiente.
- Desarrollo sostenible y tecnologías limpias.
- La educación ambiental y la comunicación.
- La gestión ambiental y la biodiversidad.

Comité Organizador: Dra Guiselda Fernández Levi

Tel.: (5342) 281630; Fax: (5342) 281608

email: gfernand@fim.uclv.edu.cu sitio web: <http://www.uclv.edu.cu>